

**Konfigurationswechselwirkung  
und Spinoroptimierung in der  
zweikomponentigen relativistischen  
Quantentheorie  
von Vielteilchensystemen**

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

TIMO FLEIG

Bonn 1998



Angefertigt mit Genehmigung der  
Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn

1. Gutachterin: Frau PD Dr. C.M. Marian
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. B.A. Heß

Mündliche Prüfungen: 09.06.1998 Theoretische Physik  
15.06.1998 Theoretische Chemie



**Unser Erstaunen.** — *Es liegt ein tiefes und gründliches Glück darin, dass die Wissenschaft Dinge ermittelt, die Stand halten und die immer wieder den Grund zu neuen Ermittlungen abgeben: — es könnte ja anders sein! Ja, wir sind so sehr von all der Unsicherheit und Phantasterei unserer Urtheile und von dem ewigen Wandel aller menschlichen Gesetze und Begriffe überzeugt, dass es uns eigentlich ein Erstaunen macht, wie sehr die Ergebnisse der Wissenschaft Stand halten! Früher wusste man Nichts von dieser Wandelbarkeit alles Menschlichen, die Sitte der Sittlichkeit hielt den Glauben aufrecht, dass das ganze innere Leben des Menschen mit ewigen Klammern an die eherne Nothwendigkeit geheftet sei: vielleicht empfand man damals eine ähnliche Wollust des Erstaunens, wenn man sich Märchen und Feengeschichten erzählen liess. Das Wunderbare that jenen Menschen so wohl, die der Regel und der Ewigkeit mitunter wohl müde werden mochten. Einmal den Boden verlieren! Schweben! Irren! Toll sein! — das gehörte zum Paradies und zur Schwelgerei früherer Zeiten: während unsere Glückseligkeit der des Schiffbrüchigen gleicht, der an's Land gestiegen ist und mit beiden Füßen sich auf die alte feste Erde stellt — staunend, dass sie nicht schwankt [1].*

*Friedrich Nietzsche*



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I Theorie</b>	<b>3</b>
<b>1 Physikalische Betrachtung</b>	<b>5</b>
1.1 Grundkräfte . . . . .	6
1.2 Allgemeine Näherungen . . . . .	7
1.2.1 Kerne . . . . .	7
1.2.2 Kernbewegung . . . . .	9
<b>2 Relativistische Behandlung von Vielteilchensystemen</b>	<b>11</b>
2.1 Einteilchenproblem . . . . .	11
2.1.1 Vierkomponentige Methoden . . . . .	11
2.1.2 Reduktion auf zwei Komponenten . . . . .	14
2.2 Vielteilchenproblem . . . . .	17
2.2.1 Elektron–Elektron–Wechselwirkung . . . . .	17
2.2.2 Vielteilchenhamiltonoperatoren . . . . .	18
<b>3 CI und MCSCF in zwei Komponenten</b>	<b>23</b>
3.1 Übersicht . . . . .	23
3.1.1 Indizes . . . . .	24
3.2 Die MCSCF–Methode . . . . .	24
3.2.1 Allgemeines . . . . .	24
3.2.2 Die MCSCF–Gleichungen . . . . .	25
3.2.3 Lösung des MCSCF–Gleichungssystems . . . . .	27
3.2.4 CASSCF–Verfahren . . . . .	28
3.3 Zeitumkehr und die Kramersbasis . . . . .	29
3.3.1 Grundlegendes . . . . .	29
3.3.2 Folgerungen. Das Kramers–Theorem . . . . .	30
3.3.3 Kramersbasis von Spinoren . . . . .	33
3.4 Operatoren in der Kramersbasis . . . . .	33
3.5 Parameterisierung mit Bewegungsumkehrsymmetrie . . . . .	36
3.6 Gruppentheorie . . . . .	38
3.7 Die Mean–Field–Näherung . . . . .	42

3.7.1	Methode . . . . .	42
3.7.2	Integralberechnung . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Formalismus</b>	<b>45</b>
4.1	Zweikomponentiges CI . . . . .	45
4.1.1	Der Hamiltonoperator in der Kramersbasis . . . . .	47
4.2	Die Spinortransformation . . . . .	49
4.2.1	Kommutatoren . . . . .	49
4.2.2	Dichtematrizen . . . . .	51
4.2.3	Der Spinorgradient . . . . .	54
4.2.4	Die Spinorhessematrix . . . . .	58
4.2.5	Näherungen . . . . .	66
<b>II</b>	<b>Programmentwicklung</b>	<b>69</b>
<b>5</b>	<b>Integraltransformation</b>	<b>71</b>
5.1	Einelektronenintegrale: spinabhängig und spinfrei . . . . .	71
5.2	Zweielektronenintegrale: spinfrei . . . . .	73
5.2.1	Integralsymmetrien . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Relativistisches Doppelgruppen–CI–Programm</b>	<b>77</b>
6.0.2	GAS–CI . . . . .	78
6.0.3	GAS–Spinoren und die Konsequenzen . . . . .	78
6.1	Herleitung des TJ–Operators . . . . .	79
6.2	Diagonale der Hamiltonmatrix . . . . .	80
6.3	Direktes CI . . . . .	81
6.3.1	Theorie des Verfahrens . . . . .	81
6.3.2	Berechnung des Sigma–Vektors . . . . .	82
6.4	Technische Einzelheiten . . . . .	86
6.4.1	Input für LUCIAREL . . . . .	86
6.4.2	Ablauf des Sigmavektor–Updates . . . . .	87
6.4.3	Berechnung der Einteilchendichtematrix . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Die Spinortransformation</b>	<b>91</b>
<b>III</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>93</b>
<b>8</b>	<b>Einelektronensysteme</b>	<b>95</b>
8.1	$H_2^+$ –Molekulation . . . . .	95
8.1.1	Resultate . . . . .	96
<b>9</b>	<b>Mehrelektronensysteme</b>	<b>101</b>
9.1	$H_2$ –Molekül . . . . .	101



<b>Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
<b>Danksagung</b>	<b>115</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>117</b>



# Einleitung

Die Verallgemeinerung und Zusammenführung theoretischer Konzepte und Methoden, sowohl inhaltlich als auch formal, stellt eine Herausforderung in allen Bereichen der Naturwissenschaften dar, in denen theoretische Entwicklungsarbeiten angestrengt werden. Es gibt gute Gründe, dies auch auf dem Gebiet der relativistischen Behandlung quantentheoretischer Vielteilchensysteme weiterzuführen, zumal sich dort in einer Vielzahl von Studien gezeigt hat, daß die Berücksichtigung relativistischer Effekte in elektronischen Strukturrechnungen sehr häufig unerlässlich ist [2, 3, 4]. Einerseits führt der Einbezug der speziellen Relativitätstheorie auf direktem Wege zu teilweise erheblichen kinematischen Korrekturen in den Energieerwartungswerten, andererseits indirekt durch Ansatz spinabhängiger Hamiltonoperatoren und mehrkomponentiger Wellenfunktionen zu nicht zu vernachlässigenden Spin–Bahn–Effekten. Desweiteren sind aus der Praxis der relativistischen Molekülberechnungen etliche Systeme oder gar Systemgruppen bekannt, deren Eigenschaften sich unter Verwendung der bisher üblichen Verfahren teils nur mit großem Aufwand, teils überhaupt nicht befriedigend berechnen lassen; somit sind auch zuverlässige Voraussagen — der eigentliche Zweck jeder theoretischen Arbeit — für unbekannte Eigenschaften solcherlei Systeme mit derartigen Methoden unmöglich. Neben dem grundsätzlichen Bestreben, Methoden zu verallgemeinern und damit ihren Anwendungsbereich entscheidend zu vergrößern, spielen die angesprochenen konkreten Problemstellungen eine nicht unwesentliche Rolle, eine solche Arbeit zu motivieren. Das Dipolmoment im Grundzustand des Bleioxidmoleküls, um nur ein Beispiel zu nennen, ist wiederholt mittels verschiedener spinfreier wie auch spinabhängiger Ansätze berechnet worden [5, 6, 7], und die Resultate sind widersprüchlich. So führt der Einbezug der elektronischen Spin–Bahn–Wechselwirkung zu einer Verschlechterung des theoretischen Dipolmomentes verglichen mit dem experimentellen Wert. Die Ergebnisse an diesem und anderen Systemen legen es nahe, daß Elektronenkorrelation und spinabhängige Einflüsse auf die Wellenfunktion in ausgewogener Weise und auf gleichem technischem Niveau berücksichtigt werden müssen.

Eine konzeptionell allgemeine Methode zur Berechnung der Elektronenkorrelation insbesondere in Molekülen, aber auch Atomen, ist das Multiconfiguration–Self–Consistent–Field (MCSCF)–Verfahren (Übersicht in [8] und [9]), das zunächst als Erweiterung des Hartree–Fock–SCF–Verfahrens konzipiert wurde [10]. Das moderne MCSCF beruht hingegen auf der Minimierung des elektronischen Energiefunktionals im Konfigurations– und Orbital– bzw. Spinorraum. Die Optimierung eines Parametersatzes im Fockraum allein ist schon ein wenig älter [11, 12, 13], und es gibt bereits seit den frühen fünfziger Jahren rechnergestützte Verfahren [14]. Neuere Implementierungen dieser Konfigurati-

onswechselwirkungsverfahren (CI), die auch den Elektronenspin und dessen Kopplung an den elektronischen Bahndrehimpuls berücksichtigen, sind in relativistisch zwei- wie auch vierkomponentiger Form verfügbar (z.B. [15, 16, 17, 18]). Die Variation im Spinorraum ist jedoch bisher nicht durchführbar gewesen.

Ein richtungsweisender Ansatz diesbezüglich wurde im Jahre 1995 von Jensen et al. präsentiert [19], der aber ein gewisses Maß an Abstraktheit und bzgl. der Spinoroptimierung noch keine programmierbaren Formeln beinhaltet. In der vorliegenden Arbeit werden sowohl die theoretische Konzeption und der volle Formalismus der Spinoroptimierung im Rahmen einer relativistisch zweikomponentigen Theorie, wie auch Aspekte der Implementierung und Programmierung vorgestellt. Diese Arbeiten sind bereits zum Teil in einer Veröffentlichung zu finden [20]. Es wird weiterhin ein neues direktes spinabhängiges CI-Programm vorgestellt, das aufgrund der hohen Effizienz seiner Algorithmen die Möglichkeit eröffnet, auf spinabhängigem Niveau Eigenschaften von mehratomigen Molekülen, insbesondere solchen mit schweren Atomen und mehr als 100 Elektronen zu berechnen. Die spingemittelten Programmcodes, auf denen dieses neue System beruht, haben sich bereits imstande gezeigt, CI-Matrixeigenwertprobleme von Dimensionen über einer Milliarde zu behandeln [21]. Das neue Programm bietet darüberhinaus eine alternative Option zur Erfassung der Relaxation der molekularen Spinoren mit Hilfe des Generalized-Active-Space (GAS)-Konzeptes, das prinzipiell die MCSCF-Optimierung voll ersetzen kann, dabei aber mit höherem technischem Aufwand verbunden ist. Die ersten Anwendungen des GAS-CI an Testsystemen sind vielversprechend und lassen hoffen, daß bereits hiermit einige größere, sprich schwerere, Moleküle erfolgreich behandelt werden können.

**Teil I**  
**Theorie**



# Kapitel 1

## Physikalische Betrachtung

*... Demgemäß soll dann sogar das Licht das mechanische Vibrieren oder gar Undulieren eines imaginären und zu diesem Zweck postulierten Äthers sein, welcher, wenn angelangt, auf der Retina trommelt, wo dann z.B. 483 Billionen Trommelschläge in der Sekunde Rot und 727 Billionen Violett geben usw.: die Farbblinden wären dann wohl solche, welche die Trommelschläge nicht zählen können: nicht wahr? Dergleichen krasse, mechanische, Demokritische, plumpe und wahrhaft knollige Theorien sind ganz der Leute würdig, die fünfzig Jahre nach dem Erscheinen der Goetheschen Farbenlehre noch an Newtons homogene Lichter glauben und sich nicht schämen, es zu sagen [22].*

*Arthur Schopenhauer*

Das theoretische Fundament dieser Arbeit ist in den beiden grundlegendsten physikalischen Theoriegebäuden zu finden, der Quantentheorie und der Relativitätstheorie. Unter Beschränkung auf Euklidische Geometrie ist deren Vereinigung gelungen, und man nennt dieses Konstrukt heutzutage relativistische Quantenmechanik. Der Einbezug der Gravitation und der damit verbundene Übergang zur Riemannschen Geometrie gekrümmter Räume ist die vielleicht größte Herausforderung der modernen theoretischen Physik [23, 24]. Quantenmechanik und Relativitätstheorie werden in einer Vielzahl von Lehrbüchern behandelt, z.B. [25, 26, 27, 28], und sollen daher hier nicht weiter dargelegt werden.

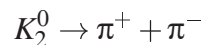
Diese Arbeit bedient sich der Grundlagen der relativistischen Quantenmechanik, die im folgenden Kapitel bis zu einer gewissen Tiefe, die zum Verständnis der folgenden Abschnitte erforderlich ist, besprochen werden sollen. In diesem Kapitel werden einige prinzipielle Überlegungen angestellt, die eine Abgrenzung der Arbeit aus theoretischer Sicht ermöglichen und den Anwendungsbereich der vorgestellten Formalismen und Methoden verdeutlichen sollen. Es mag überflüssig sein, in einer Arbeit aus dem Gebiet der Quantenchemie auf physikalische Grundkräfte einzugehen. Der Vollständigkeit und einiger subtiler Aspekte halber, die bei der theoretischen Konstruktion eine Rolle spielen, soll jedoch auf diese Diskussion hier dennoch nicht verzichtet werden.

## 1.1 Grundkräfte

Die offensichtlichste Einschränkung, die nahezu der gesamten Quantenchemie auferlegt werden muß, besteht in der Vernachlässigung dreier der vier Grundwechselwirkungen der Natur. Einige kurze Überlegungen belegen, daß dieses allgemeine Vorgehen in der „Welt“ der Moleküle so schlecht nicht ist:

### 1. schwache Wechselwirkung

Die extrem kurzreichweitige ( $\approx 10^{-18}m$ ) schwache Kraft wirkt zwar (wie die Gravitation auch) auf alle Teilchen, jedoch läßt sie sich meist nur dann experimentell untersuchen, wenn gleichzeitig keine starke oder elektromagnetische Wechselwirkung — die in der Molekülphysik dominierende Wechselwirkung — auftritt [29]. Ein auch theoretisch interessanter Punkt in diesem Zusammenhang ist das Problem der  $CP$ -Verletzung ( $C$ : charge,  $P$ : parity) bei manchen dieser Prozesse, die die schwache Kraft involvieren, z.B. dem Zerfall des neutralen  $K_2^0$ -Mesons in zwei geladene  $\pi$ -Mesonen [30]:



(„2“ bezeichnet die negative Linearkombination der Teilchen- und Antiteilchen-Wellenfunktion für  $K^0$ .)<sup>1</sup> Hierauf soll im dritten Kapitel bei der Diskussion der Bewegungsumkehr etwas näher eingegangen werden. Matrixelemente von  $P$ - und  $CP$ -verletzenden Wechselwirkungen sind in der Vergangenheit in atomaren und molekularen Systemen untersucht worden [31, 32]. Allerdings werden für  $P$ -Verletzungen nichtsinguläre Kernladungsverteilungen und für  $CP$ -Verletzungen ein Dipolmoment des Elektrons angesetzt. Die Auswirkungen sind verhältnismäßig klein und werden in der weitaus überwiegenden Zahl quantenchemischer Berechnungen — wie auch in dieser Arbeit — nicht in Betracht gezogen.

### 2. starke Wechselwirkung

Sie ist zwar die stärkste der vier Wechselwirkungen aber ebenso wie die schwache Wechselwirkung sehr kurzreichweitig ( $\approx 10^{-15}m$ ) und wirkt außerdem nur auf Hadronen bzw. deren konstituierende Quarks. In der Quantenchemie wird nicht nur hiervon völlig abgesehen, was absolut gerechtfertigt ist, sondern zumeist auch den Atomkernen — wie auch den Elektronen — keine räumliche Ausdehnung zuge-dacht, d.h. sie werden als Punktladungen betrachtet. Zu diesem Thema finden sich weiter unter einige Anmerkungen.

### 3. Gravitation

Eine kleine Rechnung illustriert die Verhältnisse: Berechnet man den Quotienten der Gravitationskraft und der elektrostatischen Kraft zwischen einem Kern des längstlebigen Eka-Iridiumisotops und einem Elektron, was den Abstand zwischen den Teilchen unwichtig werden läßt, so ergibt sich aus

---

<sup>1</sup> $K_2^0$  hat unter  $CP$ -Operation die Quantenzahl  $-1$ , das System der beiden  $\pi$ -Mesonen jedoch  $+1$ .



$$F_{el.} \cdot r_{Ke}^2 \approx -1.583 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{m}$$

$$F_G \cdot r_{Ke}^2 \approx -2.706 \cdot 10^{-54} \text{ J} \cdot \text{m}$$

ein Kräfteverhältnis von etwa 47 Zehnerpotenzen! Dies übertrifft die bestmögliche Rechnergenauigkeit um ca. 30 Zehnerpotenzen. Die Gravitationskraft in atomaren oder molekularen Systemen ist so gering, daß sie schon allein im numerischen Rauschen jeder Computerrechnung tief untergehen würde.

#### 4. elektromagnetische Wechselwirkung

Sie stellt die zentrale physikalische Kraft sämtlicher Arbeiten auf dem Gebiet der Molekülberechnungen dar. Klassische elektromagnetische Phänomene werden durch die Maxwellgleichungen

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi\rho \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c^2} \left[ 4\pi\vec{j} + \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right] \quad (1.4)$$

beschrieben, in denen  $\vec{E}$  für das elektrische Feld,  $\vec{B}$  für das Magnetfeld,  $\rho$  für die Ladungsdichte und  $\vec{j}$  für die Stromdichte stehen. Die Maxwellgleichungen sind invariant unter Lorentztransformationen und genügen damit der speziellen Relativitätstheorie. Sie bilden auch die Grundlage für die Quantenelektrodynamik (QED), die wiederum gemeinsam mit einigen anderen Teiltheorien ihr formales Fundament in der Quantenfeldtheorie (QFT) findet. Hier beginnen auch die einleitenden Überlegungen des zweiten Kapitels.

## 1.2 Allgemeine Näherungen

Eine Reihe weiterer Vereinfachungen liegen dieser Arbeit zugrunde. Die meisten werden zu gegebener Zeit in den folgenden Kapiteln erwähnt und diskutiert; einige grundsätzliche Aspekte jedoch sollen bereits hier angesprochen werden:

### 1.2.1 Kerne

Die Atomkerne werden, wie schon angeschnitten, als Punktladungen betrachtet. Desweiteren werden sie bei der Ermittlung einer elektronischen Wellenfunktion üblicherweise

als nichtrelativistische Teilchen betrachtet. Dies bedeutet auch, daß ihnen kein Spin zugedacht wird<sup>2</sup>. Der theoretische Einbezug des Kernspins ist konzeptionell nicht ganz unproblematisch. Man kann die Atomkerne beispielsweise als Dirac–Teilchen mit Spin 1/2 ansetzen, obwohl dies aufgrund der Existenz bosonischer und auch von Kernen mit höheren halbzahligen Spins als eher phänomenologisch angesehen werden darf. Zur Diskussion der auftretenden Wechselwirkungen sei ein entsprechender Hamiltonoperator angeführt, der aus der QED motiviert werden kann [34] und in dem dem Kernspin auf die angesprochene Weise Rechnung getragen wird. Er enthält eine Reihe von Termen, die in dieser Arbeit vernachlässigt werden:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{eN} = \sum_{i,\alpha} & \left\{ -\frac{Z_\alpha e^2}{r_{I\alpha}} \right. \\
& - \frac{g\mu_B Z_\alpha e}{2mc^2 r_{i\alpha}^3} \vec{S}_i (\vec{r}_{i\alpha} \times \vec{p}_i) \quad (H_{S_e O_e}) \\
& - \frac{g\mu_B Z_\alpha e}{m_\alpha c^2 r_{i\alpha}^3} \vec{S}_i (\vec{r}_{i\alpha} \times \vec{p}_\alpha) \quad (H_{S_e O_N}) \\
& + \frac{g_\alpha \mu_N e}{mc^2 r_{i\alpha}^3} \vec{I}_\alpha (\vec{r}_{i\alpha} \times \vec{p}_i) \quad (H_{S_N O_e}) \\
& - \frac{gg_\alpha \mu_B \mu_N}{c^2} \hat{H} (\vec{S}_i \cdot \vec{I}_\alpha) \quad (H_{S_N S_e}) \\
& + H_r^\ell \\
& + H_D \\
& + O(\alpha^4) \\
& + H_Q
\end{aligned}$$

$\vec{I}$  bezeichnet den Kernspin und  $\vec{S}$  den Elektronenspin. Nur die beiden ersten Terme werden in dieser Arbeit berücksichtigt (neben weiteren, die in den folgenden Kapiteln eingehend diskutiert werden. An dieser Stelle sollen nur Terme betrachtet werden, die von Kern- und Elektronengrößen zugleich abhängen). Sie stellen zum einen die Kern–Elektron–Coulombwechselwirkung, zum anderen den Eielektronenteil der elektronischen Spin–Bahn–Kopplung dar. Die Vorfaktoren verdeutlichen die relativen Größenordnungen:  $H_{S_N O_e}$  und  $H_{S_N S_e}$  enthalten im Gegensatz zu  $H_{S_e O_e}$  im Zähler das Bohrsche Kernmagneton  $\mu_N$ . Der Quotient  $\frac{\mu_N}{\mu_B}$  verhält sich umgekehrt proportional zum Quotienten aus Protonen- und Elektronenmasse, so daß man diese Wechselwirkungen als Störungen betrachten kann. In  $H_{S_e O_N}$  wiederum taucht im Nenner die Kernmasse auf, was auch diese Terme um ca. einen Faktor 1000 oder mehr kleiner werden läßt. Selbiges gilt auch für den hier nicht explizit dargestellten retardierten Bahn–Bahn–Operator  $H_r^\ell$ .  $H_D$  ist ein Darwin–Term, der der Zitterbewegung des Elektrons, einer Fluktuation um einen mittleren Ort, beschrieben durch eine Diracsche Deltafunktion und interpretierbar als Korrektur des Kernpotentials, das das Elektron „spürt“, zugeschrieben wird [35].  $O$  enthält alle

<sup>2</sup>Der Spin als innerer Freiheitsgrad eines Teilchens kann bereits nichtrelativistisch im Rahmen der Darstellungstheorie der Drehgruppe eingeführt werden [33]. Jedoch wird auch hier eine mehrkomponentige Wellenfunktion (Spin–s–Feld) zur Beschreibung angesetzt.

Beiträge in  $\alpha^4$ ,  $\alpha \approx \frac{1}{137}$  und ist daher vernachlässigbar. Schließlich werden bei größeren Atomkernen mögliche Multipolmomente resultierend aus einer Ungleichverteilung der Protonen nicht in Betracht gezogen.  $H_Q$ , der Hamiltonoperator der Wechselwirkung eines Kernquadrupolmoments mit einem elektrischen Feldgradienten, ist noch der größte dieser, hat aber vernachlässigbare Beiträge erstens von benachbarten Atomen und zweitens von Elektronen mit Bahndrehimpulsen ungleich eins [36]. Die verbliebenen Wechselwirkungen sind immer noch um mindestens drei Größenordnungen kleiner als beispielsweise die elektronische Spin–Bahn–Kopplung [37].

Die nächsten Anmerkungen betreffen die vernachlässigte Kernaussdehnung direkt.  $s$ -Elektronen haben eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern, und das elektrische Potential, das sie erfahren, ist innerhalb eines ausgedehnten Kernes kleiner als das hier angenommene Coulombpotential  $\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$  (in SI–Einheiten). Eine Studie am Rn–Atom [38] ergibt als Korrektur zur nichtrelativistischen Gesamtenergie ca.  $1.1E_H$ . Die relativistische Rechnung führt immerhin schon zu einer totalen Korrektur von ca.  $2E_H$ . Mit Blick auf relative Energien von Systemzuständen sind diese Korrekturen allerdings verschwindend klein<sup>3</sup>. Dennoch gibt es Programmpakete, in denen eine Kernladungsverteilung, beispielsweise störungstheoretisch wie in GRASP [40], in Betracht gezogen wird.

## 1.2.2 Kernbewegung

Die schon seit langem bekannte Born–Oppenheimer (BO)–Näherung [41] findet auch in den Ansätzen dieser Arbeit Anwendung. Physikalisch bedeutet dies, daß die im Vergleich zu den Elektronen wesentlich massereicheren Kerne (Größenordnung Faktor  $10^4$  bis  $10^5$  je nach Molekül) „eingefroren“ werden und man die Bewegung der Elektronen in diesem festen Kernpotential betrachtet. Formale Analysen dieser Näherung und ihrer Auswirkungen finden sich in [42] und [43]. Die Ermittlung adiabatischer Potentialhyperflächen für Moleküle in Betracht steht hier im Mittelpunkt des Interesses. Daß im Nachhinein Effekte, die beispielsweise die Rotation des Kerngerüsts und deren Auswirkungen auf die Molekülzustände betreffen, d.h. Effekte, die über die BO–Näherung hinausgehen, auch noch mit sehr zufriedenstellenden Resultaten berücksichtigt werden können, belegen z.B. die Studien [44] und [45].

Es sei abschließend noch angemerkt, daß die BO–Näherung nicht mit der speziellen Relativitätstheorie vereinbar ist, da das Bezugsinertialsystem der Kerne, die als stationäre Quellen eines externen Potentials angesehen werden, ausgezeichnet wird. Die relativistischen Korrekturen, die hieraus erwachsen, hat Grelland [46] untersucht und als sehr klein gefunden.

---

<sup>3</sup>Selbstverständlich werden auch die Elektronen als Punktladungen mit Ruhemasse angenommen. Es gibt Bestrebungen, einen finiten Elektronenradius in der QED zu berücksichtigen [39].



# Kapitel 2

## Relativistische Behandlung von Vielteilchensystemen

### 2.1 Einteilchenproblem

#### 2.1.1 Vierkomponentige Methoden

Die zentrale Gleichung der relativistischen Quantentheorie ist die Diracgleichung [47, 48]

$$\left(\frac{i}{c}\gamma^\mu\partial_\mu - mc\mathbf{1}_4\right)\Psi = 0,$$

hier in atomaren Einheiten dargestellt. Der Lösungsvektor  $\Psi$  ist ein 4-komponentiger Spinor im Hilbertraum,  $\gamma$  sind  $4 \times 4$ -Matrizen im Hilbertraum und  $\partial_\mu$  die Ableitungen nach den (kontravarianten) Komponenten von Ort (1,2,3) und Zeit (0), dergestalt, daß  $\partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x^\mu}$ . Der Index  $\mu$ , über den — weil doppelt auftretend — summiert wird, läuft über die vier Komponenten des Minkowski-Raumes.

Quantenfeldtheoretisch erhält man sie zusammen mit der adjungierten Diracgleichung im Lagrange-Formalismus durch Lösen der relativistischen Euler-Lagrange-Gleichungen [35]

$$\begin{aligned}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\bar{\Psi}} - \partial^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial^\mu\bar{\Psi})} &= 0 \\ \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\Psi} - \partial^\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial^\mu\Psi)} &= 0\end{aligned}$$

( $\bar{\Psi}$  : der zu  $\Psi$  adjungierte Hilbertraumvektor)

durch „intelligentes Raten“ einer Lagrange-Dichte

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi}\left(\frac{i}{c}\gamma^\mu\partial_\mu - mc\mathbf{1}_4\right)\Psi.$$

Offensichtlich enthält diese Lagrange-Dichte bereits die gesuchte Gleichung, und so ist man letztendlich auf eine axiomatische Begründung mittels mehrerer Postulate angewiesen:

1. Erfüllung der Kontinuitätsgleichung  $\dot{\rho} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$  durch die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho = \bar{\Psi}\Psi$  und Stromdichte  $\vec{j} = \frac{c}{2mi} \bar{\Psi} \vec{\nabla} \Psi$ .
2. Korrespondenzprinzip
3. Hermitescher Hamiltonoperator
4. Wellenfunktion gehorcht einer Zeitentwicklung  $i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t)$ <sup>1</sup>
5. Lorentzkovarianz, d.h. Kompatibilität mit spezieller Relativitätstheorie

Die auf diese Weise erhaltene Diracgleichung beschreibt jedoch nur *ein* massives, freies Teilchen mit Spin und ist gezwungenermaßen vierkomponentig (im Hilbertraum), weil die sich für die  $\gamma$ -Matrizen ergebenden Vertauschungsrelationen weder durch Skalare, noch durch zweidimensionale, sondern erst durch vierdimensionale Matrizen erfüllen lassen<sup>2</sup>. Eine Darstellung dieser Matrizen findet sich zu

$$\begin{aligned} \gamma^0 &= \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \\ \gamma^n &= \beta \alpha^n = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^n \\ -\sigma^n & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Die oft verwendeten Matrizen  $\alpha$  und  $\beta$  ergeben sich hieraus direkt.  $\sigma$  sind die Darstellungsmatrizen des Spins oder Spin-Pauli-Matrizen. In einer konkreten Darstellung in Spinkomponenten lauten die Elemente eines kartesischen Vektors:

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Zu einer in quantenchemischen Anwendungen gebräuchlicheren Form der Diracgleichung gelangt man durch Aufspaltung zeitlicher und räumlicher Komponenten (Hamiltonsche Form)

$$\begin{aligned} \frac{i}{c} \gamma^0 \partial_0 \Psi - i \sum_{n=1}^3 \gamma^n \partial_n \Psi - mc \Psi &= 0 \\ \left[ i \frac{\partial}{\partial t} + c(\vec{\alpha} \cdot \vec{p}) \right] \Psi &= \beta mc^2 \Psi \quad (2.1) \\ \text{mit } \vec{p} &= \frac{1}{i} \vec{\nabla}. \end{aligned}$$

Externe Felder werden durch die minimale Substitution

<sup>1</sup>Dieser sowie der vorangegangene Punkt beziehen sich strenggenommen auf die hamiltonsche Form der Diracgleichung, die weiter unten eingeführt wird. In der obigen kovarianten Form müssen beispielsweise die  $\gamma$ -Matrizen hermitesch sein.

<sup>2</sup>Ganzzahlige Vielfache von 4 funktionieren zwar, erzeugen jedoch nur ein vervielfachtes Problem, ohne neue Aspekte hervorzubringen.

$$\begin{aligned} p^\mu &\rightarrow p^\mu - eA^\mu \\ E &\rightarrow E + e\Phi \end{aligned}$$

eingeführt, somit

$$\left[ E + e\Phi + c \left( \vec{\alpha} \cdot (\vec{p} - e\vec{A}) \right) \right] = \beta mc^2 \Psi$$

Im Feld eingefrorener Atomkerne ( $\vec{A} = \vec{0}, e\Phi = V$ ) läßt sich diese Gleichung durch Darstellung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Matrizen in Matrixform schreiben:

$$\begin{pmatrix} E + V - mc^2 & c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \\ c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) & E + V + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = 0 \quad (2.2)$$

Die Komponenten  $\Psi^L$  und  $\Psi^S$  des 4-Spinors  $\Psi$  werden als große und kleine Komponenten bezeichnet. Diese Gleichung hat positive und negative Energielösungen. Da als Folge dessen Materie instabil wäre, hat Dirac [49] eine Uminterpretation vorgenommen und die Zustände negativer Energie als mit Elektronen besetzt postuliert (Dirac-See). Die Energiedifferenz zwischen den Zuständen positiver Energie und denen negativer Energie beträgt dabei mindestens  $2mc^2$ . Photonen dieser Energie<sup>3</sup> können nun Elektronen aus dem Dirac-See anregen, und das entstehende „Loch“ wird als Positron interpretiert, also als Antiteilchen in Bezug auf Lösungen negativer, als Teilchen in Bezug auf Lösungen positiver Energie. Der experimentelle Nachweis erfolgte schon sehr bald [50]. In der QED versteht man nun Elektronen und Positronen als Quanten des quantisierten Dirac-Feldes, dessen Nullpunktschwingungen als Vakuumfluktuationen bezeichnet werden. Die elektromagnetische Wechselwirkung wird als Austausch virtueller Photonen des quantisierten elektromagnetischen Feldes dargestellt, und die Wechselwirkung der Elektronen mit den Nullpunktschwingungen dieses Feldes bezeichnet man als Selbstenergie des Elektrons [35]. Die Polarisierung der virtuellen Elektron-Positron-Paare durch externe Felder in Kombination mit der Selbstenergie des Elektrons stellen den *Lamb-shift* dar [35], der eine Verschiebung insbesondere der elektronischen S- und P-Niveaus bewirkt. Er liegt in der Größenordnung  $\alpha(Z\alpha^4)$ , kann also nur bei Kernen mit extrem hoher Ladung recht groß werden. Diese Arbeit macht von der sog. *no-pair-Näherung* Gebrauch, die grob die Vernachlässigung aller QED-Effekte beinhaltet, somit also die Genauigkeit der theoretischen Behandlung auf die Größenordnung des *Lamb-shifts* beschränkt. Formale Analysen dieser Zusammenhänge finden sich in [51, 52].

Das Gleichungssystem (2.2) zeigt, daß die beiden Komponenten durch Beziehungen der Art

$$\Psi^S = -\frac{1}{E + V + mc^2} c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\Psi^L \quad (2.3)$$

<sup>3</sup>Die Bildung virtueller Elektron-Positron-Paare bei  $E < 2mc^2$  ist mittels der Energie-Zeit-Unschärfebeziehung auch möglich, aber unwahrscheinlich.

verknüpft sind. Hier wird zunächst deutlich, daß die Komponente  $\Psi^S$  um einen Faktor  $\frac{v}{c} \ll 1$  (in nichtrelativistischer Näherung,  $\vec{p} = m\vec{v}$ ) kleiner als  $\Psi^L$  ist, was deren Namen begründet. Desweiteren ist der Bruch totalsymmetrisch, der Operator  $(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})$  allerdings nicht unter räumlicher Inversion (Darstellungsmatrizen der räumlichen Operationen im Unterkapitel Gruppentheorie). Große und kleine Komponenten haben also unterschiedliche Parität, was darauf hindeutet, daß in einer Basisentwicklung<sup>4</sup> in molekularen Strukturrechnungen verschiedene Basissätze für die Komponenten verwendet werden müssen. Hinzu kommt, daß die Basis für die kleinen Komponenten Funktionen mit einer um eins erhöhten Bahndrehimpulsquantenzahl enthält, um die sog. „kinetic balance“ [53] zu gewährleisten. Dies ist erforderlich, um in Rechnungen, die auf dem Variationsprinzip beruhen, die kinetische Energie im nichtrelativistischen Grenzfall korrekt wiederzugeben. Daß diese Basissätze bei schweren Atomen extrem groß werden und die Integralberechnung sehr aufwendig wird, belegt die Studie [54] an IH und AtH, in der eine Basis für die große Komponente (20s17p11d), für die kleine Komponente (17s31p17d11f) im Falle des Iodatoms, (22s19p13d8f) und (19s35p27d13f8g) im Falle des Astatatoms Anwendung findet. Fast unmöglich werden derartige Berechnungen jedoch, wenn Moleküle mit mehr als einem schweren Atomzentrum betrachtet werden sollen. Es hat sich außerdem gezeigt, daß relativistische Methoden, die für weniger als vier Komponenten ausgelegt sind, an solchen Systemen Resultate ähnlicher Qualität für Bindungslängen, harmonische Schwingungsfrequenzen und Dissoziationsenergien zweiatomiger Moleküle erzielen können, z.B. [55, 56, 57]. In Anbetracht dieses Sachverhalts sollen in dieser Arbeit Hamiltonoperatoren zur Anwendung kommen, die zwar strikt aus der QED ableitbar sind und die wichtigsten relativistischen Effekte beschreiben, die aber weitere Näherungen enthalten, so daß der technische Aufwand zur Ermöglichung ausgedehnterer Berechnungen weiter reduziert wird.

Zunächst soll knapp beschrieben werden, wie der vierkomponentige Diracformalismus auf zwei Komponenten vereinfacht werden kann. Dies geschieht entweder durch unitäre Transformation, eine spezielle Renormierung oder durch nichtrelativistische Annahmen, die zur Pauli-Gleichung führen.

## 2.1.2 Reduktion auf zwei Komponenten

### Eliminierung der kleinen Komponenten

Schreibt man Gleichung (2.2) vereinfacht und als System gekoppelter zweikomponentiger Gleichungen, so erhält man

$$\begin{aligned} h_{11}\Phi^L + h_{12}\Phi^S &= E\Phi^L \\ h_{21}\Phi^L + h_{22}\Phi^S &= E\Phi^S. \end{aligned}$$

Einfaches Lösen dieser Gleichungen entkoppelt die Komponenten jedoch noch nicht. Dies wird durch Renormierung der Lösungsfunktionen  $\Phi$  erreicht, womit man auch einen

<sup>4</sup>Selbstredend können die später noch zu diskutierenden Vielkörperprobleme nicht analytisch gelöst werden. Man ist daher z.B. auf die Entwicklung in einer endlichen Basis angewiesen.



hermiteschen effektiven Hamiltonoperator erhält. Auf dieses Verfahren soll hier nicht näher eingegangen werden; Details werden in [58] beschrieben.

### Foldy–Wouthuysen–Transformation

Gesucht ist eine unitäre Transformation, die aus der Diracgleichung alle Operatoren vom Typ  $\alpha$  entfernt, die die großen mit den kleinen Komponenten verkoppeln (ungerade Operatoren,  $\alpha, \gamma$ ). Die allgemeine Transformation unter Berücksichtigung äußerer Felder [59] soll hier der Notation von [60] folgend angeschnitten werden.

Mit einem hermiteschen Operator  $\hat{S}$  wird  $\hat{U} = e^{iS}$  unitär. Man transformiert den Dirac–Hamiltonoperator

$$\hat{H} = c \left( \vec{\alpha} \cdot (\vec{p} - e\vec{A}) \right) + \beta mc^2 + e\Phi$$

gemäß  $e^{iS} \hat{H} e^{-iS}$  und entwickelt diesen Ausdruck nach *Baker–Campbell–Hausdorff*. Mit der Wahl

$$\hat{S} = \frac{-i\beta\alpha \cdot (\vec{p} - e\vec{A})}{2mc}$$

kann durch mehrere sukzessive Transformationsschritte unter Beibehaltung von Termen der Ordnung  $\left(\frac{E_{kin}}{m}\right)^3$  bzw.  $\frac{E_{kin} \cdot E_{Feld}}{m^2}$  ein entkoppelter Hamiltonoperator der folgenden Form erhalten werden

$$\begin{aligned} \hat{H}''' = & \beta \left( mc^2 + \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} - \frac{\vec{p}^4}{8m^3 c^2} \right) \\ & + e\Phi \\ & - \frac{e}{2mc} \beta \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \\ & - \frac{ie}{8m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{E} \\ & - \frac{e}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{E} \times \vec{p} \\ & - \frac{e}{8m^2 c^2} \vec{\nabla} \cdot \vec{E}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

der keine ungeraden Operatoren mehr enthält. Der Ausdruck in der Klammer liefert nun einen Näherungsausdruck für die relativistische „dynamische“ Masse. Die beiden folgenden Terme stellen die elektrostatische und magnetische Dipolenergie dar, und der vierte und fünfte Term enthalten die Spin–Bahn–Energie. Der letzte Term (Darwinterm) wird der Zitterbewegung zugeschrieben.

Da die Ermittlung der Spin–Bahn–Energie ein wesentlicher Punkt dieser Arbeit ist, sollen an dieser Stelle die grundsätzliche Herkunft von Spin–Bahn–Termen und ihre Bedeutung etwas näher betrachtet werden:

Der Spin des Elektrons ( $\vec{S} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$ ) erzeugt ein magnetisches Spinmoment  $\vec{\mu}_S = \frac{q\vec{S}}{m_e}$ . Die entsprechende Wechselwirkungsenergie ergibt sich zu  $W' = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}'$ . Die Herkunft des

Magnetfeldes  $\vec{B}'$  ist allerdings nicht unmittelbar einzusehen. Das Elektron bewegt sich in einem elektrischen Feld entweder eines Atomkerns oder eines anderen Elektrons, wobei

$$\vec{E} = -\frac{1}{q} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r}$$

Gradient des Potentials und  $V(r) = \frac{1}{r}$  das entsprechende Coulombpotential ist. Nun sind elektrische und magnetische Felder schon in der klassischen relativistischen Elektrodynamik prinzipiell nicht voneinander getrennt. Sie sind vielmehr Elemente des antisymmetrischen Feldstärketensors  $F$ :

$$F^{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & -B_z & B_y \\ E_y & B_z & 0 & -B_x \\ E_z & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix}$$

Im Inertialsystem des Elektrons hat  $F^{\alpha\beta}$  die lorentztransformierte Gestalt, so daß ein Wechsel zu diesem Inertialsystem aus dem reinen  $E$ -Feld allgemein ein gemischtes  $E'$ - und  $B'$ -Feld werden läßt [61]. Im Falle des Elektrons im Feld eines Atomkerns ist  $B' \propto \vec{v} \times \vec{E}$  und mit  $\vec{\ell} = m\vec{r} \times \vec{v}$  nimmt der Spin-Bahn-Operator die Form an, die man in der Literatur zumeist findet:  $\hat{H}_{SO} \propto \vec{\sigma} \cdot \vec{\ell}$ . Die Integrale dieses Operators werden in den folgenden Kapiteln in eben dieser Form dargestellt. Ausgehend von Gl. (2.4) und einem kugelsymmetrischen statischen Potential folgt  $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$ , und mit  $\vec{E} = -\frac{1}{q} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r}$  erhält man dieselbe Form für den Spin-Bahn-Term:  $\hat{H}_{SO} \propto \vec{\sigma} \cdot \vec{\ell}$ .

### Die Pauli-Gleichung

Ausgehend von Gleichung (2.3) erhält man unter Annahme kleiner kinetischer Energien bzgl.  $mc^2$  und, was ohnehin meist gegeben ist, gegenüber  $mc^2$  kleiner Potentiale  $V$ , die vereinfachte Beziehung

$$\Psi^S = \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{mc} \Psi^L,$$

was nach Einsetzen in die aufgelöste Gl. (2.1) die folgende zweikomponentige Spinorgleichung liefert:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi^L = \left( \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})}{2m} + e\Phi \right) \Psi^L$$

Mit Hilfe der Beziehung

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) (\vec{\sigma} \cdot \vec{q}) = \vec{p} \cdot \vec{q} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} \times \vec{q})$$

erhält man schließlich die Pauli-Gleichung:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi^L = \left[ \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} - \frac{e}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + e\Phi \right] \Psi^L \quad (2.5)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite stellt wieder einen Spin–Bahn–Term dar.

Diese eher fundamentalen Betrachtungen stellen die Grundlage für die folgenden Überlegungen dar, die relativistische Operatoren zur Behandlung von Vielteilchenproblemen liefern sollen. Genaugenommen wird man in der QED, wo allgemein veränderliche Teilchenzahlen erlaubt sind, in Anbetracht virtueller Paarbildungen bereits mit Vielteilchenproblemen konfrontiert, jedoch sollte von dieser Problematik aus den genannten Gründen abgesehen werden.

In der bisherigen Diskussion wurde ein Elektron im festen Feld von Atomkernen betrachtet und die Beschreibung dessen anhand der Diracgleichung und zweikomponentiger Darstellungen vorgeführt. Im Mehrelektronensystem kommt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander hinzu, und weder können die entstehenden Vielteilchenprobleme analytisch gelöst, noch kann die Elektron–Elektron–Wechselwirkung geschlossen in Lorentz–kovarianter Form dargestellt werden. Die erforderlichen Näherungen sollen im folgenden dargelegt werden.

## 2.2 Vielteilchenproblem

### 2.2.1 Elektron–Elektron–Wechselwirkung

Die QED als Theorie der Wechselwirkung des Lichts mit Materie liefert einen allgemeinen Ausdruck für die Wechselwirkung zweier Elektronen. Ausgangspunkt ist hierbei das Vektorpotential  $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ , das die Propagation elektromagnetischer Wellen im ladungs– und stromfreien Raum beschreibt. Die Invarianz der Maxwellgleichungen unter Eichtransformationen läßt zum Beispiel die spezielle Wahl der Coulombbeichung zu, d.h.  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ . In Coulombbeichung kann nun mit Hilfe einer Aufspaltung des elektrischen Feldes in transversalen und longitudinalen Anteil gezeigt werden [58], daß der longitudinale Teil mit der Ladungsverteilung  $\rho$  und damit mit der instantanen Coulombwechselwirkung, der transversale Teil jedoch mit magnetischen Effekten und der Retardierung verknüpft ist, somit also relativistisch, weil der Verlust der absoluten Zeit zu sog. retardierten Zeiten bei der Betrachtung von relativ zueinander bewegten Inertialsystemen führt. Nun kann durch Anwendung von Störungstheorie in niedrigster Ordnung auf die transversalen Felder weiter gezeigt werden [62], daß bei Austausch eines einzelnen „transversalen“ Photons die Wechselwirkung zweier Elektronen die folgende Gestalt annimmt [63, 64]:

$$g_{\omega,C}(1, 2) = \frac{1}{r_{12}} - \frac{\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2}{r_{12}} e^{i\omega_{12} r_{12}} + (\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\nabla}_1)(\vec{\alpha}_2 \cdot \vec{\nabla}_2) \frac{e^{i\omega_{12} r_{12}} - 1}{\omega_{12}^2 r_{12}} \quad (2.6)$$

$\omega$  bezeichnet hier den Impulsübertrag durch das ausgetauschte Photon, die  $e$ –Funktionen repräsentieren die Retardierung der Wechselwirkung. Man findet, daß die Retardierungskorrekturen in der Größenordnung  $Z^5 \alpha^4$  liegen, also wiederum sehr klein sind. Die Berechnung des Niederfrequenzgrenzwertes<sup>5</sup> gemäß

<sup>5</sup>Die Frequenz  $\omega$  entspricht der Energie der ausgetauschten Photonen.

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} e^{i\omega_{12}r_{12}} = 1$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{e^{i\omega_{12}r_{12}} - 1}{\omega_{12}^2 r_{12}} = -\frac{r_{12}}{2},$$

wobei der Imaginärteil für eine Verbreiterung der Energieniveaus verantwortlich ist [65] und oft vernachlässigt wird, ergibt die Coulomb–Breit–Wechselwirkung

$$g^{Coulomb} + g^{Breit} = \frac{1}{r_{12}} - \left\{ \frac{\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2}{r_{12}} + \frac{(\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\nabla}_1)(\vec{\alpha}_2 \cdot \vec{\nabla}_2)r_{12}}{2} \right\}. \quad (2.7)$$

Der erste Term in der Klammer heißt Gaunt–Term [66], der zweite ist ein Eichterm, weil er beispielsweise in Lorentzzeichnung nicht aufträte.

Zwar ist bekannt [58], daß der Anteil des Gaunt–Terms in atomaren Rechnungen ca. 90% des gesamten Breit–Terms beiträgt, auf der anderen Seite hat sich jedoch gezeigt, daß seine Bedeutung nur in der Nähe der Atomkerne durchschlägt [64], so daß sein Einfluß auf molekulare Eigenschaften eher begrenzt sein dürfte. Er wird insbesondere dann eingesetzt, wenn extrem genaue Spin–Bahn–Aufspaltungen in Atomen zu ermitteln sind. Dennoch kann dieser Term ohne allzu großen Aufwand in die in dieser Arbeit entwickelten Programme implementiert werden, da die Symmetrieeigenschaften seiner Integrale denen des Coulomboperators entsprechen. Eine eingehendere Diskussion dieser Symmetriefragen findet sich im fünften Kapitel. Der Einbezug des vollen Breit–Terms allerdings würde aufwendige Entwicklungsarbeiten nach sich ziehen, so daß derartige Berechnungen mit den hier vorgestellten Programmen noch nicht möglich sind.

## 2.2.2 Vielteilchenhamiltonoperatoren

Wie schon angedeutet beschränkt sich die Anwendbarkeit der Programme dieser Arbeit nicht auf spezielle Hamiltonoperatoren, sondern eher auf Typklassen dieser. Grundsätzlich kann jeder spinfreie oder spinabhängige Einelektronenoperator in Kombination mit Mehrelektronenoperatoren eingesetzt werden, sofern die Zweielektronenintegrale letzterer die Symmetrieeigenschaften des Operators der instantanen Coulombwechselwirkung erfüllen. Zudem muß ein auf zwei Komponenten reduzierter Hamiltonoperator vorliegen.

Nun stellt sich die Frage, von welchem Ansatz ausgehend und auf welche Weise man relativistische Operatoren für praktikable Berechnungen an Molekülen mit einer großen Zahl von Elektronen und schweren Atomkernen erhalten kann, ohne daß man allzuviel an Rechengenauigkeit verliert, und ohne die computertechnischen Möglichkeiten zu sprengen. Verschiedene Möglichkeiten, dies zu erreichen, sollen im folgenden aufgezeigt und diskutiert werden.

Setzt man die Elektron–Elektron–Wechselwirkung (2.7) an, so gelangt man zu einem molekularen Operator, mit dem die bisher genauesten quantenchemischen Berechnungen [67] zunächst an Atomen [68, 69], später auch mittels SCF– und Open–Shell (OS) SCF–Rechnungen an Molekülen wie *ThF<sub>4</sub>* [70] und diversen Xenonfluoriden [71] angestellt worden sind, dem Dirac–Breit–Operator:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{DB} = & \sum_i (\beta mc^2 + c\vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i) - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \\ & + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\{ \frac{\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j}{r_{ij}} + \frac{(\vec{\alpha}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{2r_{ij}^3} \right\}\end{aligned}$$

Hier sind die Operatoren  $\vec{\nabla}$  auf die jeweiligen Abstände angewandt worden, und  $A$  und  $B$  stellen Atomkerne dar. Die Problematik, die aus der Anwendung vierkomponentiger Operatoren insbesondere an Systemen erwächst, bei denen eine grössere Zahl von elektronischen Konfigurationen eine Rolle spielen, ist jedoch schon angesprochen worden.

Mittels der Foldy–Wouthuysen–Transformation ist dieser Operator auf zweikomponentige Form transferiert worden [72]. Der resultierende Operator ist der sog. Breit–Pauli (BP)–Hamiltonoperator<sup>6</sup> [73], dessen spinabhängige Terme in Störungsrechnungen zur Ermittlung der Feinstruktur in Molekülen eine Vielzahl von Anwendungen gefunden haben [3]:

$$\hat{H}_{BP} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \quad (a)$$

$$- \sum_i \frac{p_i^4}{8m^3 c^2} \quad (b)$$

$$+ \frac{e}{8m^2 c^2} \sum_i \vec{\nabla} \cdot \vec{E}_i \quad (c)$$

$$+ \frac{e^2}{4m^2 c^2} \sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{iA}^3} (\vec{r}_{iA} \times \vec{p}_i) \cdot \vec{\sigma}_i \quad (d)$$

$$- \frac{e^2}{4m^2 c^2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} (\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i) \cdot \vec{\sigma}_i \quad (e)$$

$$+ \frac{e^2}{2m^2 c^2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} (\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i) \cdot \vec{\sigma}_j \quad (f)$$

$$+ \frac{e^2}{8m^2 c^2} \sum_{i<j} \frac{r_{ij}^2 (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j) - 3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\sigma}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\sigma}_j)}{r_{ij}^5} \quad (g)$$

$$- \frac{2\pi e^2}{3m^2 c^2} \sum_{i<j} (\vec{\sigma}_i \times \vec{\sigma}_j) \delta(\vec{r}_{ij}) \quad (h)$$

$$+ \frac{e^2}{2m^2 c^2} \sum_{i<j} \left\{ \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}} + \frac{(\vec{p}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{p}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \right\} \quad (i)$$

Die einzelnen Terme sind

- (a) der nichtrelativistische Hamiltonoperator
- (b) die relativistische Korrektur zur kinetischen Energie (*mass-velocity*–Term)
- (c) ein *Darwin*–artiger Term
- (d) der Einelektronen–Spin–Bahn–Term: Die Wechselwirkung des spinmagnetischen Moments eines Elektrons mit dem Magnetfeld resultierend aus seinem eigenen Bahndrehimpuls im elektrischen Feld der Kerne

<sup>6</sup>Im Anhang von [58] findet sich eine Analyse, welche Terme des BP–Operators aus dem Gaunt–Term abgeleitet sind.

- (e) der *Spin-eigene-Bahn*-Term: Wie (d), stattdessen aber im Feld der anderen Elektronen
- (f) der *Spin-andere-Bahn*-Term: Die Wechselwirkung des spin-magnetischen Moments eines Elektrons mit dem Magnetfeld resultierend aus dem Bahndrehimpuls der anderen Elektronen
- (g) die *Spin-Spin*-Wechselwirkung aus der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Elektronenspins
- (h) der *Fermi-Kontakt*-Term, ein Retardierungsterm
- (i) die *Bahn-Bahn*-Wechselwirkung; der erste Term resultiert aus der magnetischen Wechselwirkung durch die Elektronen-Bahndrehimpulse, der zweite ist erneut ein Retardierungsterm

Neben Term (a), dessen Verwendung obligatorisch ist, tragen der *Darwin*-, der *mass-velocity*- und die verschiedenen *Spin-Bahn*-Terme am meisten zu den Systemenergien schwerer Atome oder von Molekülen mit solchen bei. Das prinzipielle Problem bei der Anwendung des (BP)-Operators besteht jedoch in der Tatsache, daß er nicht in Variationsrechnungen einsetzbar ist. Dies manifestiert sich einerseits am Verhalten des *mass-velocity*-Terms, der immer negativ ist, andererseits an der  $r^{-3}$ -Singularität in den *Spin-Bahn*-Operatoren, so daß attraktive Beiträge ebenfalls die Beschränktheit zerstören können. Der Operator überschätzt überdies die *Spin-Bahn*-Kopplung in Kernnähe und auch allgemein in erster Ordnung Störungstheorie [74, 75]. Eine Reihe von Ansätzen hat zu zufriedenstellenden, teils sogar hervorragenden Erfolgen bei der Lösung dieser Probleme geführt [2, 76, ?, ?, 77]. Einer dieser, der Douglas-Kroll-Hamiltonoperator, soll hier etwas näher beleuchtet werden. Details der Herleitung und weitere Literaturangaben finden sich in [52, 78].

Von zentraler Bedeutung bei der Herleitung dieses Operators ist die Douglas-Kroll-Transformation [79] des (DB)-Operators, in der sukzessiv durch unitäre Transformationen die kleinen Komponenten abgekoppelt und eliminiert werden. Der erste Schritt besteht in einer Freiteilchentransformation unter Verwendung des relativistischen Ausdrucks für die kinetische Energie eines freien Teilchens (FW-Transformation):

$$U_0^\dagger H_{DB} U_0 = H'$$

mit

$$U_0(i) = A_i(1 + Q_i)$$

$$A_i = \sqrt{\frac{E_{pi} + mc^2}{2E_{pi}}}$$

$$Q_i = \frac{c\beta\vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i}{mc^2 + E_{pi}}$$

$$E_{pi} = \sqrt{m^2c^4 + c^2\vec{p}_i^2}$$

Im zweiten Schritt wird der transformierte Einelektronenterm, der immer noch unge-

rade Operatoren enthält, gemäß  $U_1 \hat{H}'_1 U_1^\dagger$  einer Transformation mit

$$U_1(i) = \sqrt{(1 + \mathcal{W}_1^2(i))} + \mathcal{W}_1(i)$$

Integralkern von  $\mathcal{W}_1$  :

$$\mathcal{W}_1(\vec{p}_i, \vec{p}'_i) = A_i(Q_i - Q'_i)A'_i \frac{V_{ext}(\vec{p}_i, \vec{p}'_i)}{E_{pi} - E'_{pi}}$$

unterworfen.  $V_{ext}(\vec{p}_i, \vec{p}'_i)$  ist dabei die Fouriertransformierte des externen Potentials. Der resultierende Operator ist gerade und kann in einen spinabhängigen und einen spinunabhängigen Teil aufgespalten werden [80]:

$$\hat{H}_{DK}^{sf} = \sum_i E_{pi} + V_{ext}^{sf}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{eff}^{sf}(i, j)$$

mit

$$V_{ext}^{sf}(i) = A_i \left[ V_{ext}(i) + \vec{R}_i V_{ext}(i) \vec{R}_i \right] A_i$$

$$- \frac{1}{2} \left\{ \left\{ E_{pi}, \mathcal{W}_1^{sf}(i) \right\}, \mathcal{W}_1^{sf}(i) \right\}$$

$$V_{eff}^{sf}(i, j) = A_i A_j \left[ \frac{e^2}{r_{ij}} + \vec{R}_i \frac{e^2}{r_{ij}} \vec{R}_i + \vec{R}_j \frac{e^2}{r_{ij}} \vec{R}_j + \vec{R}_i \vec{R}_j \frac{e^2}{r_{ij}} \vec{R}_i \vec{R}_j \right] A_i A_j$$

$$\vec{R}_i = \frac{\vec{p}_i c}{E_{pi} + mc^2}$$

$$\hat{H}_{DK}^{SO} = \sum_{iA} B_i \frac{Z_A}{r_{iA}^3} \vec{\sigma}_i \cdot (\vec{r}_{iA} \times \vec{p}_i) B_i$$

$$- \sum_{i \neq j} \left[ B_i A_j \frac{1}{r_{iA}^3} (\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i) \cdot \vec{\sigma}_i B_i A_j + 2 B_j A_i \frac{1}{r_{iA}^3} (\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i) \cdot \vec{\sigma}_j B_i A_j \right]$$

$$B_i = \frac{c A_i}{E_{pi} + mc^2}$$

Im spinabhängigen Teil sind hierbei nur Terme linear in  $\vec{\sigma}$  enthalten, da die Spin–Spin–Wechselwirkung im Vergleich zur Spin–Bahn–Kopplung in Molekülen mit schweren Atomen mindestens eine Größenordnung kleiner ist [81]. Eine kritische Analyse [82] belegt, daß der (DK)–Hamiltonoperator eine hervorragende Näherung an den (DB)–Operator darstellt. Die Vorteile des (DK)–Operators liegen auf der Hand: Durch die Transformation auf einen geraden Operator reduziert sich der Rechenaufwand erheblich. Er ist von unten beschränkt, womit Variationsrechnungen möglich werden; ferner reduzieren die kinematischen Faktoren  $A_i$  und  $B_i$  die  $r^{-3}$ –Singularität auf eine  $r^{-1}$ –Singularität vermittle der Wirkung der impulsabhängigen Operatoren [80]. Schließlich ist in etlichen Berechnungen die Güte des (DK)–Operators an signifikanten Systemen (Ag, Br, I, Au, PtH) unter Beweis gestellt worden [55, ?, 83, 84, 85].

Ein weiterer Punkt hat bei der Konzeption der Programme dieser Arbeit eine wesentliche Rolle gespielt: In den vergangenen Jahren ist eine *mean-field*–Methode — beruhend auf einem gemittelten Feld, in dem sich die Elektronen bewegen — entwickelt worden,

die es sogar erlaubt, die *Spin-eigene-Bahn*- und *Spin-andere-Bahn*-Terme des Operators  $\hat{H}_{DK}^{SO}$  zu approximieren und letztlich durch einen effektiven Einelektronenoperator zu ersetzen [86, 87]. Die Resultate von Vergleichsrechnungen mit den vollen Zweielektronenoperatoren zeigen eine beeindruckende Übereinstimmung. Der *mean-field*-Operator gestattet es ferner, die Integralsymmetrie der Zweielektronenintegrale im Formalismus auf die von Coulombintegralen zu „beschränken“. Aus diesen Gründen stellt dieses Vorgehen die Grundlage für den nachfolgenden Formalismus und die ersten Testrechnungen mit den neuen Programmen dar; der *mean-field*-Ansatz wird im folgenden Kapitel etwas detaillierter betrachtet.

Schlußendlich ist es sogar möglich geworden, sich *Ab-Initio*-Modellpotentialen (AIMP) — auch in Kombination mit der *mean-field*-Näherung — zu bedienen [88, 89], um gegebenenfalls teuren und ineffizienten *all-Elektronen*-Rechnungen aus dem Wege zu gehen. Stattdessen wird ein Modellpotential für die inneren Elektronen entwickelt, was erhebliche Einsparungen bei der Integralberechnung mit sich bringt. Vorteilhaft ist außerdem, daß die Potentiale systematisch durch Entnahme von Elektronen aus dem *core* zugunsten des Valenzraumes verbessert werden können, so daß auch in „widrigen“ Fällen hohe Genauigkeiten für molekulare Eigenschaften erzielt werden können.

In Anbetracht dieser schier endlosen Liste von Näherungen und Vereinfachungen mag der Purist frustriert sein. Sie sind jedoch sämtlich wohlbegründet und erprobt und lassen trotz allem korrekte qualitative und recht genaue quantitative Aussagen über die verschiedensten Eigenschaften von Molekülen zu. Die quantenchemischen Methoden, die zu diesem Zweck entwickelt worden sind, werden im nächsten Kapitel zusammen mit der einen oder anderen grundsätzlichen theoretischen Erläuterung, die bisher noch nicht angesprochen wurde, dargestellt.



# Kapitel 3

## Konfigurationswechselwirkung und Spinoroptimierung in zwei Komponenten

### 3.1 Übersicht

Zur Ermittlung der Relaxation molekularer Basisfunktionen unter simultaner Berücksichtigung der Elektronenkorrelation durch Konfigurationswechselwirkungsverfahren hat sich in der Quantenchemie die MCSCF-Methode [8, 9, 90] aufgrund ihrer allgemeinen Konzeption durchgesetzt und zum Standard entwickelt. Das Verfahren wird in dieser Arbeit auf eine Form gebracht, die es erlaubt, die im vorangegangenen Kapitel diskutierten Hamiltonoperatoren bei der Funktionalminimierung einzusetzen. In diesem Abschnitt werden zunächst einzelne methodische Aspekte, die bei der Entwicklung eine entscheidende Rolle spielen, abgehandelt, bevor im vierten Kapitel die formalen Details vollständig auf einem Niveau ausgearbeitet werden, das die Programmierung der Ausdrücke ermöglicht.

Die Grundzüge der MCSCF-Theorie bleiben auch im relativistischen Falle erhalten. Die Schwerpunkte in den strukturellen Änderungen bei der Entwicklung des spinabhängigen MCSCF sollen aber mit Hilfe eine Gegenüberstellung verdeutlicht werden. Eine grundsätzliche Diskussion im Rahmen eines relativistisch vierkomponentigen Formalismus wurde von Jensen et al. [19] durchgeführt.

spinunabh. MCSCF	spinabh. MCSCF
(Spin-) Orbitale	2-Spinoren
reeller Formalismus	komplexer Formalismus
Punktgruppensymmetrie	Doppelpunktgruppensymmetrie
spinadaptierte $\hat{E}_{pq}$ -Basisoperatoren	an Bewegungsumkehr symmetrieadaptierte $\hat{X}_{IJ}$ - und $\hat{x}_{IJKL}$ -Operatoren
gute Quantenzahlen $S, M_S$	keine guten Spinquantenzahlen

Diese Übersicht hat beabsichtigterweise vorbereitenden Charakter; in der Folge werden alle Aspekte erschöpfend erklärt. Der letzte Punkt ist besonders einschneidend, da die Wellenfunktion im relativistischen Falle nicht mehr durch Vorgabe eines bestimmten

gewünschten Spinzustandes, sondern nur noch nach ihrer Symmetrie in der Doppelgruppe optimiert werden kann. Als Konsequenz erscheint eine Wellenfunktion als Mischung aus Zuständen mit bestimmten Spin- und Spinprojektionsquantenzahlen, aber als rein nach einer irreduziblen Darstellung der Doppelgruppe klassifizierbar. Die nachfolgenden Darstellungen dieses Kapitels werden diese Sachverhalte deutlicher machen.

### 3.1.1 Indizes

Um dem Leser den Weg durch die nachfolgende „Indexschlacht“ zu erleichtern, sei an dieser Stelle ein kleiner Abschnitt einer Übersicht über die Systematik der Indizierung gewidmet, die konsequent im gesamten Formalismus durchgehalten wird.

Der im folgenden näher erläuterte Basiswechsel von Spinorbitalen zu 2-Spinoren wird durch Klein- und Großschreibung kenntlich gemacht. Spinorbitale, gegebenenfalls auch rein räumliche Funktionen (Orbitale) erhalten kleine Buchstaben „a“, 2-Spinoren Großbuchstaben „A“. Die für das MCSCF-Verfahren notwendige Aufteilung des Entwicklungsraumes in Unterräume wird folgendermaßen indiziert:

- I,J,K,L,M,N,P,Q : allgemeine Indizes, teilraumunabhängig
- A,B,C,... : inaktive Spinoren
- T,U,V,... : aktive Spinoren
- R,S : virtuelle Spinoren

Dieselbe Aufteilung gilt auch für die kleingeschriebenen Orbitale oder Spinorbitale. Schließlich werden bei der Aufstellung der Hessematrix mitunter gestrichene Indizes verwendet, was bedeutet, daß sie symmetrisch auftreten (s. dort). Sonst gelten dieselben Anmerkungen wie für ungestrichene Indizes.

## 3.2 Die MCSCF-Methode

### 3.2.1 Allgemeines

Die elektronische Energie eines Systems wird als Funktion der Orbitale (oder Spinoren) und Konfigurationskoeffizienten unter Zuhilfenahme des Variationsprinzips minimiert:

$$\frac{\partial E}{\partial \underline{S}} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \underline{A}} = 0 \quad (3.1)$$

Die Parameter im Orbitalraum sind hierbei  $\underline{A}$ , die im Konfigurationsraum  $\underline{S}$ .  $\underline{A}$  bzw.  $\underline{S}$  bedeutet, daß nach einem Vektor von Parametern abgeleitet wird.

Man erhält im MCSCF nicht nur eine Obergrenze für die Energie des Grundzustandes, sondern auch für die angeregter Zustände, wie man mit Hilfe des Bracketing-Theorems [9] zeigen kann. Allgemein gilt für den  $k$ -ten Eigenzustand und einen  $n$ -dimensionalen Unterraum der CI-Entwicklung

$$E_k^{(n+1)} \leq E_k^{(n)} \leq E_{(k+1)}^{(n+1)}.$$

Dies bedeutet, daß die Hinzunahme weiterer Entwicklungsterme einerseits die Energie der  $k$ -ten Wurzel stets erniedrigt, aber andererseits niemals unterhalb die der  $k - 1$ -ten Wurzel. Im allgemeinen approximiert man angeregte Zustände durch Selektion einer gefragten Wurzel durch die CI-Rechnung und anschließende Optimierung der Wellenfunktion im Orbitalraum. Hierbei sollte ein einheitlicher Orbitalsatz für alle Zustände verwendet werden, da andernfalls künstliche Entartungen auftreten könnten. Wichtig in diesem Zusammenhang ist auch die Flexibilität der Determinanten- (oder configuration state function (CSF)-) Entwicklung, damit die Separation der Eigenwerte nicht durch Variation im Orbitalraum überkompensiert werden kann.

Zur allgemeinen Darstellung eines Zustandes im Orbitalraum ist eine unitäre Orbitaltransformation des Funktionssatzes  $\Phi$  gemäß

$$\begin{aligned} \Phi' &= \Phi U \\ &\text{mit} \\ a_s'^{\dagger} &= \sum_r a_r^{\dagger} U_{rs} \\ a_s' &= \sum_r a_r U_{rs}^* \end{aligned}$$

gesucht. Wie Linderberg et al. [91] zeigen, stehen die Operatoren für transformierte und nichttransformierte Orbitale mittels

$$\begin{aligned} a_s' &= e^{-i\hat{\Lambda}} a_s e^{-i\hat{\Lambda}} \\ a_s'^{\dagger} &= e^{-i\hat{\Lambda}} a_s^{\dagger} e^{-i\hat{\Lambda}} \end{aligned}$$

in Beziehung, wobei im spinunabhängigen Fall die Parameter  $\Lambda_{rs}$  der Optimierung auf folgende Weise angesetzt werden:

$$\hat{\Lambda} = \sum_{rs} \Lambda_{rs} a_r^{\dagger} a_s$$

Mit Hilfe der Kommutatoreigenschaften der Zweitquantisierungsoperatoren ergibt sich für die unitäre Transformation  $U = e^{-i\hat{\Lambda}}$ . Damit ist die Orbitaltransformation in der ursprünglichen Basis ausgedrückt. Wie  $\hat{\Lambda}$  auf den relativistischen Fall und auf eine Spinorbasis verallgemeinert wird, ist ein Gegenstand dieser Arbeit und wird in Abschnitt 3.5 diskutiert.

### 3.2.2 Die MCSCF-Gleichungen

Sei nun  $\hat{A}$  die spinabhängige Verallgemeinerung des Operators  $\hat{\Lambda}$  und  $\hat{S}$  eine Parameterisierung im Konfigurationsraum (Näheres in 4.1), so läßt sich eine normierte Ansatzwellenfunktion aufstellen:

$$|0'\rangle = e^{\hat{A}} e^{\hat{S}} |0\rangle \quad (3.2)$$

Der entsprechende Energieerwartungswert dieser Wellenfunktion nimmt dann die Gestalt

$$E(A, A^*, S, S^*) = \langle 0 | e^{-\hat{S}} e^{-\hat{A}} \hat{H} e^{\hat{A}} e^{\hat{S}} | 0 \rangle \quad (3.3)$$

$$\approx \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle + \langle 0 | [\hat{A}, \hat{H}] | 0 \rangle \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} &+ \langle 0 | [\hat{S}, \hat{H}] | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle 0 | [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{H}]] | 0 \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \langle 0 | [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{H}]] | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle 0 | [\hat{S}, [\hat{A}, \hat{H}]] | 0 \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \langle 0 | [\hat{A}, [\hat{S}, \hat{H}]] | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (3.5)$$

an, in der er nach *Baker-Campbell-Hausdorff* (BCH) entwickelt wurde. Der Erwartungswert hängt nun allgemein auch von den komplex konjugierten Parametern ab<sup>1</sup>. Durch Einführung der folgenden Notation

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle &= E_0 \\ \langle 0 | [\hat{A}, \hat{H}] | 0 \rangle &= \underline{A}^\dagger \underline{F} \\ \langle 0 | [\hat{S}, \hat{H}] | 0 \rangle &= \underline{S}^\dagger \underline{V} \\ \langle 0 | [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{H}]] | 0 \rangle &= \underline{A}^\dagger \underline{\underline{G}} \underline{A} \\ \langle 0 | [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{H}]] | 0 \rangle &= \underline{S}^\dagger \underline{\underline{M}} \underline{S} \\ \langle 0 | [\hat{S}, [\hat{A}, \hat{H}]] | 0 \rangle &= \underline{A}^\dagger \underline{\underline{Z}} \underline{S} \\ \langle 0 | [\hat{A}, [\hat{S}, \hat{H}]] | 0 \rangle &= \underline{S}^\dagger \underline{\underline{Z}}^\dagger \underline{A} \end{aligned}$$

kann der Energieerwartungswert in Matrixform dargestellt werden:

$$E(A, A^*, S, S^*) \approx E_0 + \begin{pmatrix} \underline{A}^\dagger & \underline{S}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{F} \\ \underline{V} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \underline{A}^\dagger & \underline{S}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\underline{G}} & \underline{\underline{Z}} \\ \underline{\underline{Z}}^\dagger & \underline{\underline{M}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{A} \\ \underline{S} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Die erste Zeile bezieht sich nun auf den Spinor-, die zweite auf den Konfigurationsraum. Führt man in letzterem eine Optimierung mit einer vollständigen Entwicklung in der betreffenden Basis durch (*Full-CI*), so verschwindet der Konfigurationsgradient  $\underline{V}$  und man gelangt zu einem Spezialfall des MCSCF, der Complete-Active-Space- (CAS) SCF-Methode, die wegen ihrer großen Bedeutung separat diskutiert werden soll. Die Minimierung des Energieerwartungswertes ist prinzipiell auf verschiedenere Weise möglich. Zwei wichtige Verfahren werden hier im folgenden diskutiert:

<sup>1</sup>In den technischen Realisierungen dieser Arbeit wird allerdings stattdessen mit Real- und Imaginärteilen gearbeitet

### 3.2.3 Lösung des MCSCF-Gleichungssystems

#### Quasi-Newton-Raphson-Verfahren

Wendet man die Minimierungsbedingungen (3.1) direkt auf (3.6) an, so erhält man ein Newton-Raphson-Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} \underline{F} \\ \underline{0} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \underline{G} & \underline{Z} \\ \underline{Z}^\dagger & \underline{H} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{A} \\ \underline{S} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{0} \\ \underline{0} \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Hier wird vorausgesetzt, daß die Optimierung im Konfigurationsraum mit einer vollständigen Entwicklung durchgeführt wurde, man also ein CASSCF anstrebt. Eade und Robb [92] skizzieren die Minimierung und ein Verfahren zur Erstellung einer genäherten Hessematrix.

Das Gleichungssystem (3.7) wird zunächst algebraisch gefaltet, und mit der Definition  $\underline{M}' = \underline{G} - \underline{Z}\underline{H}^{-1}\underline{Z}^\dagger$  erhält man

$$\underline{F} + \underline{G}\underline{A} = \underline{0}, \quad (3.8)$$

wenn man annimmt, daß die Kopplung von Spinor- und Konfigurationsparametern, repräsentiert durch  $\underline{Z}$ , klein ist. Dies ist einerseits in aller Regel eine akzeptable Annahme, besonders in Anbetracht der Tatsache, daß keine exakte Hessematrix, sondern nur eine gute Approximation gefordert ist, die die Konvergenz des iterativen Verfahrens ermöglicht. Somit verbleibt in Gl. (3.8) nur die Spinor-Spinor-Hessematrix  $\underline{G}$ .

Die iterative Annäherung an die volle Lösung  $\underline{A}$  durch Ansatz einer nullten Näherung und Berechnung des Residuums etc. ist auf diesem direkten Weg im MCSCF problematisch, weil man auf lineare Richtungssuche angewiesen ist. Die Methode von Murtagh und Sargent [93] umgeht diese Schwierigkeit durch iterativen „update“ der inversen Hessematrix  $\underline{S} = \underline{G}^{-1}$ . Diese wird hierbei nach folgender Rekursionsformel bestimmt:

$$\underline{S}_k = \underline{S}_{k-1} + \frac{\left[ \underline{A}_k - \underline{A}_{k-1} - \underline{S}_{k-1} (\underline{E}_k - \underline{E}_{k-1}) \right] \left[ \underline{A}_k - \underline{A}_{k-1} - \underline{S}_{k-1} (\underline{E}_k - \underline{E}_{k-1}) \right]^T}{(\underline{E}_k - \underline{E}_{k-1})^T \left[ \underline{A}_k - \underline{A}_{k-1} - \underline{S}_{k-1} (\underline{E}_k - \underline{E}_{k-1}) \right]} \quad (3.9)$$

Den Startpunkt bildet der Iterationspunkt  $k = 1$ . Benötigt werden also eine nullte Näherung  $\underline{A}_0$ , der Gradient  $\underline{E}_0$  und eine approximative Spinorhessematrix  $\underline{G}$ , die diagonal angesetzt wird, so daß die Invertierung trivial ist. Der Schrittvektor  $\Delta \underline{A}_1 = \underline{A}_1 - \underline{A}_0$  ergibt sich zu  $\Delta \underline{A}_1 = -\underline{S}_0 \underline{E}_0$ , so daß man direkt  $\underline{A}_1$  und durch Ableitung den neuen Gradienten  $\underline{E}_1$  an dieser Stelle erhält. Mit Hilfe von 3.9 bestimmt sich die inverse Hessematrix usw. . Als Konvergenzkriterien setzt man einerseits einen Minimalwert für den Gradienten ( $\underline{E}_n < \underline{\delta}_n$ ), einen Minimalradius für die Schrittlänge ( $\Delta \underline{A}_n < \underline{\xi}_n$ ) und schließlich eine Obergrenze für die Veränderung der MCSCF-Energie von einer Iteration zur nächsten.

Der Weg zu einer genäherten Hessematrix der genannten Art wird in dieser Arbeit im Rahmen des spinabhängigen MCSCF/CASSCF erläutert und die Berechnung der Matrixelemente explizit vorgeführt. Details finden sich im vierten Kapitel.

### „Preconditioned Conjugate Gradient“ (PCG) –Methode

Dieses Verfahren zur Lösung linearer Gleichungssysteme hat sich in der Quantenchemie als sehr erfolgreich erwiesen [94]. Eine eingehende Diskussion findet sich in [95]. Im wesentlichen iteriert man auf das Verschwinden eines Residuums für den Lösungsvektor  $\underline{A}$  hin und muß dabei in jedem Iterationsschritt nur eine Matrixmultiplikation der Hessematrix mit dem aktuellen Residuum durchführen. Der Restaufwand entspricht dem der Berechnung von sechs Skalarprodukten in der Dimension des Problems, so daß das Verfahren für dünn besetzte Hessematrizen sehr günstig wird. In jeder Iteration ist dabei die Suchrichtung zur der vorangegangenen Iteration konjugiert (d.h. orthogonal), so daß Konvergenz spätestens nach einer Anzahl von Iterationen eintritt, die der Dimension des Problems entspricht. Approximiert man ferner die positiv definite Hessematrix gut durch eine Vorkonditionierungsmatrix, so läßt sich zeigen, daß man trotz des zusätzlichen Aufwandes, der durch die Lösung des zusätzlichen Gleichungssystems mit dieser Matrix entsteht, eine lohnenswerte Konvergenzbeschleunigung erzielen kann. Die geeignete Wahl der Vorkonditionierungsmatrix wird von mehreren Autoren diskutiert (in [95]).

### 3.2.4 CASSCF–Verfahren

Diese Variante des MCSCF nimmt eine zentrale Stellung ein. Wenn sich die Frage stellt, wie man eine qualitativ richtige Beschreibung des Valenzraumes eines Moleküls und damit seines Verhaltens bei Dissoziation, der Art der Molekülbindung selbst oder seiner Reaktion mit einem anderen System erhalten kann, so ist es fast in aller Regel eine CASSCF–Rechnung, die eine erste Übersicht über die Verhältnisse im Valenzbereich des Moleküls liefert [96, 97]. Typischerweise dient ein CASSCF zur Ermittlung des energetisch tiefstliegenden Zustandes einer bestimmten Symmetrie und zur Erzeugung einer „guten“ Einteilchenbasis für diese Symmetrie. Angeregte Zustände des Systems werden anschließend unter Verwendung dieser optimierten Basis mit Hilfe von CI–Programmen ermittelt, wobei es sich bei diesen Zuständen durchaus auch um solche einer anderen Symmetrie handeln kann, wie in einer Studie am Platinhydridmolekül gezeigt [98]. Beispiele für Rechnungen mit CASSCF–Orbitalen verschiedener Symmetrien finden sich ebenfalls in [98] und in [99] für Thoriummonoxid.

Zum Spezialfall des MCSCF wird die CASSCF–Methode durch die Aufteilung des Orbital– (Spinor–) raumes in einen inaktiven, einen aktiven und einen virtuellen Teilraum. Die Funktionen des inaktiven Teilraumes bleiben dabei stets voll besetzt<sup>2</sup>, die des virtuellen gänzlich unbesetzt. Im aktiven Teilraum<sup>3</sup> hingegen werden alle möglichen Slaterdeterminanten konstruiert (und gegebenenfalls zu CSF linearkombiniert) und in diesem Raum eine Full (F)CI–Optimierung der entsprechenden Entwicklungskoeffizienten durchgeführt. Der entscheidende Schritt ist demzufolge die Auswahl des aktiven Teilraumes, die mit großer Sorgfalt vorgenommen werden muß. Einerseits wird zwar eine

<sup>2</sup>zwei Elektronen im Fall von Orbitalen, eines im Spinorfall

<sup>3</sup>Die aktiven Orbitale sind allgemein variabel besetzt; transformiert man sie nach einem Optimierungsschritt auf natürliche Orbitale [100, 101], so ergeben sich reelle Besetzungszahlen zwischen 0 und 2. Hierauf wird im sechsten Kapitel näher eingegangen.

vollständige Entwicklung (im Fockraum) durchgeführt, andererseits jedoch kann die Anzahl der gewählten Funktionen eine gewisse Höchstgrenze nicht überschreiten, da die Zahl der Entwicklungsterme sonst nicht mehr handhabbar wäre. Die Weyl-Formel (in [96])

$$N_{CAS} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{\frac{N}{2}-S} \binom{n+1}{\frac{N}{2}+S+1}$$

mit  $N$  als Zahl aktiver Elektronen,  $n$  aktiven Orbitalen und einem Gesamtspin  $S$  gibt die Länge einer solchen Entwicklung im nichtrelativistischen CASSCF an. Bei 10 Elektronen in 10 Orbitalen ergäbe sich für einen Triplettzustand bereits eine Entwicklungslänge von ca.  $10^6$  Termen.

Bei der Auswahl der aktiven Orbitale ist darauf zu achten, daß die bindungsbildenden Funktionen Berücksichtigung finden; desweiteren ist es wichtig, daß den als vorwiegend besetzt angenommenen, bindenden Orbitalen entsprechende antibindende Pendanten zur Seite gestellt werden, so daß eine ausgewogene Beschreibung statischer Korrelation, d.h. Nahe-Entartung von Systemkonfigurationen, ermöglicht wird. In [98, 99] wird ausführlich dargestellt, wie brauchbare aktive Räume konstruiert und die betreffenden CASSCF-Rechnungen durchgeführt werden.

Das im fünften und sechsten Kapitel beschriebene Programm ist ein allgemeines direktes CI-Programm, kann also die für das CASSCF notwendige FCI-Optimierung unter Verwendung spinabhängiger Hamiltonoperatoren durchführen. Zudem wird im folgenden Kapitel der spinabhängige Formalismus für die Optimierung im Spinorraum im Detail dargestellt, womit die Grundlage für spinabhängige CASSCF-Berechnungen gelegt ist.

## 3.3 Zeitumkehr und die Kramersbasis

### 3.3.1 Grundlegendes

Ein zentraler, aus der Quantentheorie lokaler Felder direkt deduzierbarer Satz ist das CPT- oder Lüders-Pauli-Theorem [102, 103]. Es besagt, daß die Grundgleichungen dieser Theorie invariant unter gleichzeitiger Anwendung der Operatoren für Ladungskonjugation (C), räumliche Inversion (P) und Zeit- (oder besser Bewegungs-) umkehr sind, CPT also eine Symmetrie der Theorie ist. Man kann diese Aussage formal als die Gültigkeit folgender Beziehung für ein Skalarprodukt darstellen:

$$(\Psi_0, \phi_1(x_1) \dots \phi_n(x_n) \Psi_0) = (-1)^{JF} (\Psi_0, -\phi_n(x_n) \dots -\phi_1(x_1) \Psi_0)$$

$\Psi_0$  steht für den Vakuumzustand,  $\phi_i$  ist ein Spinor-Feldoperator,  $J$  bezeichnet die Anzahl der Indizes, die sich auf komplex konjugierte Transformationen der speziellen komplexen Lorentzgruppe beziehen, und  $F$  die Anzahl der halbzahligen Spinorfelder. Formal bedeutet eine CPT-Operation, daß alle Feldoperatoren  $\phi(x)$  durch  $\phi(-x)$  ersetzt werden und ihre Reihenfolge umgekehrt wird. Auf dem Weg zu einer Quantentheorie der Gravitation wurde versucht [24], mittels spontaner Brechung der CPT-Symmetrie kosmologische Phänomene wie den kosmologischen Zeitpfeil zu erklären, indem man



beispielsweise symmetrische Superpositionen der Wellenfunktionen für die Rückwärts- und die Vorwärtsrichtung in der Zeit bildete. Ein neuerer Ansatz beschreibt ein Universum ohne Randbedingungen, in dem die Wellenfunktion des Universums invariant unter CPT-Operation ist [23, 104]. In den angesprochenen Feldtheorien — und damit auch in allen approximativen Ansätzen dieser Arbeit — bleibt die CPT-Symmetrie jedoch unangetastet. Geht man ferner davon aus, daß CP-verletzende Prozesse keine Rolle spielen, so läßt sich unmittelbar folgern [104], daß die Operation T alleine auch eine Symmetrie der Theorie sein muß. So kann die Invarianz der Diracgleichung unter Zeitumkehr ohne allzu großen Aufwand verifiziert werden [60].

Angesichts des hohen Rechenaufwandes, der bei der quantenchemischen Behandlung von Vielteilchensystemen unter expliziter Berücksichtigung des Spins getrieben werden muß, bietet die Ausnutzung der Zeitumkehrsymmetrie die Möglichkeit, die Anzahl der zu berechnenden Terme um nahezu einen Faktor zwei zu reduzieren. Wie dies im einzelnen zustande kommt, wird im fünften Kapitel beschrieben. Der nächste Abschnitt erläutert in einiger Ausführlichkeit, wie ein Operator der Zeitumkehr konstruiert und seine Wirkung auf Basisfunktionen dargestellt werden kann. In den folgenden Abschnitten wird dieses Konstrukt verwendet, um Zweitquantisierungsoperatoren an die Zeitumkehrsymmetrie zu adaptieren, so daß sich alle Ausdrücke nach dieser Symmetrie klassifizieren lassen.

### 3.3.2 Folgerungen. Das Kramers-Theorem

Zur Konstruktion des Bewegungsumkehroperators geht man vom Schrödingerbild zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion aus [105]:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\Psi\rangle \quad (3.10)$$

Sei nun  $\hat{K}$  der Operator der Bewegungsumkehr und  $|\Psi_K\rangle = \hat{K} |\Psi\rangle$ . Man fordert für den  $\hat{K}$ -transformierten Zustand die negative Zeitentwicklung gemäß

$$\begin{aligned} |\Psi_K(t)\rangle &= \hat{K} |\Psi(t)\rangle = e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\Psi_K\rangle \\ \Rightarrow |\Psi(t)\rangle &= \hat{K}^{-1} e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{K} |\Psi\rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

Vergleich von (3.10) mit (3.11) liefert dann

$$\hat{K}^{-1} e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{K} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \quad (3.12)$$

Entwickelt man die  $e$ -Funktionen in Potenzreihen und berücksichtigt nur Glieder bis zur ersten Ordnung, so gelangt man zu folgender Beziehung

$$\hat{K}^{-1} i\hat{H}\hat{K} = -i\hat{H}$$

für den Hilbertraumoperator  $\hat{K}$  der Bewegungsumkehr. Die Annahme der Linearität für  $\hat{K}$  würde dann, wie man leicht zeigen kann, in allgemeinen Eigenwerten  $E$  und  $-E$  von  $\hat{H}$  resultieren und hätte als Konsequenz die Instabilität der Materie, was aller Beobachtung widerspricht. Da  $\hat{K}$  als Symmetrieoperator aufgrund des Wignerschen Theorems



(in [105]) unitär oder antiunitär sein muß, bleibt nur die Antilinearität als sinnvolle Eigenschaft übrig. Daraus folgt direkt die Vertauschbarkeit von  $\hat{K}$  mit  $\hat{H}$ .

Das Verhalten von Observablen unter aktiven Symmetrietransformationen wird durch

$$A_K = \hat{K}^{-1} A \hat{K}$$

beschrieben. Die Bewegungsumkehr soll als Zeitspiegelung um den Zeitpunkt  $t = 0$  aufgefaßt werden, so daß sich für Ortsoperatoren ergibt:

$$\begin{aligned}\vec{Q}_K(0) &= \vec{Q}(0) \\ \vec{Q}_K(t) &= \vec{Q}(-t)\end{aligned}$$

Für alle geschwindigkeitsbestimmten Operatoren resultiert jedoch, wie sich leicht zeigen läßt:

$$\begin{aligned}\dot{\vec{Q}}_K(t) &= -\dot{\vec{Q}}_K(-t) \\ \vec{P}_K(t) &= -\vec{P}_K(-t) \\ \vec{L}_K(t) &= -\vec{L}_K(-t)\end{aligned}$$

Die Antilinearität von  $\hat{K}$  macht die Einführung einer Quantenzahl für die Bewegungsumkehr unmöglich, weil eine Umnormierung angenommener Eigenvektoren von  $\hat{K}$  zur Änderung der zugehörigen Eigenwerte führt. Letztere haben aus diesem Grund auch keine physikalische Bedeutung. Vielmehr läßt sich zeigen, daß für  $\hat{K}$

$$\hat{K}^2 = a\mathbf{1}$$

gilt, und daß  $a$  reell ist und die Werte  $+1$  oder  $-1$  annehmen muß. Hieraus kann man das wichtige „Kramers–Theorem“ ableiten:

Es gelte die Eigenwertgleichung  $\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle$  und  $\hat{K}^2$  sei  $-1$ . Wenn  $\hat{H}$  und  $\hat{K}$  vertauschen, so ist auch  $(\hat{K}|E\rangle)$  Eigenfunktion von  $\hat{H}$  zum selben Eigenwert  $E$ . Dann muß  $E$  mindestens zweifach entartet sein. Wäre dies nämlich nicht der Fall, so folgte  $\hat{K}|E\rangle = |E\rangle$  und damit  $\hat{K}^2|E\rangle = |E\rangle$ , was der Annahme widerspricht. Im Falle von  $\hat{K}^2 = +1$  ist keine Entartung zwingend. Somit lautet das Kramers–Theorem zusammengefaßt [106]:

Ohne externe magnetische Felder ist der Hamiltonoperator invariant unter Bewegungsumkehr. Wenn  $\hat{K}^2 = -1$ , so können die Energieniveaus  $n$ -fach entartet sein ( $n$  geradzahlig). Wenn  $\hat{K}^2 = +1$ , so bringt die Bewegungsumkehrsymmetrie keine weitere Entartung hervor.

Das Kramers–Theorem hat weitreichende Konsequenzen, die jedoch weiter unten angeschnitten und mittels der praktischen Durchführung näher erläutert werden sollen. Schließlich muß noch der Bewegungsumkehroperator für ein Teilchen mit Spin  $s$  explizit konstruiert werden, um die Wirkung auf fermionische Einteilchenfunktionen darstellen zu können [26]:

Man zerlegt  $\hat{K}$  gemäß  $\hat{K} = \hat{T}\hat{K}_0$ ;  $\hat{T}$  stellt die unitäre Transformation,  $\hat{K}_0$  Komplexkonjugation dar. Die Wirkung von  $\hat{K}_0$  ist mit Hilfe der Spin–Pauli–Matrizen sofort einzusehen

$$\begin{aligned}\hat{K}_0 s_x \hat{K}_0^\dagger &= s_x \\ \hat{K}_0 s_y \hat{K}_0^\dagger &= -s_y \\ \hat{K}_0 s_z \hat{K}_0^\dagger &= s_z\end{aligned}$$

und mit  $\hat{K}s\hat{K}^\dagger = -s$  und  $\hat{K}^\dagger = \hat{K}_0^\dagger \hat{T}^\dagger$  folgt direkt

$$\begin{aligned}\hat{T} s_x \hat{T}^\dagger &= -s_x \\ \hat{T} s_y \hat{T}^\dagger &= s_y \\ \hat{T} s_z \hat{T}^\dagger &= -s_z.\end{aligned}$$

Dies sind nun genau die Beziehungen für eine Drehung des Spins um die  $y$ -Achse mit dem Winkel  $\pi$ . Sie kann durch

$$\hat{T} = e^{-\frac{i}{\hbar}\pi s_y} = e^{-i\frac{\pi}{2}\sigma_y}$$

dargestellt werden (speziell für Fermionen mit  $s = \frac{1}{2}$ ).  $\hat{T}$  ist bis auf einen Phasenfaktor festgelegt, der hier aber getrost gleich eins gesetzt werden kann. Nach Potenzreihenentwicklung der  $e$ -Funktion und Gruppierung der Terme in eine Sinus- und eine Cosinusreihe, lautet  $\hat{K}$  schließlich als zweikomponentiger Operator<sup>4</sup>

$$\hat{K} = -i\sigma_y \hat{K}_0.$$

Im Vielteilchenfall ist  $\hat{K}$  einfach das Tensorprodukt der Bewegungsumkehroperatoren für jedes Einzelteilchen.

Die räumlichen Teile der verwendeten Basisfunktionen sind stets reell. Zwar enthalten die Gaußfunktionen komplexe Kugelflächenfunktionen, jedoch werden hier deren reelle Linearkombinationen verwendet. Somit genügt es, bei der Wirkung von  $\hat{K}$  auf die Basisfunktionen den Spinteil zu betrachten. Seien

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

dann ergibt sich sofort

$$\begin{aligned}\hat{K}\alpha &= -i \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \beta \\ \hat{K}\beta &= -\alpha\end{aligned}$$

<sup>4</sup>Den entsprechenden Hilbertraumoperator für Dirac–Spinoren bildet man einfach über das Tensorprodukt  $\hat{K}^{4c} = 1_2 \otimes \hat{K}$

Die Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  stellen also das einfachst mögliche Beispiel eines Kramers-Paares dar. Am Beispiel dieses Einfermionenzustandes sieht man leicht ein, daß sich die Gleichung  $K^2 = +\mathbf{1}$  auf geradzahlig Mehrfermionenzustände und analog  $\hat{K}^2 = -\mathbf{1}$  auf ungeradzahlig Mehrfermionenzustände verallgemeinern läßt. Insgesamt gilt für  $n$  Fermionen:

$$\hat{K}^2 = (-\mathbf{1})^n$$

### 3.3.3 Kramersbasis von Spinoren

Die im folgenden zur Anwendung kommende Basis ist ein Satz von zweikomponentigen Funktionen im Hilbertraum, der allgemein aus einem Produkt von skalaren, rein räumlichen Funktionen und Spinfunktionen gebildet wird. Hierbei sind als Spinfunktionen nicht nur einfache  $\alpha$ - und  $\beta$ -Funktionen zugelassen, sondern auch beliebige Linearkombinationen dieser. Diese ergeben sich aus der jeweiligen Doppelgruppensymmetrie (siehe dort) des betrachteten Systems. Um Zeitumkehrsymmetrie ausnutzen zu können, wird den Spinfunktionen allerdings auferlegt, daß sie paarweise durch Anwendung des Zeitumkehroperators auseinander hervorgehen, und zwar gemäß:

$$\begin{aligned}\hat{K}\phi_I &= \overline{\phi_I} \\ \hat{K}\overline{\phi_I} &= -\phi_I\end{aligned}$$

Der Basissatz besteht folglich aus einem Satz von Funktionen der Art  $\chi_I$  (unbarred oder im folgenden als „ungequert“ bezeichnet<sup>5</sup>) und einem der Art  $\overline{\chi_I}$  (barred oder „gequert“.). Zur Vereinfachung wird später schlicht ein gequert oder ungequert Index als Repräsentant der eigentlichen Funktion gebraucht.

Die Basisfunktionen, die in den im fünften und sechsten Kapitel beschriebenen Programmen zur Anwendung kommen, sind molekulare Spinoren. Ein solcher Spinor besteht dann aus einer Linearkombination verschiedener räumlicher Funktionen mit den entsprechenden Spinteilen, so daß nur atomare Funktionen ein und derselben Symmetrie in der Doppelgruppe enthalten sind. Es werden zwei Sätze gebildet, ein ungequert und ein gequert molekularer Spinorsatz, wobei die einzelnen Spinoren paarweise mit einem Partner des anderen Satzes über  $\hat{K}$  gekoppelt sind. Die Struktur der sich daraus ergebenden Transformationsmatrizen wird im fünften Kapitel eingehend diskutiert.

## 3.4 Operatoren in der Kramersbasis

Der Hamiltonoperator, der im folgenden zur Anwendung kommen soll, ist allgemein spinabhängig, das heißt er hängt auch von komplexen Größen ab. Er wird, wie der gesamte Formalismus dieser Arbeit auch, in zweiter Quantisierung dargestellt. Um eine Symmetrieblockung in bezüglich Bewegungsumkehr symmetrische und antisymmetrische Ausdrücke zu gewährleisten, müssen die entsprechenden Erzeuger der unitären Gruppe, die

<sup>5</sup>Der Einfachheit halber sei das Verb „queren“ erfunden. Es ist als schwaches Verb definiert; das Imperfekt lautet also „querte“, das Perfekt „gequert“.

Basisoperatoren aller Observablenoperatoren, daraufhin angepaßt werden. Eine Arbeit von Aucar et al. [107] dokumentiert das Verfahren; die wesentlichen Punkte sollen hier kurz angesprochen werden:

Ein allgemeiner hermitescher oder antihermitescher, relativistischer Einelektronenoperator kann in zweiter Quantisierung als

$$\hat{W} = \sum_{IJ}^{2N} W_{IJ} I^\dagger J$$

geschrieben werden. Hierbei bezeichnet  $N$  die Anzahl der Orbitale in der Basisentwicklung. Führt man, wie oben beschrieben, Kramerspartner ein, so lautet  $\hat{W}$ :

$$\hat{W} = \sum_{IJ}^N = \left( W_{IJ} I^\dagger J + W_{\bar{I}\bar{J}} \bar{I}^\dagger \bar{J} + W_{\bar{I}J} \bar{I}^\dagger J + W_{I\bar{J}} I^\dagger \bar{J} \right).$$

Mit Hilfe der Eigenschaften von  $\hat{K}$  erhält man

$$\hat{W} = \sum_{IJ}^N = \left( W_{IJ} I^\dagger J \pm W_{IJ}^* \bar{I}^\dagger \bar{J} + W_{\bar{I}J} \bar{I}^\dagger J \mp W_{\bar{I}J}^* I^\dagger \bar{J} \right).$$

Die wechselnden Vorzeichen resultieren daraus, ob  $\hat{W}$  symmetrisch oder antisymmetrisch bzgl. Bewegungsumkehr ist. Hier werden beide Fälle gleichzeitig betrachtet. Ersetzt man nun in den sonst üblichen  $E$ -Operatoren (z.B. [108], Singulett- bzw. Triplettoperatoren, siehe auch [18]) die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinorbitale einfach durch die korrespondierenden Kramerspaare, so lauten die Operatoren

$$\begin{aligned} E_{IJ}^\pm &= I^\dagger J \pm \bar{I}^\dagger \bar{J} \\ E_{\bar{I}\bar{J}}^\pm &= \bar{I}^\dagger \bar{J} \mp I^\dagger J. \end{aligned}$$

Die „+“ -Linearkombination zeigt Invarianz, die andere Varianz bzgl. Bewegungsumkehr. Unter Verwendung dieser Definitionen stellen sich Real- und Imaginärteil des Operators  $W$  wie folgt dar:

$$\begin{aligned} \text{Re}(\hat{W}) &= \sum_{IJ}^N \left[ \text{Re}(W_{IJ}) E_{IJ}^\pm + \text{Re}(W_{\bar{I}\bar{J}}) E_{\bar{I}\bar{J}}^\pm \right] \\ \text{Im}(\hat{W}) &= \sum_{IJ}^N \left[ \text{Im}(W_{IJ}) E_{IJ}^\mp + \text{Im}(W_{\bar{I}\bar{J}}) E_{\bar{I}\bar{J}}^\mp \right] \end{aligned}$$

Zwar lassen sich Real- und Imaginärteile getrennt entweder rein symmetrisch oder rein antisymmetrisch darstellen, nicht aber der gesamte Operator. Diese ernste Konsequenz vernichtet die Möglichkeit der Symmetrieblockung. Führt man jedoch eine neue Definition der Basisoperatoren gemäß

$$\begin{aligned} X_{IJ}^\pm &= I^\dagger J \pm \bar{J}^\dagger \bar{I} \\ X_{\bar{I}\bar{J}}^\pm &= \bar{I}^\dagger \bar{J} \mp \bar{J}^\dagger \bar{I} \\ X_{I\bar{J}}^\pm &= I^\dagger \bar{J} \mp J^\dagger \bar{I}. \end{aligned} \tag{3.13}$$

ein, so bleibt die Bewegungsumkehrsymmetrie erhalten. Im nächsten Abschnitt wird erläutert, welche Form allgemeine Operatoren auf diese Weise annehmen.

Zusammengefaßt kann man sagen, daß bei gegebenem Bewegungsumkehrverhalten eines Operators dieser in folgende  $X$ -Operatoren zerfällt:

	hermitesch	antihermitesch
$K$ – invariant	$\hat{X}^+$	$\hat{X}^-$
$K$ – variant	$\hat{X}^-$	$\hat{X}^+$

Die adjungierten Operatoren ergeben sich zu

$$X_{IJ}^{-\dagger} = \left( I^\dagger J - \bar{J}^\dagger \bar{I} \right)^\dagger = J^\dagger I - \bar{I}^\dagger \bar{J} = X_{JI}^- \quad (3.14)$$

$$X_{\bar{I}\bar{J}}^{-\dagger} = \left( \bar{I}^\dagger \bar{J} + \bar{J}^\dagger \bar{I} \right)^\dagger = J^\dagger \bar{I} + I^\dagger \bar{J} = X_{\bar{J}\bar{I}}^- \quad (3.15)$$

$$X_{\bar{I}\bar{J}}^{-\dagger} = X_{\bar{J}\bar{I}}^-. \quad (3.16)$$

Die entsprechenden Zweiteilchenoperatoren können unter denselben Voraussetzungen allgemein wie folgt dargestellt werden [65]:

$$x_{IJKL}^{s_1 s_2} = X_{IJ}^{s_1} X_{KL}^{s_2} - \delta_{JK} I^\dagger L - s_1 \delta_{JK} \bar{J}^\dagger L - s_2 \delta_{J\bar{L}} I^\dagger \bar{K} - s_1 s_2 \delta_{\bar{I}\bar{L}} \bar{J}^\dagger \bar{K}, \quad (3.17)$$

$s_1$  und  $s_2$  sind wieder Superindizes für die Bewegungsumkehrsymmetrie. Jeder benötigte  $x$ -Operator kann nun durch queren der betreffenden Indizes erzeugt werden. Hierbei ist zu beachten, daß ein Spinor und sein gequertes Pendant niemals äquivalent sein können, d.h.

$$\delta_{I\bar{J}} = \langle \phi_I | \overline{\phi_J} \rangle = 0. \quad (3.18)$$

Natürlich verschwindet das Integral auch dann, wenn  $I = J$ . Formel (3.17) ist lediglich der Ausgangspunkt zur Ermittlung der eigentlichen Zweiteilchenoperatoren. Will man beispielsweise genau den Term mit den Indextypen  $IJKL$  erhalten, so sind also der dritte und vierte Term auf der rechten Seite von (3.17) gleich null, eben weil das Überlappungsintegral zweier Spinoren aus den verschiedenen Kramersbasissätzen verschwindet. Ist man am Operator mit den Indextypen  $\bar{I}\bar{J}\bar{K}\bar{L}$  interessiert, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$x_{\bar{I}\bar{J}\bar{K}\bar{L}}^{s_1 s_2} = X_{\bar{I}\bar{J}}^{s_1} X_{\bar{K}\bar{L}}^{s_2} - \delta_{\bar{J}\bar{K}} \bar{I}^\dagger L + s_1 \delta_{\bar{I}\bar{K}} \bar{J}^\dagger L$$

Es ist desweiteren zu beachten, daß wegen  $\hat{K}^2 = -1$  ein doppelt gequertes Index ein Minuszeichen „erzeugt“.

Die hergeleiteten Operatoren sind nicht nur im besprochenen Sinne symmetrieadaptiert, sie stellen auch eine natürliche Basis für jeden spinabhängigen Operator in zweiter Quantisierung dar und ersetzen damit die spingemittelten Operatoren nichtrelativistischer Theorien. Auf diese Weise ist eine erhebliche Verallgemeinerung des Formalismus gelungen. Die enormen Auswirkungen auf die zu berechnenden Terme, sowohl theoretisch

als auch programmtechnisch, werden in den folgenden Kapiteln deutlich. Essentiell ist in diesem Zusammenhang, daß für auftretende Kommutatoren die folgenden allgemeinen Beziehungen gelten:

$$\begin{aligned} [\hat{X}^{s_1}, \hat{X}^{s_2}] &\rightarrow \hat{X}^{-s_1 s_2} \\ [\hat{X}^{s_1}, \hat{x}^{+++}] &\rightarrow \hat{x}^{-s_1, -s_1} \end{aligned}$$

### 3.5 Parameterisierung mit Bewegungsumkehrsymmetrie

Um die Transformationen im Spinorraum durchzuführen, wird ein unitärer Operator benötigt, der als Exponentialfunktion eines antihermiteschen Operators geschrieben werden kann:

$$V = e^{\hat{A}}$$

$\hat{A}$  wird folgendermaßen hergeleitet: Wie erwähnt ist

$$\hat{A} = \sum_{IJ} \left\{ A_{IJ} a_I^\dagger a_J + A_{\bar{I}\bar{J}} a_{\bar{I}}^\dagger a_{\bar{J}} + A_{\bar{I}J} a_{\bar{I}}^\dagger a_J + A_{I\bar{J}} a_I^\dagger a_{\bar{J}} \right\}.$$

$\hat{A}$  enthält also vorerst vier unabhängige Parameter, die aus den verschiedenen Bewegungsumkehrtermen herrühren. Wie auch im spinunabhängigen Formalismus transformieren sich die Teilchenerzeuger auf dieselbe Weise wie die Zustände [9], also

$$\begin{aligned} V a_M^\dagger V^{-1} &= \tilde{a}_M^\dagger \\ V a_{\bar{M}}^\dagger V^{-1} &= \tilde{a}_{\bar{M}}^\dagger, \end{aligned}$$

Unter Bewegungsumkehr ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \hat{K} a_M^\dagger \hat{K}^{-1} &= a_{\bar{M}}^\dagger \\ \hat{K} a_{\bar{M}}^\dagger \hat{K}^{-1} &= -a_M^\dagger \end{aligned}$$

Ein transformierter Operator läßt sich mit Hilfe einer BCH-Entwicklung als

$$\tilde{a}_M^\dagger = V a_M^\dagger V^{-1} = a_M^\dagger + [\hat{A}, a_M^\dagger] + \frac{1}{2} [\hat{A}, [\hat{A}, a_M^\dagger]] + \dots$$

schreiben. Die Kommutatoren von  $\hat{A}$  mit einzelnen Operatoren lassen sich leicht berechnen, so daß man bei Entwicklung bis zur ersten Ordnung erhält:

$$\tilde{a}_M^\dagger \approx a_M^\dagger + \sum_I \left\{ A_{IM} a_I^\dagger + A_{\bar{I}M} a_{\bar{I}}^\dagger \right\}$$

Die Terme höherer Ordnung ergeben Ausdrücke wie beispielsweise

$$\sum_{KL} A_{KL} A_{LM} K^\dagger,$$

wenn man nur den jeweils ersten Term der beiden beteiligten Entwicklungen betrachtet. Da sich die Operatoren stets zu einfachen Erzeugern reduzieren und man darüberhinaus an einer linearen Parameterisierung interessiert ist, kann man die in  $A$  quadratischen und höhere Terme vernachlässigen. Analog ergibt

$$\tilde{a}_M^\dagger \approx a_M^\dagger + \sum_I \left\{ A_{IM} a_I^\dagger + A_{IM} a_I^\dagger \right\}. \quad (3.19)$$

Man erhält einen Ausdruck für  $\tilde{a}_M^\dagger$  auch mit Hilfe der Bewegungsumkehroperation, nämlich

$$\tilde{a}_M^\dagger = \hat{K} \tilde{a}_M^\dagger \hat{K}^{-1} \approx a_M^\dagger + \sum_I \left\{ A_{IM}^* a_I^\dagger - A_{IM}^* a_I^\dagger \right\}, \quad (3.20)$$

wobei die Wirkung der Bewegungsumkehr auf die Operatoren und Parameter verwendet wird. Die Parameter werden dabei schlicht komplex konjugiert, da sie einfache Skalare sind. Somit ergeben sich durch Vergleich von (3.19) und (3.20) folgende Beziehungen für die Parameter:

$$\begin{aligned} A_{IM}^* &= A_{IM} \\ -A_{IM}^* &= A_{IM}. \end{aligned}$$

Nun muß noch die (geforderte) Antihermitizität von  $\hat{A}$  verwendet werden, um die komplexen Parameter wieder in reelle zu überführen:

$$\begin{aligned} A_{IM}^* &= \langle I | \hat{A} | M \rangle^* = \langle \hat{A} M | I \rangle = \langle M | \hat{A}^\dagger | I \rangle \\ &= -\langle M | \hat{A} | I \rangle = -A_{MI} \\ &\text{und ebenso} \\ A_{IM}^* &= -A_{M\bar{I}} \end{aligned}$$

Kombination der letzten vier Gleichungen liefert

$$\begin{aligned} -A_{MI} &= A_{IM} \\ A_{M\bar{I}} &= A_{IM}. \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen, einfacher Umbenennung von Indizes und den Definitionen der Einteilchen- $\hat{X}$ -Operatoren gemäß 3.13 läßt sich  $\hat{A}$  dann schreiben als

$$\hat{A} = \sum_{IJ} \left\{ A_{IJ} \hat{X}_{IJ}^- + \frac{1}{2} \left( A_{I\bar{J}} \hat{X}_{I\bar{J}}^- + A_{I\bar{J}} \hat{X}_{I\bar{J}}^- \right) \right\}. \quad (3.21)$$

Der Operator  $\hat{A}$  reduziert sich infolge dieser Betrachtung auf drei unabhängige Parameter und ist außerdem vollständig in Form von  $\hat{X}^-$ -Operatoren dargestellt, was eine

konsistente Entwicklung des Formalismus ermöglicht und die nachfolgenden Berechnungen wesentlich erleichtert. Der entscheidende Punkt ist jedoch, daß die Bewegungsumkehrsymmetrie von  $\hat{A}$  auf „–“ festgelegt ist (sprich, die Operatoren der Entwicklung sind symmetrisch bzgl. Bewegungsumkehr), was die Ausnutzung dieser Symmetrie im weiteren erst möglich macht. Zum Schluß soll noch die Antihermitezität von  $\hat{A}$  verifiziert werden:

$$\begin{aligned}\hat{A}^\dagger &= \sum_{IJ} \left\{ A_{IJ}^* \hat{X}_{JI}^- + \frac{1}{2} \left( A_{IJ}^* \hat{X}_{JI}^- + A_{IJ}^* \hat{X}_{JI}^- \right) \right\} \\ &= \sum_{IJ} \left\{ -A_{JI} \hat{X}_{JI}^- - \frac{1}{2} \left( A_{IJ} \hat{X}_{IJ}^- + A_{IJ} \hat{X}_{IJ}^- \right) \right\} \\ &= -\hat{A}\end{aligned}$$

### 3.6 Gruppentheorie

Die konsistente Behandlung eines spinabhängigen Vielteilchenproblems muß allgemein zwangsläufig mit dem vollen Kalkül der Doppelgruppentheorie durchgeführt werden. In dieser Arbeit und im Programm selbst soll für alle in Frage kommenden Symmetriegruppen die volle Doppelgruppensymmetrie ausgenutzt werden, so daß Erweiterungen des Programmcodes auf höhere Doppelgruppen nur noch technische Änderungen erfordert, aber keine prinzipiellen Probleme aufwirft. Dies bedeutet nicht, daß stets die höchst mögliche Symmetriegruppe, in der ein System behandelt werden könnte, auch tatsächlich Anwendung findet, sondern daß (in aller Regel) eine Symmetriegruppe, die eine Untergruppe der höchsten Symmetriegruppe ist, gewählt wird und die Wellenfunktion, die Slaterdeterminanten, Basisfunktionen etc. nach den irreduziblen Darstellungen dieser Doppelgruppe klassifiziert werden. Die Gründe für die Wahl einer Untergruppe sind technischer Natur und werden in der Folge noch angesprochen. Neben dieser theoretischen Motivation bietet die Anwendung der Doppelgruppensymmetrie aber auch die Möglichkeit, anspruchsvollere Fälle behandeln zu können, ohne daß der Rahmen des Programms gesprengt wird.

Die explizite Berücksichtigung des Elektronenspins in Basisfunktionen, aus denen die CASSCF-Wellenfunktion letztendlich gebildet wird, d.h. den molekularen 2-Spinoren, macht ein neues Konzept für die Behandlung der Symmetrieeigenschaften der betrachteten Systeme erforderlich. Räumliche Transformationen, beispielsweise Rotationsoperationen, haben nun auch Auswirkungen auf die vorhandenen Spinfunktionen; allgemein wird eine Rotation im vollen Funktionenraum wie folgt dargestellt:

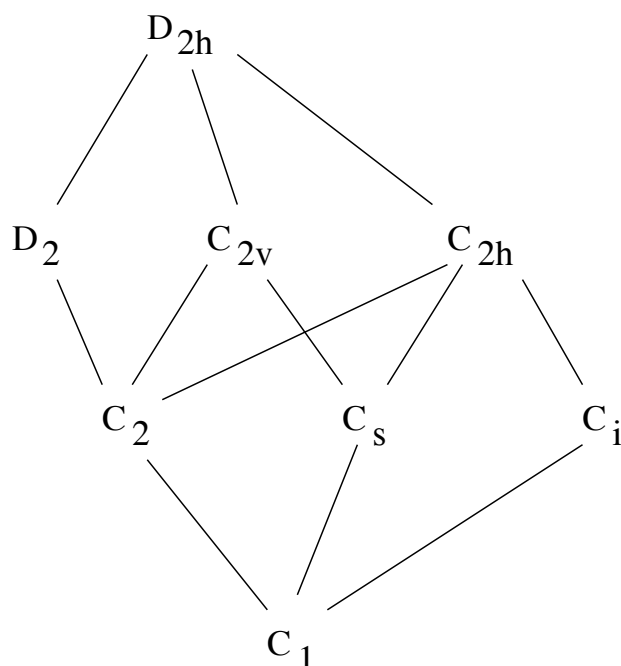
$$R = e^{-i\Theta\vec{n}\cdot\vec{l}} e^{-i\Theta\vec{n}\cdot\vec{s}},$$

Bahndrehimpuls und Spin sind hier die Erzeugenden der Rotation. Mit Hilfe von Eulerwinkeln [109] lassen sich nun die Rotationen im Spinraum als  $2 \times 2$ -Matrizen darstellen, die unitär sind und die spezielle unitäre Gruppe in zwei Dimensionen  $SU(2)$  bilden. Über eine Basistransformation läßt sich eine Abbildung der räumlichen Rotationen auf



diese Liegruppenelemente finden, wobei zwei Elementen der  $SU(2)$  jeweils ein Element der Liegruppe der einfachen räumlichen Rotationen, die die  $SO(3)$  bilden, zugeordnet ist [106]<sup>6</sup>. Dies bedeutet also, daß die Abbildung der  $SU(2)$  auf die  $SO(3)$  keinen Isomorphismus darstellt. Dieser Sachverhalt hat weitreichende Konsequenzen: Die üblich verwendeten Punktgruppen müssen um jeweils genauso viele Symmetrieelemente erweitert werden, wie sie ursprünglich enthalten, nämlich um die mit  $R(\alpha = \beta = 0, \gamma = 2\pi)$  gedrehten Operationen. Damit verdoppelt sich die Gruppenordnung und man spricht von Doppelgruppen.

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Implementierung mit der Doppelgruppe  $D_{2h}^*$  und deren Untergruppen. Das folgende Bild veranschaulicht diese Untergruppenstruktur:



Die Gründe für diese (vorläufige) Auswahl sind folgende: Die vollen Symmetriegruppen, die für zweiatomige Moleküle relevant sind ( $C_{\infty v}^*$ ,  $D_{\infty h}^*$ ), sind auch im vorliegenden spinabhängigen Fall so problematisch wie in den spinunabhängigen Programmen, da der zusätzliche Aufwand, der durch nicht-eindeutige Verknüpfungen von irreduziblen Darstellungen — d.h. direkte Produkte von Operationen, die reduzible Darstellungen ergeben — entsteht, den Gewinn durch Ausnutzung der vollen Symmetrie eher übersteigt. Auch bei einigen Doppelgruppen des obigen Schemas entsteht diese Problematik, jedoch schlimmstenfalls für Fermionen-Irreps, die maximal zweidimensional sind. Ein Verfahren, das zur Ermittlung von Basisfunktionen für diese Gruppen geeignet ist, wurde von Visscher vorgestellt [110]. Grundsätzlich rücken damit auch Gruppen wie  $O_h^*$  oder  $T_d^*$  in den Bereich des Durchführbaren, aber ihre Behandlung ist erheblich komplizierter. Da die

<sup>6</sup>Alternativ findet man diese Darstellung der  $SU(2)$  auch durch Einsetzen der Spin-Pauli-Matrizen in obige Rotationsvorschrift, diverse Fallunterscheidungen und schließlich Gruppierung der verbleibenden Terme in den Summen der entwickelten e-Funktionen zu Sinus- und Cosinus-Ausdrücken.

Systeme, die mit dem vorliegenden Programm berechnet werden sollen, nicht unbedingt in letztere Gruppen fallen, wird von ihrer Behandlung zunächst abgesehen. Zudem kann in einem solchen Fall auch eine hohe Untergruppe herangezogen werden, was in der Regel auch einen befriedigenden Ansatz darstellt. Die Charaktertafeln der Doppelgruppen mitsamt deren Eigenschaften sind in [111] zu finden.

Die betreffenden Doppelgruppen werden zunächst in drei Gruppen eingeteilt. Diese Einteilung hat auch programmtechnische Konsequenzen (siehe Kapitel fünf). Folgende Formel gibt die Kriterien dafür an, ob die Fermionen–Irreps einer bestimmten Doppelgruppe in den Wigner–Fall a, b oder c fallen [112]:

$$\frac{1}{h} \sum_S \chi^{(i)}(S^2) = \begin{cases} 1 \rightarrow \text{Fall a)} & \overline{C_1}, \overline{C_i} \\ 0 \rightarrow \text{Fall b)} & \overline{C_2}, \overline{C_s}, \overline{C_{2h}} \\ -1 \rightarrow \text{Fall c)} & \overline{C_{2v}}, \overline{D_2}, \overline{D_{2h}} \end{cases}$$

Die Summe läuft dabei über alle Symmetrieelemente der Doppelgruppe. Die Wigner–Fälle korrespondieren noch mit einer weiteren Eigenschaft der Gruppe:

Fall a	quaternionische Matrixgruppe
Fall b	komplexe Matrixgruppe
Fall c	reelle Matrixgruppe

Im Falle einer reellen Matrixgruppe lassen sich die Matrixelemente von spinabhängigen Operatoren über konstruierte symmetrieadaptierte Basisfunktionen auf reelle Form bringen. Dies ist eine erhebliche technische Vereinfachung, da die Abwicklung der CI–Algorithmen mit voll komplexwertigen Matrixelementen vergrößerten rechentechnischen Aufwand bedeutet. Die übrigen komplexen und quaternionischen Matrixgruppen werden in der vorliegenden Implementierung als komplexwertig betrachtet.

Im folgenden soll skizziert werden, wie man symmetrieadaptierte Basisfunktionen für alle erwähnten Doppelgruppen finden kann. Die oben erwähnte Arbeit von Visscher liefert den Beweis, daß man im Fall c reelle Matrixelemente aufstellen kann. Zunächst aber sei die Konstruktion an der Doppelgruppe  $C_2^*$  dargestellt, die eine abelsche Untergruppe von  $C_{2v}^*$  ist und ihr damit besondere Bedeutung zukommt.

Mit Hilfe der Eulerwinkel findet man die Darstellungsmatrizen der Symmetrieeoperationen im Spinraum für die vier Symmetrieelemente als

$$\begin{aligned} E &\rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \overline{E} &\rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ C_2(z) &\rightarrow \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} & \overline{C_2}(z) &\rightarrow \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Zwar zerfällt die echte zweidimensionale Fermionen–Darstellung von  $C_{2v}^*$ , hier in zwei eindimensionale Darstellungen, aber die Matrizen lassen sich dennoch formal in  $2 \times 2$ –Form auf 2–komponentige Spinfunktionen anwenden. Die Charaktertafel der Doppelgruppe  $C_2^*$  sei an dieser Stelle zur Illustration angeführt:

$C_2^*$	$E$	$\bar{E}$	$C_2$	$\bar{C}_2$
$\Gamma_1$	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	$i$	$-i$
$\Gamma_4$	1	-1	$-i$	$i$

Die Projektoren auf die irreduziblen Darstellungen lauten damit:

$$\begin{aligned}
P_{(C_2^*)}^{\Gamma_1} &= \frac{1}{4} [E + \bar{E} + iC_2(z) + i\bar{C}_2(z)] \\
P_{(C_2^*)}^{\Gamma_2} &= \frac{1}{4} [E + \bar{E} - iC_2(z) - i\bar{C}_2(z)] \\
P_{(C_2^*)}^{\Gamma_3} &= \frac{1}{4} [E - \bar{E} - iC_2(z) + i\bar{C}_2(z)] \\
P_{(C_2^*)}^{\Gamma_4} &= \frac{1}{4} [E - \bar{E} + iC_2(z) - i\bar{C}_2(z)]
\end{aligned}$$

Mit ihrer Hilfe findet man als Spinbasis für  $\Gamma_3 : \alpha$  und für  $\Gamma_4 : \beta$ . Der räumliche Anteil der 2–Spinoren transformiert sich nun entweder totalsymmetrisch ( $\Gamma_1$ ) oder antisymmetrisch ( $\Gamma_2$ ), so daß sich die Gesamtsymmetrie der Spinoren in dieser Doppelgruppe gemäß

$$\begin{aligned}
\Gamma_1 \otimes \Gamma_{3,4} &= \Gamma_{3,4} \\
\Gamma_2 \otimes \Gamma_{3,4} &= \Gamma_{4,3}
\end{aligned}$$

ergibt. Für Produktsymmetrien von Spinoren gilt dann, mit  $i, j \in \{3, 4\}$

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_j = \begin{cases} \Gamma_2 & \text{für } i = j \\ \Gamma_1 & \text{für } i \neq j. \end{cases}$$

Hiermit wird deutlich, daß sich eine Vielteilchenfunktion nach einer fermionischen irreduziblen Darstellung transformiert, wenn die Teilchenzahl ungerade, nach einer bosonischen Darstellung, wenn die Teilchenzahl gerade ist. Die Auswirkungen dieses Sachverhalts auf die Fockmatrizen und die Determinantenbasis des CI werden weiter unten diskutiert.

Es ist wichtig, den Zusammenhang der Doppelgruppenoperationen mit der Bewegungsumkehr klarzustellen: Wie gezeigt überführt der Kramers–Operator  $\hat{K}$  die primitiven Spinfunktionen von  $\alpha$  nach  $\beta$  und umgekehrt. Das bedeutet also, daß die Operation der Bewegungsumkehr *kein* Symmetrieelement der Doppelgruppe ist, sondern vielmehr die Funktionen, die die irreduziblen Darstellungen der Doppelgruppe aufspannen, miteinander in Beziehung setzt. Im Falle von  $C_2^*$  sind dies die Funktionen der Symmetrien  $\Gamma_3$  mit  $\Gamma_4$ , wenn es sich um Funktionen handelt, die eine ungerade Zahl von Fermionen beschreiben (daher Fermionen–Irreps). Wenn es sich hingegen um eine Funktion handelt, die eine geradzahlige Anzahl von Fermionen beschreibt, so führt die Bewegungsumkehr

nicht zu einem Wechsel der Symmetrie, wie sich leicht zeigen läßt. Die physikalische Ursache hierfür liegt in den Transformationseigenschaften von Teilchen mit halbzahligem Spin, die sich wesentlich von denen mit ganzzahligem Spin unterscheiden, wie in den vorangegangenen Abschnitten über Bewegungsumkehr diskutiert worden ist. Zu beachten ist weiter, daß in den quaternionischen Matrixgruppen beide Spinfunktionen in ein und dieselbe Darstellung fallen, somit  $\hat{K}$  auch im Falle einer fermionischen Funktion keinen Wechsel der Symmetrie verursacht, wenn es sich um eine geradzahlige Anzahl von Fermionen handelt (bosonische Irreps). Bei der Programmierung muß dies mit besonderer Sorgfalt bedacht werden, weil die Spinoren, die zu einer Symmetrie gehören, nicht untereinander die Kramers–Paare bilden, sondern eben ihren Partner in der zugehörigen anderen Symmetrie finden (im Falle von  $C_2^*$ ,  $C_s^*$  oder  $C_{2h}^*$ ), obwohl in einer einzelnen Symmetrie ein Teil der ungequerten und ein Teil der gequerten Spinoren vorhanden ist. Bei der Beschreibung der Integraltransformation in Kapitel 5 wird dies sehr deutlich werden.

Für die Doppelgruppe  $C_s^*$  gelten exakt dieselben Ausführungen wie für  $C_2^*$ , nur daß in  $C_s^*$  das Symmetrieelement eine Spiegelebene statt einer Drehachse ist. Die algebraische Struktur der beiden Gruppen ist äquivalent.

Einige Worte seien noch zu der höchsten Doppelgruppe gesagt, die im CI–Programm dieser Arbeit Anwendung findet, die Gruppe  $C_{2h}^*$ . Hier gibt es jeweils vier bosonische und vier fermionische Darstellungen, wobei letztere wieder paarweise untereinander über  $\hat{K}$  in Beziehung stehen. Da  $C_{2h}^*$  eine Untergruppe von  $D_{2h}^*$  ist, werden hochsymmetrische Systeme wie Atome und homonukleare, zweiatomige Moleküle vorzugsweise in dieser Doppelgruppe behandelt. Systeme, denen eine zur Hauptdrehachse orthogonale Spiegelebene fehlt, werden in den  $D_{2h}^*$ –Untergruppen  $C_2^*$  oder  $C_s^*$  berechnet. Die Spinoroptimierung sollte dann allerdings unter Berücksichtigung der vollen, d.h. nach  $D_{2h}^*$  ( $C_{2v}^*$  oder  $D_2^*$ ) klassifizierten, Symmetrie der Spinoren durchgeführt werden, weil ansonsten in einer großen Basis eine beträchtliche Zahl von Rotationen mitbehandelt würde, die man durch Symmetrie ausschließen könnte.

## 3.7 Die Mean–Field–Näherung

### 3.7.1 Methode

Es ist hinlänglich bekannt [3], daß die Zweielektronenbeiträge des Spin–Bahn–Operators zu Valenzeigenschaften auch von Elementen der fünften Periode nicht vernachlässigbar sind, obwohl bei solch schweren Atomen bereits die Einelektronenterme dominant sind. Ein– und Zweielektronenbeiträge haben dabei umgekehrtes Vorzeichen, wodurch eine Abschirmung der Einelektronenterme bewirkt wird. Es ist daher ein Verfahren entwickelt worden, das die Zweiteilchenterme unter Zuhilfenahme eines effektiven Einelektronenoperators mitberücksichtigt [86]. Es beruht auf der Idee, ähnlich der Hartree–Fock–Methode, die Zweielektronenbeiträge zu nähern, indem man eine bestimmte Besetzung der *mean–field*–Orbitale annimmt, wobei sich dieser Orbitalsatz sowohl über den *core* als auch über den Valenzraum erstreckt. Man erhält auf diese Weise Fock–artige Matrixelemente des Spin–Bahn–Operators in der Determinantenbasis:

$$\begin{aligned}
\langle i|\hat{H}_{SO}^{mf}|j\rangle &= \langle i|\hat{H}_{SO}(1)|j\rangle \\
&+ \frac{1}{2} \sum_k n_k \{ \langle ik|\hat{H}_{SO}(1,2)|jk\rangle \\
&\quad - \langle ik|\hat{H}_{SO}(1,2)|kj\rangle - \langle ki|\hat{H}_{SO}(1,2)|jk\rangle \} \quad (3.23)
\end{aligned}$$

Die hierbei eingeführten durchschnittlichen Besetzungszahlen  $n_k$  werden typischerweise als  $\frac{p}{m}$  angesetzt, wobei  $p$  die Zahl der Elektronen,  $m$  die Zahl der Orbitale in der Valenzschale ist. Diese Vorgehensweise rechtfertigt sich aus der Tatsache, daß die „Abschirmung“ der Einelektronenterme vorwiegend aus der Wechselwirkung mit den *core*-Elektronen resultiert. Die Zweielektronen-Zweizentrenintegrale werden im hier verwendeten Ansatz vernachlässigt. Die hohe Güte der besprochenen Methode hat sich in etlichen Rechnungen unter Beweis gestellt [86, 87].

Die Mean-Field-Spin-Bahn-Integrale, die in dieser Arbeit Verwendung finden, sind sämtlich mit dem Programm AMFI [?] berechnet worden. In AMFI wird von der vollen Symmetriegruppe des Atoms (SO(3)) Gebrauch gemacht, was aber gleichzeitig bedeutet, daß die Einelektronen-Zweizentrenbeiträge zu den *mean-field*-Integralen keine Berücksichtigung finden. Für die Testbeispiele dieser Arbeit sind solche Überlegungen allerdings kaum relevant. Bei größeren und schwereren Systemen stellt sich jedoch die Frage, ob die Einelektronen-Zweizentrenbeiträge eingeschlossen werden müssen; dieser Punkt ist kontrovers diskutiert worden [86, 113] und bedarf gegebenenfalls einer gesonderten Analyse. An der Universität Bonn steht mittlerweile ein Programm zur Verfügung [114], mit dem auch diese Zweizentrenintegrale berücksichtigt werden können. Die erforderlichen Schnittstellen mit den Programmen dieser Arbeit sind jedoch noch nicht angefertigt worden.

Die Transformation dieser Integrale über Punktgruppen-symmetrieadaptierte Basisfunktionen in eine Basis von Kramers-Spinoren soll im folgenden angesetzt werden.

### 3.7.2 Integralberechnung

Der Beitrag aus dem mean-field-Ansatz zum spinabhängigen Einelektronenoperator kann formal als  $\vec{h}^{mf}$  dargestellt werden; er erscheint vektoriell, weil drei räumliche Koordinaten beteiligt sind, entweder sphärisch polar oder kartesisch. Der weiter oben diskutierte Einelektronenoperator läßt sich damit als Summe aus dem reinen Einelektronenterm und dem mean-field-Term wie folgt darstellen:

$$h_{SO}^{1-el.} = \sum_k \left( \sum_N \frac{Z_N \vec{\ell}_N(k)}{r_{kN}^3} + \vec{\ell}_{kN}^{mf} \right) \vec{\sigma}(k)$$

Summiert wird über alle beteiligten Elektronen und Atomkerne. Zur Vereinfachung sei der Ausdruck in der Klammer nun schlicht  $\vec{\ell}^s$  genannt, mit  $s$  für „spatial“. Die zu berechnenden Integrale über molekulare Spinoren können dann als

$$\langle \phi_I | \vec{\ell}^s \cdot \vec{\sigma} | \phi_J \rangle$$

mit

$$\phi_I = \sum_{m\alpha} c_{mI\alpha} \phi_m \alpha + c_{nI\beta} \phi_n \beta$$

als Entwicklung der Spinoren in einer Basis atomarer Spinorbitale bzw. molekularer Symmetrieorbitale geschrieben werden<sup>7</sup>. Das Spinorintegral zerfällt damit in verschiedene Integrale über atomare Funktionen und Spinfunktionen:

$$\langle \phi_I | \vec{\ell}^s \cdot \vec{\sigma} | \phi_J \rangle = \sum_{mn} \sum_{\tau\rho=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} c_{mI\tau}^* \langle \phi_m | \chi(\tau) | \vec{\ell}^s \cdot \vec{\sigma} | \phi_n | \chi(\rho) \rangle c_{nJ\rho} \quad (3.24)$$

$$= \sum_{mn} \sum_{\tau\rho=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} c_{mI\tau}^* \langle \phi_m | \vec{\ell}^s | \phi_n \rangle \langle \chi(\tau) | \vec{\sigma} | \chi(\rho) \rangle c_{nJ\rho} \quad (3.25)$$

mit

$$\chi\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Die räumlichen Integrale sind rein imaginär; die Spinintegrale werden in der vorliegenden Arbeit über Operatoren in kartesischen Komponenten unter Verwendung der kanonischen Spin–Pauli–Matrizen ausgewertet:

$$\langle \chi(\tau) | \sigma_x | \chi(\rho) \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } \tau = \rho \\ 1 & \text{für } \tau \neq \rho \end{cases} \quad (3.26)$$

$$\langle \chi(\tau) | \sigma_y | \chi(\rho) \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } \tau = \rho \\ \pm i & \text{für } \tau = \rho \mp 1 \end{cases} \quad (3.27)$$

$$\langle \chi(\tau) | \sigma_z | \chi(\rho) \rangle = \begin{cases} \pm 1 & \text{für } \tau = \rho = \pm \frac{1}{2} \\ 0 & \text{für } \tau \neq \rho \end{cases} \quad (3.28)$$

Die sich ergebenden Faktoren dieser Spinintegration werden bereits im Verlauf der Integraltransformation (siehe weiter unten) an die entsprechenden Blöcke der Transformationsmatrizen multipliziert. Zusammengefaßt ergeben sich damit folgende reelle und imaginäre Beiträge zu den transformierten Integralmatrizen:

Integralmatrix	Beiträge von			
	$h_{sf}$	$h_{SO}(x)$	$h_{SO}(y)$	$h_{SO}(z)$
reell	ja	nein	ja	nein
imaginär	nein	ja	nein	ja

Der Eielektronen–Spin–Bahn–Operator setzt sich in der eingeführten Basis aus den Beiträgen der kartesischen Komponenten gemäß

$$h_{SO}^{1-el.} = h_{SO}(x) + h_{SO}(y) + h_{SO}(z)$$

zusammen.

<sup>7</sup>Im Abschnitt „Gruppentheorie“ wurde diskutiert, wann und warum die primitiven Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  als Basisfunktionen angebracht sind und wann Linearkombinationen auftreten. An dieser Stelle ist der gewählte Ansatz völlig hinreichend.

# Kapitel 4

## Formalismus

### 4.1 Zweikomponentiges CI

Im vorangegangenen Kapitel ist das CI-Verfahren als Teil des MCSCF eingeführt worden, in dem als eine Art natürlicher Darstellung eine entsprechende Parameterisierung im Konfigurationsraum gefordert wird. Diese soll zuallererst erbracht werden, bevor auf die Eigenheiten des relativistischen CI, das im nächsten Kapitel detaillierter dargestellt ist, kurz eingegangen wird.

Die Ansatzwellenfunktion im Konfigurationsraum allein stellt sich als

$$\begin{aligned} |0''\rangle &= e^{\hat{S}} |0\rangle = \sum_n \frac{1}{n!} \hat{S}^n |0\rangle \\ &= |0\rangle + \hat{S} |0\rangle + \frac{1}{2} \hat{S}^2 |0\rangle \dots \end{aligned} \quad (4.1)$$

Eine geeignete CI-Parameterisierung läßt sich finden, wenn man die Reihe nach dem Glied erster Ordnung abbricht und die beiden Terme als

$$\begin{aligned} |0\rangle &= \sum_{\mathbf{v}} C_{\mathbf{v}}^{(0)} |\Xi_{\mathbf{v}}\rangle \\ \hat{S} |0\rangle &= |\underline{c}\rangle = \sum_{\mathbf{v}} c_{\mathbf{v}} |\Xi_{\mathbf{v}}\rangle \end{aligned}$$

definiert.  $|0\rangle$  stellt also einen normierten Referenzzustand,  $\hat{S} |0\rangle$  eine Variation bezüglich dieses Referenzzustandes [115]. Ein normierter Zustand  $|0''\rangle$  ergibt sich somit direkt als

$$|0''\rangle = \frac{\sum_{\mathbf{v}} [C_{\mathbf{v}}^{(0)} + c_{\mathbf{v}}] |\Xi_{\mathbf{v}}\rangle}{\sqrt{(\underline{C}^{(0)} + \underline{c}_v)^T (\underline{C}^{(0)} + \underline{c}_v)}}. \quad (4.2)$$

Das Problem an dieser Parameterisierung liegt aber nun darin, daß die eine Redundanz, die allgemein auftritt und daraus folgt, daß die  $M$  Freiheitsgrade des Konfigurationsraums durch die Normierungsbedingung auf  $M - 1$  reduziert werden, lokaler Natur ist, d.h. alle Zustände der Art

$$\underline{c}_\alpha = \underline{c} + \alpha \left( \underline{C}^{(0)} + \underline{c} \right) \quad (4.3)$$

unabhängig vom Parameter  $\alpha$  sind und also die Redundanz von den Variationsparametern abhängt. Diese unangenehme Eigenschaft kann mit Hilfe des Projektors

$$\hat{P} = 1 - |0\rangle \langle 0|$$

beseitigt werden. Man erhält, wie leicht zu zeigen ist, eine zu (4.2) äquivalente Gleichung als

$$|0''\rangle = \frac{|0\rangle + \hat{P}|\underline{c}\rangle}{\sqrt{1 + \langle \underline{c} | \hat{P} | \underline{c} \rangle}}. \quad (4.4)$$

Nun gilt für alle Zustände

$$\underline{c}_\alpha = \underline{c} + \alpha \underline{C}^{(0)},$$

womit eine globale Redundanz, nur abhängig von  $\alpha \underline{C}^{(0)}$ , erzeugt ist, die leichter kontrollierbar ist. Dies bedeutet, daß die Zustände mit Hilfe des oben eingeführten Projektors auf eine sog. kanonische Form gebracht werden können, in der die Beliebigkeit der Redundanz beseitigt ist und die es möglich macht, verschiedene Zustände miteinander zu vergleichen.

In Matrixform nimmt der Energieerwartungswert für den Zustand in (4.4) folgende Form an:

$$E(\underline{c}) = \frac{E^{(0)} + 2\underline{c}^T \underline{P} \underline{H} \underline{C}^{(0)} + \underline{c}^T \underline{P} \underline{H} \underline{P} \underline{c}}{1 + \underline{c}^T \underline{P} \underline{c}} \quad (4.5)$$

Im hier vorliegenden relativistischen CI mit allgemein komplexen Größen wird nun bei der Variation sowohl nach Real- als auch nach Imaginärteilen der Entwicklungskoeffizienten abgeleitet, also

$$\frac{\partial E(\underline{c})}{\partial \underline{c}_r}, \quad \frac{\partial E(\underline{c})}{\partial \underline{c}_i}.$$

Auf analoge Weise wird die elektronische Hessematrix gebildet, die bei der Optimierung ebenfalls benötigt wird; Einzelheiten des Diagonalisierungsverfahrens der Hamiltonmatrix finden sich weiter unten. Die Bedingung eines verschwindenden Gradienten liefert auf die übliche Weise die CI-Eigenwertgleichung

$$\underline{H} \underline{C}^{(0)} = E^{(0)} \underline{C}^{(0)}. \quad (4.6)$$

Nun bietet es sich an, noch einmal rückblickend auf das CASSCF-Verfahren die Optimierung der vollen Wellenfunktion mit Spinor- und Konfigurationsparameterisierung zusammenfassend zu beschreiben. Nach einem FCI-Schritt hat man den optimierten Zustand  $|0''\rangle$  erhalten, so daß nun der Energieerwartungswert im Spinorraum



$$E(A, A^*) = \langle 0'' | e^{-\hat{A}} \hat{H} e^{\hat{A}} | 0'' \rangle \quad (4.7)$$

zu minimieren ist. Diese beiden Schritte werden abwechselnd durchgeführt (Makroiterationen) und auf ein globales Energieminimum hingearbeitet. Konvergenzkriterium hierfür ist in aller Regel die Energieänderung von einer Iteration zur nächsten<sup>1</sup>.

Der nächste Abschnitt befaßt sich mit der Herleitung des Hamiltonoperators, wie er im Rahmen der besprochenen Theorien und mit Blick auf die entwickelten Programme vonnöten ist. Der zweite Teil dieses Kapitels widmet sich dann der Spinoroptimierung in vollem formalem Detail.

### 4.1.1 Der Hamiltonoperator in der Kramersbasis

Der Hamiltonoperator in der Basis von zeitumkehrsymmetrieadaptierten Teiloperatoren wird erhalten, indem man von der allgemeinen Darstellung von Ein- und Zweielektronenoperatoren in einer Spinorbasis ausgeht. Der Einelektronenteil, der auch die spinabhängigen Terme enthält, hat damit folgende Gestalt:

$$\hat{H}^{1-el} = \sum_{IJ} \left\{ h_{IJ} I^\dagger J + h_{\bar{I}\bar{J}} \bar{I}^\dagger \bar{J} + h_{\bar{I}J} \bar{I}^\dagger J + h_{I\bar{J}} I^\dagger \bar{J} \right\} \quad (4.8)$$

Es werden also sämtliche möglichen Anregungen berücksichtigt. Die Summe läuft über die komplette Spinorbasis. In den folgenden Schritten wird ausgenutzt, daß  $\hat{H}$  mit dem Zeitumkehroperator vertauscht und hermitesch ist.

$$\begin{aligned} \hat{H}^{1-el} &= \sum_{IJ} \left\{ h_{IJ} I^\dagger J + h_{\bar{I}\bar{J}} \bar{J}^\dagger \bar{I} + \frac{1}{2} \left( h_{\bar{I}J} \bar{I}^\dagger J + h_{J\bar{I}} \bar{J}^\dagger I + h_{I\bar{J}} I^\dagger \bar{J} + h_{J\bar{I}} \bar{J}^\dagger I \right) \right\} \\ &= \sum_{IJ} \left\{ h_{IJ} \left( I^\dagger J + \bar{J}^\dagger \bar{I} \right) + \frac{1}{2} h_{\bar{I}J} \left( \bar{I}^\dagger J - \bar{J}^\dagger I \right) + \frac{1}{2} h_{I\bar{J}} \left( I^\dagger \bar{J} - J^\dagger \bar{I} \right) \right\} \\ &= \sum_{IJ} \left\{ h_{IJ} X_{IJ}^+ + \frac{1}{2} \left( h_{\bar{I}J} X_{\bar{I}J}^+ + h_{I\bar{J}} X_{I\bar{J}}^+ \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Da sich der Hamiltonoperator symmetrisch bezüglich der Zeitumkehroperation verhalten soll und er wie gesagt darüberhinaus hermitesch ist, setzt er sich wie erwartet ausschließlich aus  $\hat{X}^+$ -Operatoren (3.13) zusammen. Dasselbe muß natürlich auch für seinen Zweielektronenteil gelten, dessen Herleitung nun von der allgemeinen Form des Operators  $\frac{1}{r_{12}}$  in einer Spinorbasis ausgeht:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{2-el} &= \frac{1}{2} \sum_{KLMN} \left\{ (KL|MN) K^\dagger M^\dagger NL + (\overline{KL}|\overline{MN}) \overline{K}^\dagger \overline{M}^\dagger \overline{NL} \right. \\ &\quad \left. + (\overline{KL}|MN) \overline{K}^\dagger M^\dagger NL + (K\overline{L}|MN) K^\dagger M^\dagger N\overline{L} \right\} \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Ein Verfahren, von dem in dieser Arbeit kein Gebrauch gemacht wird, ist das sog. Super-CI-Verfahren [116], bei dem auch das verallgemeinerte Brillouin-Theorem [117] als Konvergenzkriterium herangezogen wird

$$\begin{aligned}
& + (KL|\overline{MN})K^\dagger\overline{M}^\dagger NL + (KL|MN)K^\dagger M^\dagger\overline{NL} \\
& + (\overline{KL}|MN)\overline{K}^\dagger M^\dagger\overline{NL} + (\overline{KL}|\overline{MN})\overline{K}^\dagger\overline{M}^\dagger NL \\
& + (\overline{KL}|MN)\overline{K}^\dagger M^\dagger\overline{NL} + (K\overline{L}|\overline{MN})K^\dagger\overline{M}^\dagger\overline{NL} \\
& + (K\overline{L}|MN)K^\dagger M^\dagger\overline{NL} + (KL|\overline{MN})K^\dagger\overline{M}^\dagger\overline{NL} \\
& + (\overline{KL}|\overline{MN})\overline{K}^\dagger\overline{M}^\dagger\overline{NL} + (\overline{KL}|MN)\overline{K}^\dagger M^\dagger\overline{NL} \\
& + (\overline{KL}|\overline{MN})\overline{K}^\dagger\overline{M}^\dagger\overline{NL} + (K\overline{L}|\overline{MN})K^\dagger\overline{M}^\dagger\overline{NL} \} \quad (4.10)
\end{aligned}$$

Auch hier sind alle möglichen Anregungen sowie alle resultierenden Permutationen der Zeitumkehroperation „auf“ die Indizes einbezogen. Mit Hilfe von Integralsymmetrien, Operatoreigenschaften und Indexumbenennung in der Summe gelangt man zu

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{2-el} = \frac{1}{2} \sum_{KLMN} \{ & (KL|MN) \left[ -K^\dagger M^\dagger LN - K^\dagger \overline{N}^\dagger \overline{LM} - \overline{L}^\dagger M^\dagger \overline{KN} - \overline{L}^\dagger \overline{N}^\dagger \overline{KM} \right] \\
& + (\overline{KL}|MN) \left[ -\overline{K}^\dagger M^\dagger LN - \overline{K}^\dagger \overline{N}^\dagger \overline{LM} + \overline{L}^\dagger M^\dagger KN + \overline{L}^\dagger \overline{N}^\dagger \overline{KM} \right] \\
& + (K\overline{L}|MN) \left[ -K^\dagger M^\dagger \overline{LN} - K^\dagger \overline{N}^\dagger \overline{LM} + L^\dagger M^\dagger \overline{KN} + L^\dagger \overline{N}^\dagger \overline{KM} \right] \\
& + \frac{1}{2} (\overline{KL}|\overline{MN}) \left[ -\overline{K}^\dagger M^\dagger \overline{LN} + \overline{K}^\dagger N^\dagger \overline{LM} + \overline{L}^\dagger M^\dagger \overline{KN} - \overline{L}^\dagger N^\dagger \overline{KM} \right] \\
& + \frac{1}{4} (\overline{KL}|\overline{MN}) \left[ -\overline{K}^\dagger \overline{M}^\dagger LN + \overline{K}^\dagger \overline{N}^\dagger LM + \overline{L}^\dagger \overline{M}^\dagger KN - \overline{L}^\dagger \overline{N}^\dagger KM \right] \\
& + \frac{1}{4} (K\overline{L}|\overline{MN}) \left[ -K^\dagger M^\dagger \overline{LN} + K^\dagger N^\dagger \overline{LM} + L^\dagger M^\dagger \overline{KN} - L^\dagger N^\dagger \overline{KM} \right] \}
\end{aligned}$$

Addiert man zu einigen dieser Terme geschickt Nullen, so gelangt man letztlich zu der faktorisierten Form :

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{2-el} = \frac{1}{2} \sum_{KLMN} \{ & (KL|MN) \left[ \left( K^\dagger L + \overline{L}^\dagger \overline{K} \right) \left( M^\dagger N + \overline{N}^\dagger \overline{M} \right) - \delta_{LM} K^\dagger N - \delta_{KN} \overline{L}^\dagger \overline{M} \right] \\
& + (\overline{KL}|MN) \left[ \left( \overline{K}^\dagger L - \overline{L}^\dagger K \right) \left( M^\dagger N + \overline{N}^\dagger \overline{M} \right) - \delta_{LM} \overline{K}^\dagger N + \delta_{KM} \overline{L}^\dagger N \right] \\
& + (K\overline{L}|MN) \left[ \left( K^\dagger \overline{L} - L^\dagger \overline{K} \right) \left( M^\dagger N + \overline{N}^\dagger \overline{M} \right) - \delta_{LN} K^\dagger \overline{M} + \delta_{KN} L^\dagger \overline{M} \right] \\
& + \frac{1}{2} (\overline{KL}|\overline{MN}) \left[ \left( \overline{K}^\dagger L - \overline{L}^\dagger K \right) \left( M^\dagger \overline{N} - N^\dagger \overline{M} \right) \right. \\
& \quad \left. + \delta_{KM} \overline{L}^\dagger \overline{N} + \delta_{LN} \overline{K}^\dagger \overline{M} - \delta_{LM} \overline{K}^\dagger \overline{N} - \delta_{KN} \overline{L}^\dagger \overline{M} \right] \\
& + \frac{1}{4} (\overline{KL}|\overline{MN}) \left[ \left( \overline{K}^\dagger L - \overline{L}^\dagger K \right) \left( \overline{M}^\dagger N - \overline{N}^\dagger M \right) \right] \\
& + \frac{1}{4} (K\overline{L}|\overline{MN}) \left[ \left( K^\dagger \overline{L} - L^\dagger \overline{K} \right) \left( M^\dagger \overline{N} - N^\dagger \overline{M} \right) \right] \} \quad (4.11)
\end{aligned}$$

Mit der allgemeinen Definition der  $\hat{x}^{++}$ -Operatoren (3.17) resultiert

$$\hat{H}^{2-el} = \frac{1}{2} \sum_{KLMN} \left[ (KL|MN)x_{KLMN}^{++} + (\overline{KL}|MN)x_{\overline{KLMN}}^{++} + (K\overline{L}|MN)x_{K\overline{L}MN}^{++} \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} \sum_{KLMN} (\bar{K}L|M\bar{N}) x_{KLM\bar{N}}^{++} \\
& + \frac{1}{8} \sum_{KLMN} \left[ (\bar{K}L|\bar{M}N) x_{KLMN}^{++} + (K\bar{L}|M\bar{N}) x_{K\bar{L}M\bar{N}}^{++} \right] \} \quad (4.12)
\end{aligned}$$

als endgültige Form des Zweielektronenteils des Hamiltonoperators. Auch hier besteht der Operator wie erwartet rein aus „+“ –Termen, die für einen hermiteschen Operator Symmetrie bezüglich Zeitumkehr anzeigen. Die einzelnen Terme des Operators werden in dieser Form im Sigma-Algorithmus, der im sechsten Kapitel näher beschrieben wird, verwendet.

## 4.2 Die Spinortransformation

Ausgehend von dem Energieerwartungswert in (4.7) werden nun explizit Spinorgradient und Spinorhessematrix in der gewählten Darstellung berechnet. Ihre Herleitung ist sehr aufwendig, daher werden abgesehen von erläuternden Beispielen zumeist nur Resultate gezeigt.

### 4.2.1 Kommutatoren

Die grundlegenden Strukturelemente des nachfolgenden Formalismus für die Spinortransformation bilden die verschiedenen Kommutatoren der in Abschnitt 3.4 definierten Operatoren in der Kramersbasis. In dieser Arbeit werden nur solche mit gemischt bewegungsumkehrantisymmetrischen bzw. bewegungsumkehrsymmetrischen Operatoren benötigt. Eine bzgl. dieser Symmetrie verallgemeinerte Darstellung findet sich in [19]. Die Kommutatoren der Eielektronenoperatoren lauten allgemein, d.h. unabhängig vom gewählten Spinorraum:

$$\begin{aligned}
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{X}_{KL}^+] &= \delta_{JK} \hat{X}_{IL}^+ - \delta_{IL} \hat{X}_{KJ}^+ \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{X}_{\bar{K}L}^+] &= -\delta_{IL} \hat{X}_{\bar{K}J}^+ + \delta_{IK} \hat{X}_{\bar{L}J}^+ \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{X}_{K\bar{L}}^+] &= -\delta_{JL} \hat{X}_{IK}^+ + \delta_{JK} \hat{X}_{I\bar{L}}^+ \\
[\hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{X}_{KL}^+] &= -\delta_{JL} \hat{X}_{K\bar{I}}^+ - \delta_{IL} \hat{X}_{KJ}^+ \\
[\hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{X}_{\bar{K}L}^+] &= -\delta_{IL} \hat{X}_{JK}^+ - \delta_{JL} \hat{X}_{IK}^+ + \delta_{IK} \hat{X}_{J\bar{L}}^+ + \delta_{JK} \hat{X}_{I\bar{L}}^+ \\
[\hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{X}_{K\bar{L}}^+] &= 0 \\
[\hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{X}_{KL}^+] &= \delta_{JK} \hat{X}_{I\bar{L}}^+ + \delta_{IK} \hat{X}_{J\bar{L}}^+ \\
[\hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{X}_{\bar{K}L}^+] &= 0 \\
[\hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{X}_{K\bar{L}}^+] &= \delta_{JK} \hat{X}_{LI}^+ - \delta_{JL} \hat{X}_{KI}^+ + \delta_{IK} \hat{X}_{LJ}^+ - \delta_{IL} \hat{X}_{KJ}^+
\end{aligned}$$

Wie allgemein bekannt reduzieren sich die Kommutatoren zu Summen von Einteilchenoperatoren mit entsprechenden Kroneckersymbolen für die verbliebenen Indizes. Da

zusätzlich ein ungequeter und ein gequeter Spinor niemals identisch sein können, verschwinden Kommutatoren mit paarweise erstem oder zweitem Spinor gequert.

Sowohl für den Spinorgradienten, als auch für die Spinorhessematrix werden 27 verschiedene Kommutatoren von antisymmetrischen Einteilchen- mit symmetrischen Zweiteilchenoperatoren benötigt. Die Art ihrer Berechnung sei an einem Beispiel kurz erläutert:

$$\begin{aligned}
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= [\hat{X}_{IJ}^-, \hat{X}_{KL}^+ \hat{X}_{MN}^+] + [\hat{X}_{IJ}^-, -\delta_{LM} K^\dagger N - \delta_{KN} \bar{L}^\dagger \bar{M}] \\
&= [\hat{X}_{IJ}^-, \hat{X}_{KL}^+] \hat{X}_{MN}^+ + \hat{X}_{KL}^+ [\hat{X}_{IJ}^-, \hat{X}_{MN}^+] \\
&\quad - \delta_{LM} [\hat{X}_{IJ}^-, K^\dagger N] - \delta_{KN} [\hat{X}_{IJ}^-, \bar{L}^\dagger \bar{M}] \\
&= \delta_{JK} \hat{x}_{ILMN}^{++} - \delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++} + \delta_{JM} \hat{x}_{KLIN}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{KLMJ}^{++} \quad (4.13)
\end{aligned}$$

Die weiteren Ausdrücke ergeben sich analog:

$$\begin{aligned}
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= \delta_{IK} \hat{x}_{LJMN}^{++} - \delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++} + \delta_{JM} \hat{x}_{KLIN}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{KLMJ}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= -\delta_{JL} \hat{x}_{IKMN}^{++} + \delta_{JK} \hat{x}_{ILMN}^{++} + \delta_{JM} \hat{x}_{KLIN}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{KLMJ}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLM\bar{N}}^{++}] &= -\delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{LJMN}^{++} - \delta_{JN} \hat{x}_{KLIM}^{++} + \delta_{JM} \hat{x}_{KLIN}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= -\delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{LJMN}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{KLMJ}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{KLNJ}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLM\bar{N}}^{++}] &= -\delta_{JL} \hat{x}_{IKMN}^{++} + \delta_{JK} \hat{x}_{ILMN}^{++} - \delta_{JN} \hat{x}_{KLIM}^{++} + \delta_{JM} \hat{x}_{KLIN}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= -\delta_{JL} \hat{x}_{IKMN}^{++} + \delta_{JK} \hat{x}_{ILMN}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{KLMJ}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{KLNJ}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= \delta_{JK} \hat{x}_{ILMN}^{++} - \delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{KLMJ}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{KLNJ}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLM\bar{N}}^{++}] &= \delta_{JK} \hat{x}_{ILMN}^{++} - \delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++} - \delta_{JN} \hat{x}_{KLIM}^{++} + \delta_{JM} \hat{x}_{KLIN}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= -\delta_{JL} \hat{x}_{KIMN}^{++} - \delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++} - \delta_{JN} \hat{x}_{KLM\bar{I}}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{KLM\bar{J}}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= -\delta_{IL} \hat{x}_{JKMN}^{++} - \delta_{JL} \hat{x}_{IKMN}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{JLMN}^{++} + \delta_{JK} \hat{x}_{ILMN}^{++} \\
&\quad - \delta_{JN} \hat{x}_{KLM\bar{I}}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{KLM\bar{J}}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= -\delta_{JN} \hat{x}_{KLM\bar{I}}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{KLM\bar{J}}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLM\bar{N}}^{++}] &= -\delta_{IL} \hat{x}_{JKM\bar{N}}^{++} - \delta_{JL} \hat{x}_{IKM\bar{N}}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{JLM\bar{N}}^{++} + \delta_{JK} \hat{x}_{ILM\bar{N}}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= -\delta_{IL} \hat{x}_{JKM\bar{N}}^{++} - \delta_{JL} \hat{x}_{IKM\bar{N}}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{JLMN}^{++} + \delta_{JK} \hat{x}_{ILMN}^{++} \\
&\quad - \delta_{IN} \hat{x}_{KLJM}^{++} - \delta_{JN} \hat{x}_{KLIM}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{KLJN}^{++} + \delta_{JM} \hat{x}_{KLIN}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLM\bar{N}}^{++}] &= 0 \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= -\delta_{IN} \hat{x}_{KLJM}^{++} - \delta_{JN} \hat{x}_{KLIM}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{KLJN}^{++} + \delta_{JM} \hat{x}_{KLIN}^{++} \\
&\quad - \delta_{JL} \hat{x}_{KIMN}^{++} - \delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++} \\
[\hat{X}_{IJ}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++}] &= -\delta_{IN} \hat{x}_{KLJM}^{++} - \delta_{JN} \hat{x}_{KLIM}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{KLJN}^{++} + \delta_{JM} \hat{x}_{KLIN}^{++}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left[ \hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{x}_{KLM\bar{N}}^{++} \right] &= -\delta_{JL} \hat{x}_{K\bar{I}M\bar{N}}^{++} - \delta_{IL} \hat{x}_{K\bar{J}M\bar{N}}^{++} \\
\left[ \hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++} \right] &= \delta_{JK} \hat{x}_{I\bar{L}M\bar{N}}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{J\bar{L}M\bar{N}}^{++} + \delta_{JM} \hat{x}_{K\bar{L}I\bar{N}}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{K\bar{L}J\bar{N}}^{++} \\
\left[ \hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{x}_{\bar{K}LMN}^{++} \right] &= \delta_{JM} \hat{x}_{K\bar{L}I\bar{N}}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{K\bar{L}J\bar{N}}^{++} \\
\left[ \hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{x}_{KLMN}^{++} \right] &= \delta_{JK} \hat{x}_{LIMN}^{++} - \delta_{JL} \hat{x}_{KIMN}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{LJMN}^{++} - \delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++} \\
&\quad + \delta_{JM} \hat{x}_{K\bar{L}I\bar{N}}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{K\bar{L}J\bar{N}}^{++} \\
\left[ \hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{x}_{\bar{K}LM\bar{N}}^{++} \right] &= \delta_{JM} \hat{x}_{K\bar{L}NI}^{++} - \delta_{JN} \hat{x}_{K\bar{L}MI}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{K\bar{L}NJ}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{K\bar{L}MJ}^{++} \\
\left[ \hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{x}_{\bar{K}LMN}^{++} \right] &= 0 \\
\left[ \hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{x}_{KLM\bar{N}}^{++} \right] &= \delta_{JM} \hat{x}_{K\bar{L}NI}^{++} - \delta_{JN} \hat{x}_{K\bar{L}MI}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{K\bar{L}NJ}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{K\bar{L}MJ}^{++} \\
&\quad + \delta_{JK} \hat{x}_{LIM\bar{N}}^{++} - \delta_{JL} \hat{x}_{KIM\bar{N}}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{LJMN}^{++} - \delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++} \\
\left[ \hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{x}_{KLM\bar{N}}^{++} \right] &= \delta_{JM} \hat{x}_{K\bar{L}NI}^{++} - \delta_{JN} \hat{x}_{K\bar{L}MI}^{++} + \delta_{IM} \hat{x}_{K\bar{L}NJ}^{++} - \delta_{IN} \hat{x}_{K\bar{L}MJ}^{++} \\
&\quad + \delta_{JK} \hat{x}_{I\bar{L}M\bar{N}}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{J\bar{L}M\bar{N}}^{++} \\
\left[ \hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{x}_{\bar{K}LMN}^{++} \right] &= \delta_{JK} \hat{x}_{I\bar{L}M\bar{N}}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{J\bar{L}M\bar{N}}^{++} \\
\left[ \hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{x}_{\bar{K}LMN}^{++} \right] &= \delta_{JK} \hat{x}_{LIMN}^{++} - \delta_{JL} \hat{x}_{KIMN}^{++} + \delta_{IK} \hat{x}_{LJMN}^{++} - \delta_{IL} \hat{x}_{KJMN}^{++}
\end{aligned}$$

Auch hier heben sich alle Dreiteilchenterme weg, und es verbleiben lediglich Linearkombinationen von Zweiteilchenoperatoren. Ferner verschwinden solche Terme, bei denen gequerte Spinoren an den gleichen Positionen in beiden Operatoren stehen, und die Gerad- bzw. Ungeradzahligkeit der gequerten Spinoren bleibt in allen Summanden erhalten. Letzteres bedeutet, daß die Anzahl der erzeugten bzw. vernichteten Spinoren beider Gruppen — normal und zeitumgekehrt — ebenfalls erhalten bleibt.

## 4.2.2 Dichtematrizen

### Allgemeines

Dichtematrizen ermöglichen eine physikalische Interpretation einer gegebenen Wellenfunktion. Löwdin diskutiert das Konzept spinabhängiger  $N$ -Teilchen-Dichtematrizen [118], wobei die räumlichen ( $\vec{r}_i$ ) und Spinkoordinaten ( $s_i$ ) von Fermionen zu  $\vec{x}_i$  zusammengefaßt werden. Ein- und Zweiteilchendichtematrizen werden dann wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
\gamma(\vec{x}'_1 | \vec{x}_1) &= N \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \\
\Gamma(\vec{x}'_1 \vec{x}'_2 | \vec{x}_1 \vec{x}_2) &= \binom{N}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)
\end{aligned}$$

$N$  bezeichnet die Gesamtzahl der Teilchen.  $\gamma(\vec{x}'_1 | \vec{x}_1) dv_1$  gibt nun die Wahrscheinlichkeit multipliziert mit der Anzahl der Teilchen an, ein Teilchen im Volumen  $dv_1$  um den Ort  $\vec{r}'_1$  mit Spin  $s_1$  anzutreffen. Die Dichtematrizen sind hermitesch, antisymmetrisch

bezüglich Teilchenvertauschung und ihre Diagonalelemente sind positiv definit. Diagonalisiert man die Einteilchendichtematrix gemäß

$$U^\dagger \gamma U = \gamma_D,$$

so enthalten die Spalten der unitären Matrix  $U$  die Eigenvektoren der Einteilchendichtematrix, die natürlichen Orbitale (NO). Die zugehörigen Eigenwerte in  $\gamma_D$  repräsentieren dann Besetzungszahlen  $n_K$ , da sie die durchschnittliche Anzahl von Teilchen in jedem NO angeben. In einer Spinorbasis gilt außerdem:

$$\begin{aligned} 0 &\leq n_K \leq 1 \\ \sum_K n_K &= N \end{aligned}$$

Der Zusammenhang zwischen diesen Dichtematrizen in erster Quantisierung und der Formulierung in zweiter Quantisierung, wie sie in dieser Arbeit durchgehend verwendet wird, kann exemplarisch am Erwartungswert eines Einteilchenoperators  $\hat{O}_1$  über eine Testwellenfunktion  $\Psi^0$  dargestellt werden:

$$\langle \Psi^0 | \hat{O}_1 | \Psi^0 \rangle = \sum_{IJ} \left\{ \sum_{\mu\nu} \langle \Xi_\mu | a_I^\dagger a_J | \Xi_\nu \rangle c_\mu^* c_\nu \right\} \langle \phi_I | \hat{O}_1 | \phi_J \rangle$$

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer stellt die Dichtematrixelemente dar. Sie enthalten die Entwicklungskoeffizienten  $c$  der Wellenfunktion im Fockraum und Koeffizienten mit Erzeuger–Vernichter–Paaren in der Spinorbasis. Die Dichtematrizen werden auf diese Weise bestimmt, indem explizit die Koeffizienten berechnet werden. Die Korrespondenz mit den Ausdrücken in erster Quantisierung wird mit Hilfe von  $\langle \Psi^0 | a_I^\dagger a_J | \Psi^0 \rangle$  deutlich.

### Spezielles

Zur Berechnung der Matrixelemente von Gradient und Hessematrix werden desweiteren alle Dichtematrixelemente von Operatoren mit Indizes aus allen drei Teilräumen benötigt. Die Elemente werden allgemein wie folgt notiert:

Einteilchendichten:

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{X}_{IJ}^+ | 0 \rangle &= D_{IJ}^+ \\ \langle 0 | \hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^+ | 0 \rangle &= D_{\bar{I}\bar{J}}^+ \\ \langle 0 | \hat{X}_{I\bar{J}}^+ | 0 \rangle &= D_{I\bar{J}}^+ \end{aligned}$$

Zweiteilchendichten:

$$\langle 0 | \hat{x}_{IJKL}^{++} | 0 \rangle = P_{IJKL}^{++} \quad (4.14)$$

Die Terme mit gequerten Spinoren ergeben sich wie oben einfach durch Queren der betreffenden Indizes.

Diese Bilinearformen enthalten einen Zustand, der hier als Wellenfunktion aus dem FCI-Schritt verstanden werden soll. Diese wird als Linearkombination von Slaterdeterminanten dargestellt, so daß es von Interesse ist, die explizite Wirkung der  $\hat{X}$ - und  $\hat{x}$ -Operatoren auf einzelne Determinanten zu kennen. Je nach Anzahl und Position der gequerten Indizes lassen sich folgende Typen unterscheiden:

Operator	$\Delta M_K$
$\hat{X}_{IJ}^+$	0
$\hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^+$	-1
$\hat{X}_{I\bar{J}}^+$	+1
$\hat{x}_{IJKL}^{++}, \hat{x}_{I\bar{J}\bar{K}\bar{L}}^{++}, \hat{x}_{I\bar{J}K\bar{L}}^{++}$	0
$\hat{x}_{\bar{I}\bar{J}KL}^{++}, \hat{x}_{\bar{I}\bar{J}\bar{K}\bar{L}}^{++}$	-1
$\hat{x}_{\bar{I}\bar{J}\bar{K}L}^{++}, \hat{x}_{\bar{I}\bar{J}K\bar{L}}^{++}$	+1
$\hat{x}_{\bar{I}\bar{J}\bar{K}\bar{L}}^{++}$	-2
$\hat{x}_{\bar{I}\bar{J}K\bar{L}}^{++}$	+2

Ein Matrixelement ist dann nichtverschwindend, wenn  $\Delta M_K$  für die Differenz aus linker und rechter Determinante die genannte Bedingung erfüllt, d.h. daß z.B. durch  $\hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^+$  eine Determinante mit einer Anregung  $\bar{J} \rightarrow I$  (ket-Vektor) mit einer Determinante ohne Anregung (bra-Vektor) gekoppelt wird. Wie dies im Programm vonstatten geht, ist der Berechnung des Sigma-Vektors im sechsten Kapitel zu entnehmen.

Die explizite Berechnung der Dichtematrixelemente erfordert die Spezifizierung der relevanten Indizes nach Spinorteilräumen. Ein- und Zweiteilchendichten werden zunächst getrennt behandelt:

### Einteilchendichten:

Sei der allgemeine Ausdruck

$$d_{PQ}^+ = \left\langle L \left| P^\dagger Q + \bar{Q}^\dagger \bar{P} \right| R \right\rangle \quad (4.15)$$

gegeben. L bezeichne eine bra-Determinante, R eine ket-Determinante aus der FCI-Wellenfunktion. Als erstes läßt sich sofort feststellen, daß dieser Ausdruck verschwindet, wenn beide Indizes aus dem virtuellen Teilraum stammen. Ebenso verschwinden auch Dichten, in denen ein Index virtuell ist, der zweite beliebig, da sowohl in L, als auch in R kein virtueller Spinor vorhanden ist. Da in der FCI-Wellenfunktion alle inaktiven Spinoren besetzt sind, ergeben auch Dichten mit einem inaktiven und einem aktiven Spinorindex keinen Beitrag. Es verbleiben also lediglich Terme mit paarweise aktiven und inaktiven Indizes. Diese Überlegungen gelten auch für die gequerten Pendanten. Für inaktive Indizes findet man

$$D_{AB}^+ = 2\delta_{AB} \quad (4.16)$$

$$D_{\overline{AB}}^- = D_{\overline{AB}}^+ = 0, \quad (4.17)$$

und für aktive müssen  $D_{TU}^+$ ,  $D_{\overline{TU}}^+$  und  $D_{T\overline{U}}^+$  aus den jeweiligen Determinanten der Entwicklung im aktiven Raum berechnet werden. Ferner gilt

$$D_{\overline{TT}}^+ = D_{T\overline{T}}^+ = 0. \quad (4.18)$$

Zur Berechnung dieser Terme finden sich im sechsten Kapitel noch einige Anmerkungen.

### Zweiteilchendichten:

Analoge Überlegungen führen für die Zweiteilchendichten zu den Aussagen, daß nur solche Beiträge ergeben, die entweder vier inaktive, zwei inaktive und zwei aktive, oder vier aktive Indizes enthalten. Desweiteren kann man zeigen, daß diverse Terme — zusammenhängend mit der Anzahl gequerrer Spinorindizes — verschwinden, so daß folgende Resultate verbleiben:

$$P_{AABB}^{++} = 4 \quad (4.19)$$

$$P_{AAAA}^{++} = 2 \quad (4.20)$$

$$P_{ABBA}^{++} = P_{\overline{ABBA}}^{++} = P_{\overline{ABBA}}^{++} = -2 \quad (4.21)$$

$$P_{\overline{ABAB}}^{++} = P_{\overline{ABAB}}^{++} = 2 \quad (4.22)$$

$$P_{TUA\overline{A}}^{++} = P_{\overline{AATU}}^{++} = 2D_{TU}^+$$

$$P_{\overline{TUAA}}^{++} = P_{\overline{AATU}}^{++} = 2D_{\overline{TU}}^+$$

$$P_{\overline{TUAA}}^{++} = P_{\overline{AATU}}^{++} = 2D_{T\overline{U}}^+$$

$$P_{\overline{TAAU}}^{++} = P_{\overline{TAAU}}^{++} = -D_{\overline{TU}}^+$$

$$P_{\overline{TAAU}}^{++} = P_{\overline{ATAU}}^{++} = D_{UT}^+$$

$$P_{\overline{TAAU}}^{++} = P_{\overline{ATUA}}^{++} = D_{\overline{TU}}^+$$

$$P_{\overline{TAAU}}^{++} = P_{\overline{ATAU}}^{++} = D_{TU}^+$$

$$P_{\overline{TAAU}}^{++} = P_{\overline{ATAU}}^{++} = -D_{\overline{TU}}^+$$

$$P_{\overline{ATUA}}^{++} = P_{\overline{ATAU}}^{++} = D_{\overline{TU}}^+$$

$$P_{\overline{TAAU}}^{++} = P_{\overline{TAAU}}^{++} = P_{\overline{ATUA}}^{++} = -D_{TU}^+$$

$$P_{\overline{TAAU}}^{++} = P_{\overline{ATUA}}^{++} = P_{\overline{ATUA}}^{++} = -D_{UT}^+$$

### 4.2.3 Der Spinorgradient

Die Elemente des Spinorgradienten werden im folgenden durch



$$g_{IJ} = \frac{\partial E}{\partial A_{IJ}} \quad (4.23)$$

dargestellt. Zunächst wird ihre allgemeine Form ohne Beschränkung auf Spinorteilräume benötigt. Mit Hilfe oben aufgestellter Kommutatoren erhält man:

$$\begin{aligned} g_{IJ} &= \langle 0 | [\hat{X}_{IJ}^-, \hat{H}] | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | \left\{ [\hat{X}_{IJ}^-, \hat{H}^{1-el}] + [\hat{X}_{IJ}^-, \hat{H}^{2-el}] \right\} | 0 \rangle \\ &= \left\langle 0 \left| \sum_K \left\{ h_{JK} \hat{X}_{IK}^+ - h_{KI} \hat{X}_{KJ}^+ + h_{\bar{I}K} \hat{X}_{\bar{K}J}^+ + h_{J\bar{K}} \hat{X}_{\bar{I}K}^+ \right\} \right. \right. \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{KLM} \left\{ 2(JK|LM) \hat{x}_{IKLM}^{++} - 2(KI|LM) \hat{x}_{KJLM}^{++} + 2(\bar{I}K|LM) \hat{x}_{\bar{K}JLM}^{++} \right. \\ &\quad + (\bar{K}L|JM) \hat{x}_{\bar{K}LJM}^{++} - (\bar{K}L|MI) \hat{x}_{\bar{K}LMJ}^{++} + 2(J\bar{K}|LM) \hat{x}_{\bar{I}KLM}^{++} \\ &\quad + (K\bar{L}|JM) \hat{x}_{K\bar{L}JM}^{++} - (K\bar{L}|MI) \hat{x}_{K\bar{L}MJ}^{++} + (\bar{I}K|\bar{L}\bar{M}) \hat{x}_{\bar{K}JLM}^{++} \\ &\quad + (\bar{K}L|\bar{J}\bar{M}) \hat{x}_{\bar{K}L\bar{M}J}^{++} + (\bar{K}L|\bar{I}\bar{M}) \hat{x}_{\bar{K}LM\bar{J}}^{++} \\ &\quad \left. \left. + (J\bar{K}|\bar{L}\bar{M}) \hat{x}_{\bar{I}KLM}^{++} \right\} | 0 \right\rangle \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} g_{\bar{I}\bar{J}} &= \frac{1}{2} \langle 0 | [\hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^-, \hat{H}] | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle 0 | \left\{ [\hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^-, \hat{H}^{1-el}] + [\hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^-, \hat{H}^{2-el}] \right\} | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\langle 0 \left| \sum_K \left\{ h_{JK} \hat{X}_{\bar{I}K}^+ + h_{IK} \hat{X}_{\bar{J}K}^+ + h_{J\bar{K}} \hat{X}_{KI}^+ + h_{I\bar{K}} \hat{X}_{KJ}^+ \right\} \right. \right. \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{KLM} \left\{ 2(JK|LM) \hat{x}_{\bar{I}KLM}^{++} + 2(IK|LM) \hat{x}_{\bar{J}KLM}^{++} + (\bar{K}L|JM) \hat{x}_{\bar{K}LJM}^{++} \right. \\ &\quad + (\bar{K}L|IM) \hat{x}_{\bar{K}LJM}^{++} + 2(J\bar{K}|LM) \hat{x}_{KILM}^{++} + 2(\bar{I}\bar{K}|LM) \hat{x}_{\bar{K}JLM}^{++} \\ &\quad + (K\bar{L}|JM) \hat{x}_{K\bar{L}JM}^{++} + (K\bar{L}|IM) \hat{x}_{K\bar{L}JM}^{++} + (\bar{K}L|\bar{J}\bar{M}) \hat{x}_{\bar{K}LMI}^{++} \\ &\quad + (\bar{K}L|\bar{I}\bar{M}) \hat{x}_{\bar{K}LMJ}^{++} + (J\bar{K}|\bar{L}\bar{M}) \hat{x}_{KILM}^{++} \\ &\quad \left. \left. + (\bar{I}\bar{K}|\bar{L}\bar{M}) \hat{x}_{\bar{K}JLM}^{++} \right\} | 0 \right\rangle \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} g_{\bar{I}\bar{J}} &= \frac{1}{2} \langle 0 | [\hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^-, \hat{H}] | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle 0 | \left\{ [\hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^-, \hat{H}^{1-el}] + [\hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^-, \hat{H}^{2-el}] \right\} | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\langle 0 \left| \sum_K \left\{ -h_{KJ} \hat{X}_{K\bar{I}}^+ - h_{KI} \hat{X}_{K\bar{J}}^+ + h_{\bar{I}K} \hat{X}_{JK}^+ + h_{\bar{J}K} \hat{X}_{IK}^+ \right\} \right. \right. \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{KLM} \left\{ -2(KJ|LM) \hat{x}_{K\bar{I}LM}^{++} - 2(KI|LM) \hat{x}_{K\bar{J}LM}^{++} + 2(\bar{I}K|LM) \hat{x}_{JKLM}^{++} \right. \\ &\quad \left. + 2(\bar{J}K|LM) \hat{x}_{\bar{I}KLM}^{++} - (\bar{K}L|M\bar{J}) \hat{x}_{\bar{K}LM\bar{I}}^{++} - (\bar{K}L|MI) \hat{x}_{\bar{K}LM\bar{J}}^{++} \right. \\ &\quad \left. \left. + 2(\bar{I}\bar{K}|\bar{L}\bar{M}) \hat{x}_{\bar{K}JLM}^{++} \right\} | 0 \right\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - (K\bar{L}|MJ)\hat{x}_{K\bar{L}M\bar{I}}^{++} - (K\bar{L}|MI)\hat{x}_{K\bar{L}M\bar{J}}^{++} + (\bar{I}K|\bar{L}\bar{M})\hat{x}_{\bar{J}K\bar{L}\bar{M}}^{++} \\
& + (\bar{J}K|\bar{L}\bar{M})\hat{x}_{\bar{I}K\bar{L}\bar{M}}^{++} + (\bar{I}K|\bar{L}\bar{M})\hat{x}_{\bar{J}K\bar{L}\bar{M}}^{++} \\
& + (\bar{J}K|\bar{L}\bar{M})\hat{x}_{\bar{I}K\bar{L}\bar{M}}^{++} \Big| 0 \Big\rangle
\end{aligned} \tag{4.26}$$

Mit den nichtredundanten Spinortransformationen ergeben sich zunächst neun verschiedene Gradientenelemente. Ihre komplex konjugierten Pendanten müssen ebenfalls berücksichtigt werden und verdoppeln somit die Dimension des Gesamttraumes. Sie lassen sich jedoch mit Hilfe der Beziehungen

$$\begin{aligned}
A_{IJ}^* &= -A_{JI} \\
A_{\bar{I}\bar{J}}^* &= -A_{\bar{I}\bar{J}} \\
A_{\bar{I}\bar{J}}^* &= -A_{\bar{I}\bar{J}}.
\end{aligned}$$

zwischen Parametern auf reelle Elemente zurückführen und durch Indexpermutation mittels der bereits bekannten Terme ausdrücken. Zur expliziten Darstellung des Gradienten seien die Fockmatrizen für den relativistischen Fall mit Verwendung einer Kramersbasis (wie in [19] definiert) aufgeführt:

**Inaktive Fockmatrix:**

$$F_{PQ}^{In} = 2h_{PQ} + \sum_B \{4(PQ|BB) - 2(PB|BQ) - 2(P\bar{B}|\bar{B}Q)\} \tag{4.27}$$

**Aktive Fockmatrix:**

$$\begin{aligned}
F_{PQ}^{Ak} &= \sum_{TU} \left\{ D_{TU}^+ [(PQ|TU) - (PU|TQ)] \right. \\
& + D_{\bar{T}\bar{U}}^+ [(PQ|\bar{T}\bar{U}) - (P\bar{U}|\bar{T}Q)] \\
& + D_{\bar{T}\bar{U}}^+ [(PQ|\bar{T}\bar{U}) - (PU|\bar{T}Q)] \\
& \left. + D_{\bar{T}\bar{U}}^+ [(PQ|T\bar{U}) - (P\bar{U}|TQ)] \right\}
\end{aligned} \tag{4.28}$$

Die Fockmatrizen unterscheiden sich qualitativ von den im spingemittelten CAS–SCF–Verfahren definierten durch die Integrale über gequerte Spinoren, die hier zusätzlich auftreten. Im inaktiven Fall ist dies ein, im aktiven Fall sind es sechs zusätzliche Integralterme. Die Elemente mit gequerten Indizes ergeben sich einfach durch queren der betreffenden Indizes in den Integralen.

Der Gradient nimmt schließlich bei Einführung der benötigten Unterräume die folgende Gestalt an:

$$g_{AR} = F_{RA}^{In} + F_{RA}^{Ak} \tag{4.29}$$

$$g_{\bar{A}\bar{R}} = \frac{1}{2} \left\{ F_{\bar{R}\bar{A}}^{In} + F_{\bar{R}\bar{A}}^{Ak} \right\} \tag{4.30}$$

$$g_{A\bar{R}} = \frac{1}{2} \left\{ F_{\bar{R}\bar{A}}^{In} + F_{\bar{R}\bar{A}}^{Ak} \right\} \tag{4.31}$$

$$\begin{aligned}
g_{TR} &= \frac{1}{2} \sum_U \left\{ D_{TU}^+ F_{RU}^{In} + D_{T\bar{U}}^+ F_{R\bar{U}}^{In} \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{UVW} \left\{ 2(RU|VW)P_{TUVW}^{++} + (\bar{U}V|RW)P_{\bar{U}VTW}^{++} + 2(R\bar{U}|VW)P_{T\bar{U}VW}^{++} \right. \\
&\quad \left. + (U\bar{V}|RW)P_{U\bar{V}TW}^{++} + (\bar{U}V|R\bar{W})P_{\bar{U}VT\bar{W}}^{++} + (R\bar{U}|V\bar{W})P_{T\bar{U}V\bar{W}}^{++} \right\} \quad (4.32)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{\bar{T}R} &= \frac{1}{4} \sum_U \left\{ D_{T\bar{U}}^+ F_{R\bar{U}}^{In} + D_{T\bar{U}}^+ F_{R\bar{U}}^{In} \right\} \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{UVW} \left\{ 2(RU|VW)P_{TUVW}^{++} + (\bar{U}V|RW)P_{\bar{U}VTW}^{++} + 2(R\bar{U}|VW)P_{T\bar{U}VW}^{++} \right. \\
&\quad \left. + (U\bar{V}|RW)P_{U\bar{V}TW}^{++} + (\bar{U}V|R\bar{W})P_{\bar{U}VT\bar{W}}^{++} + (R\bar{U}|V\bar{W})P_{T\bar{U}V\bar{W}}^{++} \right\} \quad (4.33)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{T\bar{R}} &= \frac{1}{4} \sum_U \left\{ D_{TU}^+ F_{R\bar{U}}^{In} + D_{T\bar{U}}^+ F_{R\bar{U}}^{In} \right\} \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{UVW} \left\{ -2(UR|VW)P_{UTVW}^{++} + 2(\bar{R}U|VW)P_{TUVW}^{++} - (\bar{U}V|WR)P_{\bar{U}VW\bar{T}}^{++} \right. \\
&\quad \left. - (U\bar{V}|WR)P_{U\bar{V}W\bar{T}}^{++} + (\bar{R}U|V\bar{W})P_{TUV\bar{W}}^{++} + (\bar{R}U|\bar{V}W)P_{T\bar{U}V\bar{W}}^{++} \right\} \quad (4.34)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{AT} &= F_{TA}^{In} + F_{TA}^{Ak} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_U \left\{ -D_{T\bar{U}}^+ F_{UA}^{In} - D_{T\bar{U}}^+ F_{\bar{A}U}^{In} \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{UVW} \left\{ -2(UA|VW)P_{UTVW}^{++} + 2(\bar{A}U|VW)P_{\bar{A}TVW}^{++} - (\bar{U}V|WA)P_{\bar{U}VW\bar{T}}^{++} \right. \\
&\quad \left. - (U\bar{V}|WA)P_{U\bar{V}W\bar{T}}^{++} + (\bar{A}U|V\bar{W})P_{\bar{A}TV\bar{W}}^{++} + (\bar{U}V|\bar{A}W)P_{\bar{U}V\bar{W}\bar{T}}^{++} \right\} \quad (4.35)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{\bar{A}T} &= \frac{1}{2} \left[ F_{T\bar{A}}^{In} + F_{T\bar{A}}^{Ak} \right. \\
&+ \frac{1}{2} \sum_U \left\{ D_{T\bar{U}}^+ F_{\bar{A}U}^{In} + D_{T\bar{U}}^+ F_{\bar{A}U}^{In} \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{UVW} \left\{ 2(AU|VW)P_{TUVW}^{++} + (\bar{U}V|AW)P_{\bar{U}VTW}^{++} + 2(A\bar{U}|VW)P_{T\bar{U}VW}^{++} \right. \\
&\quad \left. + (U\bar{V}|AW)P_{U\bar{V}TW}^{++} + (\bar{U}V|A\bar{W})P_{\bar{U}VT\bar{W}}^{++} + (A\bar{U}|V\bar{W})P_{T\bar{U}V\bar{W}}^{++} \right\} \left. \right] \quad (4.36)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{A\bar{T}} &= \frac{1}{2} \left[ F_{T\bar{A}}^{In} + F_{T\bar{A}}^{Ak} \right. \\
&+ \frac{1}{2} \sum_U \left\{ D_{TU}^+ F_{\bar{A}U}^{In} + D_{T\bar{U}}^+ F_{\bar{A}U}^{In} \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{UVW} \left\{ -2(UA|VW)P_{UTVW}^{++} + 2(\bar{A}U|VW)P_{TUVW}^{++} - (\bar{U}V|WA)P_{\bar{U}VW\bar{T}}^{++} \right. \\
&\quad \left. - (U\bar{V}|WA)P_{U\bar{V}W\bar{T}}^{++} + (\bar{A}U|V\bar{W})P_{\bar{A}TV\bar{W}}^{++} + (\bar{A}U|\bar{V}W)P_{T\bar{U}V\bar{W}}^{++} \right\} \left. \right] \quad (4.37)
\end{aligned}$$

Die Berechnung des Gradienten wird exakt durchgeführt, d.h. die Matrix der Zweitheilchendichten mit vier aktiven Indizes wird komplett berechnet, so daß hier auch für die Terme, die sich nicht zu Fockmatrixelementen gruppieren lassen, keine Approximationen eingehen. Die verbliebenen komplex konjugierten Gradientenelemente werden wie folgt

umgeformt:

$$g_{PQ}^* = -g_{QP} \quad (4.38)$$

$$g_{\overline{PQ}}^* = -g_{P\overline{Q}} \quad (4.39)$$

$$g_{P\overline{Q}}^* = -g_{\overline{PQ}} \quad (4.40)$$

#### 4.2.4 Die Spinorhessematrix

Die allgemeine Spinorhessematrix unter Berücksichtigung der Komplexität der Optimierungsparameter läßt sich in vier Partitionen zerlegt darstellen:

$$\underline{\underline{G}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial A' \partial A} & \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial A' \partial A^*} \\ \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial A' \partial A^*} & \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial A^* \partial A^*} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{\partial A' \partial A} & \underline{\partial A' \partial A^*} \\ \underline{\partial A' \partial A^*} & \underline{\partial A^* \partial A^*} \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

Die aus der Baker–Campbell–Hausdorff–Entwicklung resultierenden Terme werden nun wie folgt notiert:

$$\begin{aligned} G_{I'J'IJ} &= \partial A_{I'J'} \partial A_{IJ} \\ &= \frac{1}{2} \langle 0 | [\hat{X}_{I'J'}^-, [\hat{X}_{IJ}^-, \hat{H}]] + [\hat{X}_{IJ}^-, [\hat{X}_{I'J'}^-, \hat{H}]] | 0 \rangle \\ &= \left\langle 0 \left| [\hat{X}_{I'J'}^-, [\hat{X}_{IJ}^-, \hat{H}]] - \frac{1}{2} [[\hat{X}_{I'J'}^-, \hat{X}_{IJ}^-], \hat{H}] \right| 0 \right\rangle \end{aligned} \quad (4.42)$$

Die Matricelemente werden also symmetrisiert, da prinzipiell kein Unterschied zwischen gestrichenen und nicht-gestrichenen Parametern besteht und sich dies auch nicht in der Form der Kommutatoren manifestieren darf. Der zweite Schritt dient der Vereinfachung, da die Kommutatoren zweier  $\hat{X}$ -Operatoren erheblich leichter zu erhalten sind. Für die weitergehenden Berechnungen werden neun verschiedene Typen von Hessematrixelementen benötigt. Sie ergeben sich aus den drei mal drei verschiedenen Möglichkeiten, Produkte von Parametern mit und ohne gequerte Indizes zu bilden, und lauten:

$$G_{I'J'IJ} = \left\langle 0 \left| [\hat{X}_{I'J'}^-, [\hat{X}_{IJ}^-, \hat{H}]] - \frac{1}{2} [[\hat{X}_{I'J'}^-, \hat{X}_{IJ}^-], \hat{H}] \right| 0 \right\rangle \quad (4.43)$$

$$G_{I'J'\overline{IJ}} = \left\langle 0 \left| [\hat{X}_{I'J'}^-, [\hat{X}_{\overline{IJ}}^-, \hat{H}]] - \frac{1}{2} [[\hat{X}_{I'J'}^-, \hat{X}_{\overline{IJ}}^-], \hat{H}] \right| 0 \right\rangle \quad (4.44)$$

$$G_{I'J'\overline{I\overline{J}}} = \left\langle 0 \left| [\hat{X}_{I'J'}^-, [\hat{X}_{\overline{I\overline{J}}}^-, \hat{H}]] - \frac{1}{2} [[\hat{X}_{I'J'}^-, \hat{X}_{\overline{I\overline{J}}}^-], \hat{H}] \right| 0 \right\rangle \quad (4.45)$$

$$G_{\overline{I'J'}IJ} = \left\langle 0 \left| [\hat{X}_{\overline{I'J'}}^-, [\hat{X}_{IJ}^-, \hat{H}]] - \frac{1}{2} [[\hat{X}_{\overline{I'J'}}^-, \hat{X}_{IJ}^-], \hat{H}] \right| 0 \right\rangle \quad (4.46)$$

$$G_{\overline{I'J'}\overline{IJ}} = \left\langle 0 \left| [\hat{X}_{\overline{I'J'}}^-, [\hat{X}_{\overline{IJ}}^-, \hat{H}]] - \frac{1}{2} [[\hat{X}_{\overline{I'J'}}^-, \hat{X}_{\overline{IJ}}^-], \hat{H}] \right| 0 \right\rangle \quad (4.47)$$

$$G_{\overline{I'J'}\overline{I\overline{J}}} = \left\langle 0 \left| [\hat{X}_{\overline{I'J'}}^-, [\hat{X}_{\overline{I\overline{J}}}^-, \hat{H}]] \right| 0 \right\rangle \quad (4.48)$$

$$G_{I'\bar{J}I\bar{J}} = \left\langle 0 \left| \left[ \hat{X}_{I'\bar{J}}^-, [\hat{X}_{I\bar{J}}^-, \hat{H}] \right] - \frac{1}{2} \left[ [\hat{X}_{I'\bar{J}}^-, \hat{X}_{I\bar{J}}^-], \hat{H} \right] \right| 0 \right\rangle \quad (4.49)$$

$$G_{I'\bar{J}\bar{I}J} = \left\langle 0 \left| \left[ \hat{X}_{I'\bar{J}}^-, [\hat{X}_{\bar{I}J}^-, \hat{H}] \right] - \frac{1}{2} \left[ [\hat{X}_{I'\bar{J}}^-, \hat{X}_{\bar{I}J}^-], \hat{H} \right] \right| 0 \right\rangle \quad (4.50)$$

$$G_{I'\bar{J}\bar{I}\bar{J}} = \left\langle 0 \left| \left[ \hat{X}_{I'\bar{J}}^-, [\hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^-, \hat{H}] \right] \right| 0 \right\rangle \quad (4.51)$$

In (4.48) und (4.51) bleibt nur ein Term übrig, da der entsprechende  $\hat{X}, \hat{X}$ -Kommutator verschwindet.

Die Auswertung dieser Ausdrücke ist mühsam und würde hier sehr viel Platz beanspruchen; daher sei zur Illustration nur (4.47) näher angegeben. Die vollständige Auswertung auch der übrigen Terme ist in Manuskriptform verfügbar.

$$\begin{aligned} G_{\bar{I}J'I\bar{J}} &= -h_{J'J}\hat{X}_{I'I}^+ - h_{I'J}\hat{X}_{I\bar{J}}^+ - h_{J'I}\hat{X}_{J'I}^+ - h_{I'I}\hat{X}_{J'J}^+ \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\bar{K}} \left\{ \delta_{J'I} \left( h_{KJ}\hat{X}_{K'I}^+ + h_{\bar{J}K}\hat{X}_{\bar{I}'K}^+ + h_{I'K}\hat{X}_{JK}^+ + h_{I'\bar{K}}\hat{X}_{\bar{J}'K}^+ \right) \right. \\ &\quad + \delta_{I'J} \left( h_{KI}\hat{X}_{KJ'}^+ + h_{\bar{I}K}\hat{X}_{\bar{J}'K}^+ + h_{J'K}\hat{X}_{IK}^+ + h_{J'\bar{K}}\hat{X}_{\bar{I}'K}^+ \right) \\ &\quad + \delta_{I'I} \left( h_{KJ}\hat{X}_{KJ'}^+ + h_{\bar{J}K}\hat{X}_{\bar{J}'K}^+ + h_{J'K}\hat{X}_{JK}^+ + h_{J'\bar{K}}\hat{X}_{\bar{J}'K}^+ \right) \\ &\quad \left. + \delta_{J'J} \left( h_{I'K}\hat{X}_{IK}^+ + h_{I'\bar{K}}\hat{X}_{\bar{I}'K}^+ + h_{KI}\hat{X}_{K'I}^+ + h_{\bar{I}K}\hat{X}_{\bar{I}'K}^+ \right) \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{KL} \left\{ -2(J'J|KL)\hat{x}_{I'I'KL}^{+++} - 2(I'J|KL)\hat{x}_{I'J'KL}^{+++} - 2(KJ|J'L)\hat{x}_{K\bar{I}'L}^{+++} \right. \\ &\quad - 2(KJ|I'L)\hat{x}_{K\bar{I}'L}^{+++} - 2(J'I|KL)\hat{x}_{J'I'KL}^{+++} - 2(I'I|KL)\hat{x}_{J'J'KL}^{+++} \\ &\quad - 2(KI|J'L)\hat{x}_{K\bar{J}'L}^{+++} - 2(KI|I'L)\hat{x}_{K\bar{J}'L}^{+++} + 2(\bar{I}K|J'L)\hat{x}_{J\bar{K}'L}^{+++} \\ &\quad + 2(\bar{I}K|I'L)\hat{x}_{J\bar{K}'L}^{+++} + 2(\bar{J}K|J'L)\hat{x}_{I\bar{K}'L}^{+++} + 2(\bar{J}K|I'L)\hat{x}_{I\bar{K}'L}^{+++} \\ &\quad - (\bar{K}L|J'J)\hat{x}_{\bar{K}LJ'}^{+++} - (\bar{K}L|I'J)\hat{x}_{\bar{K}LJ'}^{+++} - (\bar{K}L|J'I)\hat{x}_{\bar{K}LJ'}^{+++} \\ &\quad - (\bar{K}L|I'I)\hat{x}_{\bar{K}LJ'}^{+++} + 2(K\bar{J}'|LJ)\hat{x}_{K\bar{I}'L}^{+++} + 2(K\bar{I}'|LJ)\hat{x}_{K\bar{J}'L}^{+++} \\ &\quad + 2(K\bar{J}'|LI)\hat{x}_{K\bar{I}'L}^{+++} + 2(K\bar{I}'|LI)\hat{x}_{K\bar{J}'L}^{+++} - (K\bar{L}|J'J)\hat{x}_{K\bar{L}J'}^{+++} \\ &\quad - (K\bar{L}|I'J)\hat{x}_{K\bar{L}J'}^{+++} - (K\bar{L}|J'I)\hat{x}_{K\bar{L}J'}^{+++} - (K\bar{L}|I'I)\hat{x}_{K\bar{L}J'}^{+++} \\ &\quad + 2(\bar{I}K|J'\bar{L})\hat{x}_{J\bar{K}'L}^{+++} + 2(\bar{J}K|J'\bar{L})\hat{x}_{I\bar{K}'L}^{+++} + 2(\bar{I}K|I'\bar{L})\hat{x}_{J\bar{K}'L}^{+++} \\ &\quad \left. + 2(\bar{J}K|I'\bar{L})\hat{x}_{I\bar{K}'L}^{+++} \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{KLM} \left\{ \frac{1}{2} \delta_{I'I} \left[ 2(KJ|LM)\hat{x}_{KJ'LM}^{+++} + 2(\bar{J}K|LM)\hat{x}_{\bar{J}'KLM}^{+++} \right. \right. \\ &\quad + (\bar{K}L|MJ)\hat{x}_{\bar{K}LMJ'}^{+++} + (K\bar{L}|MJ)\hat{x}_{K\bar{L}MJ'}^{+++} \\ &\quad + (\bar{J}K|\bar{L}\bar{M})\hat{x}_{\bar{J}'K\bar{L}\bar{M}}^{+++} + (\bar{J}K|\bar{L}M)\hat{x}_{\bar{J}'K\bar{L}M}^{+++} \\ &\quad + 2(J'K|LM)\hat{x}_{J'KLM}^{+++} + (\bar{K}L|J'M)\hat{x}_{\bar{K}LJM}^{+++} \\ &\quad + 2(J'\bar{K}|LM)\hat{x}_{J'\bar{K}LM}^{+++} + (K\bar{L}|J'M)\hat{x}_{K\bar{L}JM}^{+++} \\ &\quad \left. + (\bar{K}L|J'\bar{M})\hat{x}_{\bar{K}LJ\bar{M}}^{+++} + (J'\bar{K}|\bar{L}\bar{M})\hat{x}_{J'\bar{K}\bar{L}\bar{M}}^{+++} \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \delta_{J'J} \left[ 2(KI|LM)\hat{x}_{K\bar{I}'LM}^{+++} + 2(\bar{I}K|LM)\hat{x}_{\bar{I}'KLM}^{+++} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +(\overline{KL}|MI)\hat{x}_{\overline{KLM}I'}^{+++} + (K\overline{L}|MI)\hat{x}_{K\overline{L}MI'}^{+++} \\
& +(\overline{IK}|\overline{LM})\hat{x}_{\overline{I'KL}\overline{M}}^{+++} + (\overline{IK}|\overline{LM})\hat{x}_{\overline{I'KL}M}^{+++} \\
& +2(I'K|LM)\hat{x}_{IKLM}^{+++} + (\overline{KL}|I'M)\hat{x}_{\overline{KL}IM}^{+++} \\
& +2(I'\overline{K}|LM)\hat{x}_{\overline{IKLM}}^{+++} + (K\overline{L}|I'M)\hat{x}_{K\overline{L}IM}^{+++} \\
& +(\overline{KL}|I'\overline{M})\hat{x}_{\overline{KLIM}}^{+++} + (I'\overline{K}|\overline{LM})\hat{x}_{\overline{IKLM}}^{+++} \\
& +\frac{1}{2}\delta_{I'J}\left[2(KI|LM)\hat{x}_{KI'LM}^{+++} + 2(\overline{IK}|LM)\hat{x}_{\overline{I'KL}M}^{+++} \right. \\
& +(\overline{KL}|MI)\hat{x}_{\overline{KLM}J'}^{+++} + (K\overline{L}|MI)\hat{x}_{K\overline{L}MJ'}^{+++} \\
& +(\overline{IK}|\overline{LM})\hat{x}_{\overline{I'KL}\overline{M}}^{+++} + (\overline{IK}|\overline{LM})\hat{x}_{\overline{I'KL}M}^{+++} \\
& +2(J'K|LM)\hat{x}_{IKLM}^{+++} + (\overline{KL}|J'M)\hat{x}_{\overline{KL}JM}^{+++} \\
& +2(J'\overline{K}|LM)\hat{x}_{\overline{IKLM}}^{+++} + (K\overline{L}|J'M)\hat{x}_{K\overline{L}JM}^{+++} \\
& \left. +(\overline{KL}|J'\overline{M})\hat{x}_{\overline{KLIM}}^{+++} + (J'\overline{K}|\overline{LM})\hat{x}_{\overline{IKLM}}^{+++} \right] \\
& +\frac{1}{2}\delta_{J'I}\left[2(KJ|LM)\hat{x}_{KI'LM}^{+++} + 2(\overline{JK}|LM)\hat{x}_{\overline{I'JKL}M}^{+++} \right. \\
& +(\overline{KL}|MJ)\hat{x}_{\overline{KLM}I'}^{+++} + (K\overline{L}|MJ)\hat{x}_{K\overline{L}MI'}^{+++} \\
& +(\overline{JK}|\overline{LM})\hat{x}_{\overline{I'JKL}\overline{M}}^{+++} + (\overline{JK}|\overline{LM})\hat{x}_{\overline{I'JKL}M}^{+++} \\
& +2(I'K|LM)\hat{x}_{IKLM}^{+++} + (\overline{KL}|I'M)\hat{x}_{\overline{KL}JM}^{+++} \\
& +2(I'\overline{K}|LM)\hat{x}_{\overline{IKLM}}^{+++} + (K\overline{L}|I'M)\hat{x}_{K\overline{L}JM}^{+++} \\
& \left. +(\overline{KL}|I'\overline{M})\hat{x}_{\overline{KLIM}}^{+++} + (I'\overline{K}|\overline{LM})\hat{x}_{\overline{IKLM}}^{+++} \right] \} \quad (4.52)
\end{aligned}$$

Ganz analog der Ermittlung des Gradienten werden auch hier die Indizes der CASSCF-Unterräume eingeführt. Um die Struktur der Hessematrix näher zu erläutern, sei zunächst die Form des Gradienten dargestellt:

$$\underline{g} = \begin{pmatrix} \delta A_{AR} \\ \delta A_{A\overline{R}} \\ \delta A_{\overline{A}R} \\ \delta A_{TR} \\ \delta A_{T\overline{R}} \\ \delta A_{\overline{T}R} \\ \delta A_{AT} \\ \delta A_{A\overline{T}} \\ \delta A_{\overline{A}T} \\ \delta A_{AR}^* \\ \delta A_{A\overline{R}}^* \\ \delta A_{\overline{A}R}^* \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4.53)$$

Im Gradienten folgen demnach die Ableitungen nach komplex konjugierten Parametern auf die nach reellen. Ein solcher Block unterteilt sich dann zunächst nach den verschiedenen Rotationstypen und diese schließlich nach den verschiedenen Bewegungsumkehrtermen.

Die Hessematrix nimmt unter diesen Voraussetzungen die folgende Gestalt an:

$$\underline{\underline{G}} = \left( \begin{array}{ccc|ccc|ccc|c}
ARRA & AR\bar{R}A & ARR\bar{A} & ARRT & AR\bar{R}T & ARR\bar{T} & ARTA & AR\bar{T}A & ART\bar{A} & \dots \\
A\bar{R}RA & A\bar{R}\bar{R}A & A\bar{R}\bar{R}\bar{A} & \bar{A}RRT & \bar{A}\bar{R}RT & \bar{A}\bar{R}\bar{T} & \bar{A}RTA & \bar{A}\bar{R}T\bar{A} & \bar{A}\bar{R}\bar{T}\bar{A} & \dots \\
\bar{A}RRR & \bar{A}\bar{R}\bar{R}A & \bar{A}\bar{R}\bar{R}\bar{A} & \bar{A}RRT & \bar{A}\bar{R}RT & \bar{A}\bar{R}\bar{T} & \bar{A}RTA & \bar{A}\bar{R}T\bar{A} & \bar{A}\bar{R}\bar{T}\bar{A} & \dots \\
\hline
TRRA & TR\bar{R}A & TRR\bar{A} & TRRT & TR\bar{R}T & TRR\bar{T} & TRTA & TR\bar{T}A & TRT\bar{A} & \dots \\
T\bar{R}RA & T\bar{R}\bar{R}A & T\bar{R}\bar{R}\bar{A} & \bar{T}RRT & \bar{T}\bar{R}RT & \bar{T}\bar{R}\bar{T} & \bar{T}RTA & \bar{T}\bar{R}T\bar{A} & \bar{T}\bar{R}\bar{T}\bar{A} & \dots \\
\bar{T}RRR & \bar{T}\bar{R}\bar{R}A & \bar{T}\bar{R}\bar{R}\bar{A} & \bar{T}RRT & \bar{T}\bar{R}RT & \bar{T}\bar{R}\bar{T} & \bar{T}RTA & \bar{T}\bar{R}T\bar{A} & \bar{T}\bar{R}\bar{T}\bar{A} & \dots \\
\hline
ATRA & AT\bar{R}A & ATR\bar{A} & ATRT & AT\bar{R}T & ATR\bar{T} & ATTA & AT\bar{T}A & ATT\bar{A} & \dots \\
A\bar{T}RA & A\bar{T}\bar{R}A & A\bar{T}\bar{R}\bar{A} & \bar{A}TRT & \bar{A}T\bar{R}T & \bar{A}T\bar{R}\bar{T} & \bar{A}TTA & \bar{A}\bar{T}T\bar{A} & \bar{A}\bar{T}\bar{T}\bar{A} & \dots \\
\bar{A}TRR & \bar{A}\bar{T}\bar{R}A & \bar{A}\bar{T}\bar{R}\bar{A} & \bar{A}TRT & \bar{A}\bar{T}\bar{R}T & \bar{A}\bar{T}\bar{R}\bar{T} & \bar{A}TTA & \bar{A}\bar{T}T\bar{A} & \bar{A}\bar{T}\bar{T}\bar{A} & \dots \\
\hline
AR^*RA & AR^*\bar{R}A & AR^*R\bar{A} & AR^*RT & AR^*\bar{R}T & AR^*R\bar{T} & AR^*TA & AR^*\bar{T}A & AR^*T\bar{A} & AR^*RA^* \dots \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots
\end{array} \right)$$

### 1. Rotationen des Typs inaktiv–virtuell

Die Matrixelemente mit dieser Indizierung bilden generell drei Gruppen. Die erste besteht aus reinen Fock–artigen Termen, was letztlich auf den modifizierten Formalismus für die relativistische Theorie zurückzuführen ist. Im ursprünglichen CASSCF tauchen für diese Matrixelemente zusätzliche Zweielektronenintegrale auf, deren Verschwinden seine tiefe Ursache in den relativistischen  $\hat{X}$ –Operatoren findet, die statt wie die spingemittelten  $\hat{E}$ –Operatoren die getrennten Spinkomponenten beschreiben:

$$\begin{aligned}
G_{RAAR} &= F_{AA}^{In} - F_{RR}^{In} + F_{AA}^{Ac} - F_{RR}^{Ac} \\
&= G_{ARRA} \\
&= G_{\bar{R}AA\bar{R}} \\
&= G_{\bar{A}RR\bar{A}} \\
&= G_{\bar{R}AR\bar{A}} \\
&= G_{\bar{A}RA\bar{R}}
\end{aligned} \tag{4.54}$$

Die zweite Gruppe von Termen reduziert sich zu besagten Zweielektronenintegralen über Funktionen mit den betreffenden Parameterindizes. In dieser Kategorie tauchen auch Hessematrixelemente mit einer ungeraden Zahl von „bars“ auf.

Die zweite Gruppe bildet einfache Zweielektronenintegrale, die die Parameterindizes enthalten. Hessematrixelemente mit einer ungeraden Anzahl von „bars“ können hier auftreten, wobei die meisten allerdings verschwinden. Zusätzlich treten Elemente mit einer geraden Zahl von „bars“ auf, jedoch sich in diesem Fall entweder die Indizes permutiert oder die „bars“ befinden sich antisymmetrisch in 1,3– bzw. 2,4–Position:

$$G_{ARAR} = 2(RA|RA)$$

$$\begin{aligned}
G_{RARA} &= 2(\overline{RA}|\overline{RA}) \\
G_{RA\overline{AR}} &= 2(\overline{AR}|AR) = G_{\overline{ARRA}} \\
G_{R\overline{A}RA} &= 2(\overline{RA}|AR) \\
G_{ARA\overline{R}} &= 2(\overline{RA}|RA) \\
G_{\overline{AR}\overline{AR}} &= 2(\overline{RA}|\overline{RA}) = G_{\overline{ARRA}} = G_{\overline{RA}\overline{RA}} \\
G_{\overline{A}\overline{R}\overline{A}\overline{R}} &= 2(\overline{RA}|\overline{RA}) = G_{\overline{ARRA}} = G_{\overline{RA}\overline{RA}}
\end{aligned}$$

Alle übrigen Matrixelemente dieser Kategorie verschwinden.

## 2. Rotationen des Typs aktiv–virtuell

Im Falle dieser Indextypen werden ähnliche Resultate wie unter 1. erhalten. Erneut gibt es drei Gruppen von Elementen, deren erste sich teilweise zu Fockmatrizen zusammenfassen lassen:

$$\begin{aligned}
G_{RTTR} &= -\frac{1}{2}D_{TT}^+F_{RR}^{In} + \frac{1}{4}\sum_U \left\{ D_{\overline{TU}}^+F_{UT}^{In} + D_{TU}^+F_{TU}^{In} + D_{\overline{TU}}^+F_{\overline{TU}}^{In} + D_{\overline{TU}}^+F_{\overline{TU}}^{In} \right\} \\
&+ \sum_{UV} \left[ -(RR|UV)P_{TTUV}^{++} - (RU|VR)P_{TUVT}^{++} + (\overline{RU}|RV)P_{\overline{TTV}}^{++} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2}(\overline{UV}|RR)P_{\overline{VTT}}^{++} - (R\overline{U}|VR)P_{T\overline{UVT}}^{++} - \frac{1}{2}(U\overline{V}|RR)P_{U\overline{VTT}}^{++} \right. \\
&\quad \left. + (\overline{RU}|R\overline{V})P_{\overline{TTV}}^{++} \right] \\
&+ \frac{1}{2}\sum_{UVW} \left[ (UT|VW)P_{UTVW}^{++} + (\overline{UT}|VW)P_{\overline{UTVW}}^{++} + \frac{1}{2}(\overline{UV}|WT)P_{\overline{UVWT}}^{++} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2}(U\overline{V}|WT)P_{U\overline{VWT}}^{++} + \frac{1}{2}(\overline{TU}|V\overline{W})P_{\overline{TUV\overline{W}}}^{++} + \frac{1}{2}(\overline{UT}|V\overline{W})P_{\overline{UTV\overline{W}}}^{++} \right. \\
&\quad \left. + (TU|VW)P_{TUVW}^{++} + \frac{1}{2}(\overline{UV}|TW)P_{\overline{UVTW}}^{++} + \frac{1}{2}(U\overline{V}|TW)P_{U\overline{VTW}}^{++} \right. \\
&\quad \left. + (T\overline{U}|VW)P_{T\overline{UVW}}^{++} + \frac{1}{2}(\overline{UV}|T\overline{W})P_{\overline{UVT\overline{W}}}^{++} + \frac{1}{2}(T\overline{U}|V\overline{W})P_{T\overline{UV\overline{W}}}^{++} \right] \\
&= G_{TRRT} \tag{4.55}
\end{aligned}$$

Die zusätzlich auftretenden Terme ergeben keine vollständigen Fockmatrixelemente. Im folgenden wird die erste Summe  $G_{RTTR}^{2a}$ , die zweite  $G_{RTTR}^{4a}$  genannt, da in den Integralen der ersten Summe zwei aktive Indizes, in denen der zweiten Summe vier aktive Indizes auftreten.

In Analogie zu den Rotationen vom Typ inaktiv–virtuell ergeben vier Elemente mit gequerten Indizes identische Ergebnisse, wobei ihre Fock-artigen Teile sogar denen ohne zeitumgekehrte Indizes entsprechen:

$$G_{\overline{RTT}\overline{R}} = -\frac{1}{2}D_{TT}^+F_{RR}^{In} + \frac{1}{4}\sum_U \left\{ D_{\overline{TU}}^+F_{UT}^{In} + D_{TU}^+F_{TU}^{In} + D_{\overline{TU}}^+F_{\overline{TU}}^{In} + D_{\overline{TU}}^+F_{\overline{TU}}^{In} \right\}$$



$$\begin{aligned}
& + \sum_{UV} \left[ -(RR|UV)P_{TTUV}^{++} - (UR|RV)P_{UTTV}^{++} + (\bar{R}U|VR)P_{TUTV}^{++} \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{2}(\bar{U}V|RR)P_{UVTT}^{++} - (R\bar{U}|VR)P_{UTV\bar{T}}^{++} - \frac{1}{2}(U\bar{V}|RR)P_{UVTT}^{++} \right. \\
& \quad \left. + (\bar{R}U|R\bar{V})P_{TUVT}^{++} \right] \\
& + \frac{1}{2} \sum_{UVW} \left[ (UT|VW)P_{UTVW}^{++} + (\bar{T}U|VW)P_{\bar{T}UVW}^{++} + \frac{1}{2}(\bar{U}V|WT)P_{UVWT}^{++} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2}(U\bar{V}|WT)P_{U\bar{V}WT}^{++} + \frac{1}{2}(\bar{T}U|V\bar{W})P_{\bar{T}UV\bar{W}}^{++} + \frac{1}{2}(\bar{T}U|\bar{V}W)P_{\bar{T}U\bar{V}W}^{++} \right. \\
& \quad \left. + (TU|VW)P_{TUVW}^{++} + \frac{1}{2}(\bar{U}V|TW)P_{\bar{U}VTW}^{++} + \frac{1}{2}(U\bar{V}|TW)P_{U\bar{V}TW}^{++} \right. \\
& \quad \left. + (T\bar{U}|VW)P_{T\bar{U}VW}^{++} + \frac{1}{2}(\bar{U}V|T\bar{W})P_{\bar{U}VT\bar{W}}^{++} + \frac{1}{2}(T\bar{U}|V\bar{W})P_{T\bar{U}V\bar{W}}^{++} \right] \\
& = G_{\bar{T}RR\bar{T}} = G_{\bar{T}RT\bar{R}} \\
& = G_{\bar{R}TR\bar{T}} \tag{4.56}
\end{aligned}$$

Die zweite Gruppe reduziert sich nicht zu reinen Zweielektronenintegralen wie die zweite Gruppe in obigem Fall, sondern resultiert in Termen mit Zweiteilchendichten und -integralen über zwei aktive und zwei virtuelle Spinoren mit der Summation über zwei aktive Indizes:

$$\begin{aligned}
G_{TRTR} & = \sum_{UV} \left\{ (RU|RV)P_{TUTV}^{++} + 2(R\bar{U}|RV)P_{\bar{T}UTV}^{++} + (R\bar{U}|R\bar{V})P_{TUTV}^{++} \right\} \\
G_{RTRT} & = \sum_{UV} \left\{ (UR|VR)P_{UTVT}^{++} + 2(\bar{U}R|VR)P_{\bar{U}TVT}^{++} + (\bar{U}R|\bar{V}R)P_{UTVT}^{++} \right\} \\
G_{\bar{T}R\bar{T}R} & = \sum_{UV} \left\{ (RU|RV)P_{\bar{T}UTV}^{++} + 2(R\bar{U}|RV)P_{\bar{T}UTV}^{++} + (R\bar{U}|R\bar{V})P_{\bar{T}UTV}^{++} \right\} \\
& = G_{\bar{R}T\bar{R}T} = G_{\bar{R}T\bar{T}R} = G_{\bar{T}R\bar{R}T} \\
G_{R\bar{T}T\bar{R}} & = \sum_{UV} \left\{ (UR|VR)P_{U\bar{V}T\bar{T}}^{++} + 2(\bar{U}R|VR)P_{\bar{U}T\bar{V}T}^{++} + (\bar{U}R|\bar{V}R)P_{U\bar{V}T\bar{T}}^{++} \right\} \\
& = G_{T\bar{R}T\bar{R}} = G_{R\bar{T}R\bar{T}} = G_{T\bar{R}R\bar{T}}
\end{aligned}$$

Die beiden letzten Gleichungen leiten sich auch aus den ersten beiden durch Queren der aktiven Parameterindizes in den resultierenden Termen ab.

$$\begin{aligned}
G_{T\bar{R}R\bar{T}} & = \sum_{UV} \left\{ (RU|RV)P_{\bar{T}UTV}^{++} + (R\bar{U}|RV) \left[ P_{UTTV}^{++} + P_{TUTV}^{++} \right] \right. \\
& \quad \left. + (R\bar{U}|R\bar{V})P_{UTTV}^{++} \right\} \\
& = G_{T\bar{R}T\bar{R}} \\
G_{R\bar{T}T\bar{R}} & = \sum_{UV} \left\{ (UR|VR)P_{U\bar{V}T\bar{T}}^{++} - (R\bar{U}|VR) \left[ P_{TUVT}^{++} + P_{U\bar{V}T\bar{T}}^{++} \right] \right. \\
& \quad \left. + (\bar{R}U|\bar{R}V)P_{U\bar{V}T\bar{T}}^{++} \right\} \\
& = G_{R\bar{T}R\bar{T}}
\end{aligned}$$

Die Hessematrixelemente  $G_{RT\bar{T}R}$ ,  $G_{RT\bar{T}\bar{R}}$ ,  $G_{T\bar{R}T\bar{R}}$ , und  $G_{T\bar{R}R\bar{T}}$  ergeben ähnliche Ausdrücke, auf deren explizite Darstellung hier verzichtet werden soll.

Die verbleibende Gruppe von Termen verschwindet; allerdings handelt es sich hier im Gegensatz zu Punkt 1 um Terme mit dem Indexmuster  $G_{IJJI}$  und beliebiger Anzahl gequater Spinoren.

### 3. Rotationen des Typs inaktiv–aktiv

Die drei Gruppen von Matrixelementen für diese Transformationstypen ähneln sich strukturell, da jedoch keine virtuellen Indizes beteiligt sind, sind sie um einiges komplizierter. Die Gruppe der fockartigen enthält nun zusätzlich noch aktive Fockmatrizen:

$$\begin{aligned}
G_{ATTA} &= F_{AA}^{In} - F_{TT}^{In} + F_{AA}^{Ac} - F_{TT}^{Ac} - \frac{1}{2}D_{TT}^+ F_{AA}^{In} \\
&+ \frac{1}{4} \sum_U \left\{ D_{T\bar{U}}^+ F_{UT}^{In} + D_{TU}^+ F_{TU}^{In} + D_{T\bar{U}}^+ F_{T\bar{U}}^{In} + D_{T\bar{U}}^+ F_{T\bar{U}}^{In} \right\} \\
&+ \sum_U \left\{ D_{TU}^+ \left[ -(AA|TU) - (\bar{A}U|A\bar{T}) + 2(AU|TA) \right] \right. \\
&\quad + D_{UT}^+ \left[ 2(AT|UA) + (\bar{T}A|A\bar{U}) - (UT|AA) \right] \\
&\quad + D_{T\bar{U}}^+ \left[ (\bar{T}A|AU) - (\bar{T}U|AA) - 2(\bar{U}A|AT) \right] \\
&\quad \left. + D_{T\bar{U}}^+ \left[ -(A\bar{T}|UA) + 2(A\bar{U}|TA) - (T\bar{U}|AA) \right] \right\} \\
&+ \sum_{UV} \left\{ -(AA|UV)P_{TTUV}^{+++} - (AU|VA)P_{TUVT}^{+++} + (\bar{A}U|AV)P_{\bar{U}TTV}^{+++} \right. \\
&\quad - \frac{1}{2}(\bar{U}V|AA)P_{\bar{U}VTT}^{+++} - (A\bar{U}|VA)P_{T\bar{U}VT}^{+++} \\
&\quad \left. - \frac{1}{2}(U\bar{V}|AA)P_{U\bar{V}TT}^{+++} + (\bar{A}U|A\bar{V})P_{\bar{U}TT\bar{V}}^{+++} \right\} \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{UVW} \left\{ 2(UT|VW)P_{UTVW}^{+++} + 2(\bar{U}T|VW)P_{\bar{U}TVW}^{+++} + (\bar{U}V|WT)P_{\bar{U}VWT}^{+++} \right. \\
&\quad + (U\bar{V}|WT)P_{U\bar{V}WT}^{+++} - (\bar{T}U|V\bar{W})P_{\bar{U}TV\bar{W}}^{+++} + (\bar{U}T|V\bar{W})P_{\bar{U}T\bar{V}W}^{+++} \\
&\quad + 2(TU|VW)P_{TUVW}^{+++} + (\bar{U}V|TW)P_{\bar{U}VTW}^{+++} + 2(T\bar{U}|VW)P_{T\bar{U}VW}^{+++} \\
&\quad \left. + (U\bar{V}|TW)P_{U\bar{V}TW}^{+++} + (\bar{U}V|T\bar{W})P_{\bar{U}VT\bar{W}}^{+++} + (T\bar{U}|V\bar{W})P_{T\bar{U}V\bar{W}}^{+++} \right\} \\
&= G_{TAAT} \tag{4.57}
\end{aligned}$$

Im ersten Element tauchen die bereits erwähnten 2a– und 4a–Terme erneut auf. Zusätzlich jedoch gibt es eine Gruppe nicht fockartiger Terme, da in ihnen lediglich über einen aktiven Index summiert wird, so daß die Zusammenfassung zu aktiven Fockmatrizen hier nicht gelingt.

$$\begin{aligned}
G_{ATTA} &= F_{AA}^{In} - F_{TT}^{In} + F_{AA}^{Ac} - F_{TT}^{Ac} - \frac{1}{2}D_{TT}^+ F_{AA}^{In} \\
&+ \frac{1}{4} \sum_U \left\{ D_{T\bar{U}}^+ F_{UT}^{In} + D_{TU}^+ F_{TU}^{In} + D_{T\bar{U}}^+ F_{T\bar{U}}^{In} + D_{T\bar{U}}^+ F_{T\bar{U}}^{In} \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_U \left\{ D_{TU}^+ [(TA|AU) - (AA|TU) + 2(\bar{A}U|\bar{T}\bar{A})] \right. \\
& \quad + D_{\bar{T}\bar{U}}^+ [2(\bar{T}\bar{A}|AU) + (\bar{A}U|AT) - (\bar{T}U|AA)] \\
& \quad + D_{T\bar{U}}^+ [2(T\bar{A}|UA) + (A\bar{U}|TA) + (U\bar{T}|AA)] \\
& \quad \left. + D_{\bar{T}U}^+ [2(\bar{A}T|U\bar{A}) + (AT|UA) - (UT|AA)] \right\} \\
& + \sum_{UV} \left\{ -(AA|UV)P_{TTUV}^{++} - (UA|AV)P_{UTTV}^{++} + (\bar{A}U|AV)P_{TU\bar{T}\bar{V}}^{++} \right. \\
& \quad - \frac{1}{2}(\bar{U}\bar{V}|AA)P_{\bar{U}\bar{V}TT}^{++} + (U\bar{A}|VA)P_{UTV\bar{T}}^{++} \\
& \quad \left. - \frac{1}{2}(U\bar{V}|AA)P_{U\bar{V}TT}^{++} - (\bar{A}U|V\bar{A})P_{T\bar{U}\bar{V}T}^{++} \right\} \\
& + \frac{1}{4} \sum_{UVW} \left\{ 2(UT|VW)P_{UTVW}^{++} + 2(\bar{T}U|VW)P_{\bar{T}UVW}^{++} + (\bar{U}\bar{V}|WT)P_{\bar{U}\bar{V}WT}^{++} \right. \\
& \quad + (U\bar{V}|WT)P_{U\bar{V}WT}^{++} + (\bar{T}U|V\bar{W})P_{\bar{T}UV\bar{W}}^{++} + (\bar{T}U|VW)P_{\bar{T}UVW}^{++} \\
& \quad + 2(TU|VW)P_{TUVW}^{++} + (\bar{U}\bar{V}|TW)P_{\bar{U}\bar{V}TW}^{++} + 2(T\bar{U}|VW)P_{T\bar{U}VW}^{++} \\
& \quad \left. + (U\bar{V}|TW)P_{U\bar{V}TW}^{++} + (\bar{U}\bar{V}|T\bar{W})P_{\bar{U}\bar{V}T\bar{W}}^{++} + (T\bar{U}|V\bar{W})P_{T\bar{U}V\bar{W}}^{++} \right\} \\
& = G_{\bar{T}AA\bar{T}} = G_{\bar{A}T\bar{A}\bar{T}} = G_{\bar{T}A\bar{T}\bar{A}} \tag{4.58}
\end{aligned}$$

Die zweite Gruppe enthält gemischte Ausdrücke. Zusätzlich zu den strukturell ähnlichen Termen aus Punkt 2 tauchen hier jedoch noch Einteilchendichten und reine Zweielektronenintegrale auf.

$$\begin{aligned}
G_{ATAT} & = 2(TA|TA) + 2 \sum_U \left\{ -D_{UT}^+(TU|AA) + D_{\bar{U}\bar{T}}^+(\bar{A}U|TA) \right\} \\
& \quad + \sum_{UV} \left\{ (UA|VA)P_{UTVT}^{++} + 2(\bar{U}\bar{A}|VA)P_{\bar{U}\bar{A}VT}^{++} + (\bar{U}\bar{A}|\bar{V}\bar{A})P_{\bar{U}\bar{A}\bar{V}\bar{T}}^{++} \right\} \\
G_{TATA} & = 2(AT|AT) + 2 \sum_U \left\{ D_{T\bar{U}}^+(U\bar{A}|AT) - D_{TU}^+(AU|AT) \right\} \\
& \quad + \sum_{UV} \left\{ (AU|AV)P_{TUTV}^{++} + 2(A\bar{U}|AV)P_{T\bar{U}TV}^{++} + (A\bar{U}|A\bar{V})P_{T\bar{U}\bar{V}\bar{T}}^{++} \right\} \\
G_{AT\bar{T}\bar{A}} & = \sum_U \left\{ -D_{UT}^+(T\bar{A}|UA) + D_{\bar{T}U}^+(AU|TA) \right. \\
& \quad \left. + D_{U\bar{T}}^+(A\bar{U}|TA) + D_{\bar{U}\bar{T}}^+(\bar{A}U|\bar{T}\bar{A}) \right\} \\
& \quad + \sum_{UV} \left\{ \left[ D_{\bar{U}\bar{V}}^+(TU|TV) - D_{U\bar{V}}^+(T\bar{U}|T\bar{V}) \right] \right. \\
& \quad \left. + (\bar{A}U|AV)P_{\bar{U}\bar{T}\bar{V}}^{++} - (AU|VA)P_{T\bar{U}\bar{V}T}^{++} \right. \\
& \quad \left. - (A\bar{U}|VA)P_{U\bar{T}\bar{V}T}^{++} + (\bar{A}U|A\bar{V})P_{\bar{U}\bar{T}\bar{V}\bar{T}}^{++} \right\} \\
& = G_{AT\bar{A}\bar{T}} \\
G_{T\bar{A}\bar{T}\bar{A}} & = -2(T\bar{A}|AT) \\
& \quad + \sum_U \left\{ -D_{\bar{T}U}^+(AT|AU) + D_{TU}^+(T\bar{A}|AU) + D_{T\bar{U}}^+(T\bar{A}|A\bar{U}) \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -D_{UT}^+(A\bar{U}|AT)\} \\
& + \sum_{UV} \left\{ (AU|AV)P_{TUTV}^{+++} + (A\bar{U}|AV) \left[ P_{UTTV}^{+++} + P_{TUTV}^{+++} \right] + (A\bar{U}|A\bar{V})P_{UTTV}^{+++} \right\} \\
G_{\bar{A}T\bar{T}A} &= G_{TA\bar{A}T} \\
&= 2(T\bar{A}|T\bar{A}) \\
& + 2 \sum_U \left\{ D_{TU}^+(T\bar{A}|AU) + D_{UT}^+(A\bar{U}|T\bar{A}) \right\} \\
& + \sum_{UV} \left\{ (AU|AV)P_{TUTV}^{+++} + 2(A\bar{U}|AV)P_{UTTV}^{+++} + (A\bar{U}|A\bar{V})P_{UTTV}^{+++} \right\} \\
&= G_{\bar{A}T\bar{A}T} = G_{\bar{T}A\bar{T}A} = G_{\bar{T}A\bar{A}T}
\end{aligned}$$

Man erhält ähnliche Ausdrücke durch Verschieben der Zeitumkehrstriche an die Positionen  $G_{IJK\bar{L}}$  beziehungsweise  $G_{I\bar{J}K\bar{L}}$ . Die verbleibende Gruppe verschwindet analog zu Punkt 2. Erneut handelt es sich um Terme mit dem Indexpattern  $IIJJ$ . Es sei noch angemerkt, daß man die Terme  $G_{\bar{I}JKL}$ ,  $G_{I\bar{J}KL}$ , und  $G_{I\bar{J}\bar{K}L}$  durch Anwendung des Schwartzschen Satzes mit Hilfe der bereits errechneten Ausdrücke erhält.

Wie gezeigt tauchen in vielen Elementen der Hessematrix und auch des Gradienten Zweiteilchendichtematrixelemente mit vier aktiven Indizes auf. Es sollte prinzipiell möglich sein, diese Terme dergestalt zu approximieren, daß sich die Ausdrücke zu Fockmatrixtermen mit entsprechender Anzahl aktiver Indizes gruppieren lassen und damit die Darstellung insbesondere der Hessematrix erheblich vereinfacht wird. Dieses Näherungsschema ist konzipiert und in Bearbeitung, aber noch nicht fertiggestellt.

## 4.2.5 Näherungen

Zunächst ist eine diagonale Approximation der Spinorhessematrix aufzustellen. Zu diesem Zweck werden Terme beispielsweise mit dem Indexpattern  $ARRT$  nicht in Betracht gezogen. Ebenfalls finden die Außerdiagonalelemente in den Diagonalblöcken keine Berücksichtigung. Die Diagonale der Hessematrix enthält Elemente mit entweder keinen oder zwei gequerten Indizes in der Anordnung  $\bar{I}JK\bar{L}$  oder  $I\bar{J}\bar{K}L$ . Die exakte Hessematrix enthält grundsätzlich eine Summation über Produkte von Zweielektronenintegralen und Zweiteilchendichtematrizen. Den Formeln für die Hessematrix kann man entnehmen, daß die benötigten Zweielektronenintegrale eine allgemeinere Klasse darstellen als die für den Gradienten benötigten. Beispielsweise treten in der Partition aktiv-virtuell der Hessematrix Zweiteilchenintegrale mit zwei virtuellen Indizes auf, im „zugehörigen“ Gradienten jedoch nur solche mit einem Index aus dem virtuellen Teilraum. Daher ist es vorteilhaft, die Zweielektronenterme in der Hessematrix zu vereinfachen. Auf ähnliche Weise wie im Quasi-Newton-Verfahren [92] kann man diese Vereinfachung durch approximative Entkopplung der Zweiteilchendichtematrizen bewerkstelligen. Die Entkopplung ist für unbesetzte oder voll besetzte Spinoren exakt und eine sehr gute Näherung für Spinoren mit Besetzungen nahe diesen Grenzwerten. Mit Hilfe dieser Methode und Nichtberücksichtigung der Terme in der Hessematrix, die sich nicht zu Fockmatrizen gruppieren lassen, erreicht man eine vergleichsweise einfache Näherung der Hessematrix.

An dieser Stelle sei bereits ein Vorgriff auf den nun folgenden Teil „Programmentwicklung“ gestattet.

Die explizite Transformation der Spinoren zur Erfassung der Relaxation ist wie gezeigt vollständig konzipiert und ausformuliert. Dieser Teil ist allerdings bisher noch nicht in programmierter Form realisiert. In den folgenden Kapiteln wird ein Verfahren erläutert, wie die Relaxation der Spinoren dennoch auf anderem Wege betrachtet werden kann und wie diese Methode programmiert wird. Der Einbau des spinabhängigen MCSCF in die fertiggestellten Programme ist eine Aufgabe für die sehr nahe Zukunft und bietet vor allem die Möglichkeit, aufgrund der Effizienz des Verfahrens auch größere Systeme spinabhängigen Berechnungen zu unterziehen. Im siebenten Kapitel wird auf die Programmierung des MCSCF noch einmal in einigem Detail eingegangen.



## **Teil II**

# **Programmmentwicklung**





# Kapitel 5

## Integraltransformation in die Doppelgruppen–Kramersbasis

6.2 *Die Mathematik ist eine logische Methode.*

*Die Sätze der Mathematik sind Gleichungen, also Scheinsätze.*

6.2.1 *Der Satz der Mathematik drückt keinen Gedanken aus[119].*

*Ludwig Wittgenstein*

Die im gesamten Formalismus verwandten Basisfunktionen sind molekulare Spinoren, die sich wie molekulare Orbitale oder Spinorbitale als Linearkombination atomarer Funktionen beschreiben lassen, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß die beiden möglichen Spinprojektionen im allgemeinen nicht mehr getrennt behandelt werden können, sondern in einem Spinor je nach seiner Doppelgruppensymmetrie alpha- und beta-Spinfunktionen gemischt auftreten können. Die Integrale, die den Ausgangspunkt für die Transformation bilden, werden über atomare Funktionen gebildet, die an die gegebene Punktgruppensymmetrie angepaßt sind, also lediglich räumliche Symmetrie beinhalten. Die Integraltransformationen werden nun so konzipiert, daß von Transformationsmatrizen mit im allgemeinen komplexen Koeffizienten ausgegangen wird, die in den durch die Doppelgruppensymmetrie vorgegebenen Kombinationen auftreten können.

### 5.1 Eielektronenintegrale: spinabhängig und spinfrei

Aufgrund der Spinabhängigkeit und nun zweier Sätze molekularer Basisfunktionen ist die Transformation der Eielektronenintegrale erheblich aufwendiger als in spinfreien Programmen. Dennoch kann die Transformation in aller Regel komplett im Hauptspeicher durchgeführt werden. Im Falle von  $C_2^*$ -Symmetrie und 400 atomaren Basisfunktionen — entsprechend 800 Spinoren — benötigt man 90 MB Speicherplatz, wenn die transformierten Integrale auf die Festplatte ausgelagert werden. Diese Hauptspeicherkapazität ist bereits auf älteren Workstations vorhanden. Kann man die höhere Doppelgruppe  $C_{2h}^*$  einsetzen, so reduziert sich der Speicherplatzbedarf erheblich, und die Gesamtzahl der Spi-

noren kann bei gleicher Speicheranforderung 1000 Funktionen bei weitem überschreiten.

Eine Matrix von Spinorkoeffizienten für eine irreduzible Darstellung der Doppelgruppe wird allgemein folgendermaßen dargestellt:

$$\begin{array}{c}
 \text{Spinor} \\
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 U_\alpha & B_\alpha \\
 \hline
 U_\beta & B_\beta \\
 \hline
 \end{array} \\
 \begin{array}{l}
 AO(\Gamma_1) \\
 AO(\Gamma_2)
 \end{array}
 \end{array}$$

Die Spalten enthalten die Hälfte der Spinoren, die aus den hier dargestellten räumlichen Funktionen gebildet werden kann. Die andere Hälfte befindet sich in einer Matrix für die (jeweils zugehörige) andere Doppelgruppensymmetrie, und eben jene Spinoren stehen mit ersteren über Bewegungsumkehr miteinander in Beziehung. In der ersten Makroiteration sind die Blöcke  $B_\alpha$  und  $U_\beta$  mathematisch null, da noch keine Spinmischung innerhalb der Spinoren vorliegt.

Die volle Transformation kann somit schematisch wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 U_\alpha^* & U_\beta^* \\
 \hline
 B_\alpha^* & B_\beta^* \\
 \hline
 \end{array} & \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 (h_{sf}, h_{SO}(z)) & (h_{SO}(x), h_{SO}(y)) \\
 \hline
 (h_{SO}(x), h_{SO}(y)) & (h_{sf}, h_{SO}(z)) \\
 \hline
 \end{array} & \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 U_\alpha & B_\alpha \\
 \hline
 U_\beta & B_\beta \\
 \hline
 \end{array} \\
 \underline{\underline{C^\dagger}} & \underline{\underline{AO}} & \underline{\underline{C}} \\
 = & \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 U_\alpha^*(h_{sf}, h_{SO}(z))U_\alpha & U_\alpha^*(h_{sf}, h_{SO}(z))B_\alpha \\
 +U_\alpha^*(h_{SO}(x), h_{SO}(y))U_\beta & +U_\alpha^*(h_{SO}(x), h_{SO}(y))B_\beta \\
 +U_\beta^*(h_{SO}(x), h_{SO}(y))U_\alpha & +U_\beta^*(h_{SO}(x), h_{SO}(y))B_\alpha \\
 +U_\beta^*(h_{sf}, h_{SO}(z))U_\beta & +U_\beta^*(h_{sf}, h_{SO}(z))B_\beta \\
 \hline
 B_\alpha^*(h_{sf}, h_{SO}(z))U_\alpha & B_\alpha^*(h_{sf}, h_{SO}(z))B_\alpha \\
 +B_\alpha^*(h_{SO}(x), h_{SO}(y))U_\beta & +B_\alpha^*(h_{SO}(x), h_{SO}(y))B_\beta \\
 +B_\beta^*(h_{SO}(x), h_{SO}(y))U_\alpha & +B_\beta^*(h_{SO}(x), h_{SO}(y))B_\alpha \\
 +B_\beta^*(h_{sf}, h_{SO}(z))U_\beta & +B_\beta^*(h_{sf}, h_{SO}(z))B_\beta \\
 \hline
 \end{array} & \\
 & \underline{\underline{T}} &
 \end{array}$$

Auf Vorzeichen innerhalb der untransformierten Blöcke wird in dieser Darstellung verzichtet. Es wird deutlich, daß in der ersten Makroiteration im Falle der spinfreien Integrale eine blockdiagonale Matrix von transformierten Integralen erhalten wird, weil die  $U$ -Spinoren keine  $\beta$ -, die  $B$ -Spinoren hingegen keine  $\alpha$ -Beiträge enthalten. Nach einem MCSCF-Lauf verschwinden (im allgemeinen) die außerdiagonalen Nullen, so daß Integrale über gequerte und ungequerte Spinoren Berücksichtigung finden. Die Spinbahn-Integrale der Koordinaten  $x$  und  $y$  jedoch liefern außerdiagonale Beiträge, wobei die  $x$ -Integrale imaginär, die  $y$ -Integrale jedoch reell sind. Die Faktoren der Spinintegration sind nun folgendermaßen anzubringen: Wie im dritten Kapitel dargestellt (3.26), müssen die transformierten  $y$ - und  $z$ -Integrale dann mit  $-1$  multipliziert werden, wenn mit  $(U/B)_\alpha^*$   $(U/B)_\beta$ -Matrizen im Falle von  $y$  bzw. mit  $(U/B)_\beta^*$   $(U/B)_\alpha$ -Matrizen im

Fälle von  $z$  transformiert werden muß. Aus dem obigen Schema ist nun zu ersehen, daß man alle Vorzeichen berücksichtigt, wenn man die Koeffizientenblöcke  $U_\beta$  und  $B_\beta$  mit  $-1$  versieht und anschließend transformiert. Gezwungenermaßen müssen nun alle vier Typen von Integralen getrennt transformiert werden; dies ist jedoch technisch kaum ein Nachteil und dient darüberhinaus der Übersichtlichkeit. Die transformierten  $y$ -Integrale sind anschließend noch komplett mit einem Faktor  $-1 = i^2$  zu versehen, da die Raumteile imaginär sind und ein Faktor  $i$  aus der Spinintegration zu berücksichtigen ist.

Im Falle der quaternionischen Matrixgruppen müssen volle vier Blöcke einer jeweiligen räumlichen Symmetrie auf eine Matrix eingelesen werden, da die Kramerspartner zur selben irreduziblen Darstellung der Doppelgruppe gehören, wodurch die außerdiagonalen Integrale nicht verschwinden, da sie zur selben räumlichen Symmetrie gehören. Dies sei am Beispiel  $C_i^*$  schematisch für die Spinoren mit  $\Gamma_2^-$ -Symmetrie erläutert:

$$\left( \Gamma_1^-(\alpha) \quad \Gamma_1^-(\beta) \right) \begin{pmatrix} \Gamma_1^- & \Gamma_1^- \\ \Gamma_1^- & \Gamma_1^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_1^-(\alpha) \\ \Gamma_1^-(\beta) \end{pmatrix}$$

Zwar fallen Basisfunktionen, die über Bewegungsumkehr miteinander verknüpft sind, in dieselben irreduziblen Darstellungen, aber dennoch kann hier die Symmetrie  $\langle \Gamma_2^- | h | \Gamma_2^+ \rangle = \langle \Gamma_2^+ | h | \Gamma_2^- \rangle = 0$  wie im Falle der komplexen Matrixgruppen ausgenutzt werden, da sich der Hamiltonoperator — trotz seiner Spinabhängigkeit — in jeder Doppelgruppe nach der totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung transformiert.

Die transformierten Integrale werden erst dann zu Real- und Imaginärteilen aufaddiert, wenn im CI-Teil der erste Block von Integralen angefordert wird. Der Typ des Operators bestimmt dann, ob mit rein spinfreien, spinabhängigen oder gemischten Integralen gearbeitet wird.

## 5.2 Zweielektronenintegrale: spinfrei

Diese Transformation wird in einem Schritt durchgeführt, in dem Sinne, daß sofort auf molekulare Spinoren transformiert wird und nicht zuerst von atomaren Integralen auf Basisspinorintegrale und schließlich auf molekulare Spinorintegrale.

Ausgangspunkt sind also Integrale über spinfreie atomare Basisfunktionen, die nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe klassifiziert sind. Der Coulomboperator ist totalsymmetrisch in der Punktgruppe, so daß das direkte Produkt der vier Funktionssymmetrien ebenfalls die totalsymmetrische Darstellung ergeben muß. Die Transformation enthält etliche verschachtelte Schleifen, was einerseits auf die Komplexität, andererseits auf die hohe Zahl möglicher Basisfunktionen (und damit Integrale) zurückzuführen ist.

Prinzipiell erfolgt die Ermittlung der molekularen Integrale auf dieselbe Art und Weise wie in Programmen mit rein reellen Koeffizienten und Punktgruppensymmetrie: Die erste Halbtransformation involviert die Matrix der Spinorkoeffizienten und deren Transponierte, wobei die vierdimensionale Integralmatrix zunächst in Abhängigkeit von nur zwei Indizes dargestellt wird. In Chemikernotation wird also

$$(mn|KL) = \sum_{pq} c^*(K, p) \cdot (mn|pq) \cdot c(q, L)$$

durchgeführt.

Um Transformationen auch mit begrenztem Speicherplatz durchführen zu können, wird die Gesamtoperation zerstückelt. Die Anzahl der Blöcke richtet sich nach der Anzahl der räumlichen Symmetrien und deren möglichen Kombinationen in den Indizes, den Doppelgruppensymmetrien der Indizes (nach Einbezug der Spinfunktionen), der Anzahl der Integrallisten und schließlich nach der Komplexität. Die Zahl der Integrallisten ermittelt sich in erster Linie aus dem Transformationstypus, d.h. ob die Integrale nachfolgend im CI oder im MCSCF benötigt werden, da z.B. in letzterem Programmschritt bezüglich der Spinorunterräume redundante Listen keine Berücksichtigung finden. Die Listenzahl reduziert sich weiter, falls aufgrund bestimmter Doppelgruppensymmetrien Integrale mit ungeradzahlgiger Anzahl gequeter Indizes verschwinden. Eine ausführlichere Diskussion dieser Problematik findet sich in [20]. Die größte Anzahl an Blöcken wird erhalten, wenn in gegebenem Fall alle Transformationsmatrizen generell komplex sind, eine kleinere Anzahl, wenn einzelne Matrizen rein reell oder imaginär sind (siehe weiter unten). Typischerweise werden sechs Listen von Integralen erzeugt, z.B.

$$\begin{aligned} & (K\bar{L}|M\bar{N}), (K\bar{L}|MN) \\ & (KL|MN), (\bar{K}L|M\bar{N}) \\ & (\bar{K}L|MN), (\bar{K}L|\bar{M}N) \end{aligned}$$

Innerhalb der Halbtransformationen sorgt der Algorithmus für eine sehr effiziente Abarbeitung. Erstens wird der Index zuerst transformiert, der die kürzeste atomare Entwicklung hat. Sind zwei Entwicklungen gleich lang, wird der rechte Index zuerst transformiert. Zweitens ermöglicht eine zusätzliche Routine die Wiederbenutzung von teiltransformierten Blöcken, wenn diese wiederholt benötigt werden. Im Verlauf der Transformation wird über jeden Index Buch geführt, welche Herkunft (parentage) und welche Doppelgruppensymmetrie ein gegebener Block hat und zu welcher Entwicklung er gehört. Auf diese Weise wird die Transformation erheblich beschleunigt.

Die zweite Halbtransformation liefert schließlich das endgültige Integral:

$$(IJ|KL) = \sum_{mn} c^*(I, m) \cdot (mn|KL) \cdot c(n, J)$$

### 5.2.1 Integralsymmetrien

Insbesondere im Falle der Zweielektronenintegrale ist es aus Speicherplatzgründen wichtig, gegebene Integralsymmetrien auszunutzen. Die hier diskutierten Programme machen von drei Symmetrietypen Gebrauch:

### Teilchensymmetrie

Elektronen sind ununterscheidbare Teilchen, was sich im Zweielektronenintegral in Chemikernotation folgendermaßen manifestiert:

$$(KL|MN) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_K^*(1)\phi_L(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_M^*(2)\phi_N(2) = (MN|KL)$$

Selbiges gilt natürlich auch für alle gequerten Formen von Integralen.

### Bewegungsumkehrsymmetrie

Mit Hilfe des in Abschnitt 3.3 eingeführten Operators der Bewegungsumkehr lassen sich folgende allgemeine Beziehungen verifizieren:

$$\begin{aligned} |MN) &= \langle M|N) = \langle N|M)^* = \langle N|\hat{K}^\dagger \hat{K}|M\rangle^* \\ &= \langle \hat{K}N|\hat{K}M) = \langle \bar{N}|\bar{M}) = |\bar{N}\bar{M}) \\ |\bar{M}\bar{N}) &= \langle \bar{M}|\bar{N}) = \langle N|\bar{M})^* = \langle N|\hat{K}|M\rangle^* = \langle N|\hat{K}^\dagger \hat{K}^2|M\rangle^* \\ &= -\langle \hat{K}N|M) = -\langle \bar{N}|M) = -|\bar{N}M) \\ |M\bar{N}) &= \langle M|\bar{N}) = \langle M|\hat{K}|N) = \langle M|\hat{K}^\dagger \hat{K}^2|N\rangle = -\langle \hat{K}M|N\rangle^* \\ &= -\langle \bar{M}|N)^* = -\langle N|\bar{M}) = -|\bar{N}\bar{M}) \end{aligned}$$

Mit deren Hilfe können die oben angeführten Blöcke von Integralen gerechtfertigt werden, da eine Reihe von Identitäten direkt folgen:

$$\begin{aligned} (KL|MN) &= \dots = (\bar{L}\bar{K}|\bar{N}\bar{M}) \\ (\bar{K}\bar{L}|\bar{M}\bar{N}) &= (M\bar{N}|\bar{K}\bar{L}) = \dots = -(\bar{K}\bar{L}|N\bar{M}) \\ &\text{etc.} \end{aligned}$$

Sehr viele Typen von Integralen brauchen also gar nicht berücksichtigt zu werden, da sie mit bereits bekannten übereinstimmen. Diese Symmetrien werden sowohl im Formalismus, wie weiter oben deutlich ersichtlich wurde, als auch in der technischen Integraltransformation zunutze gemacht.

### Komplexe Konjugationssymmetrie

Diese Symmetrie kann in dem Augenblick ausgenutzt werden, wenn Kenntnis darüber besteht, ob ein gegebener Index der untransformierten Integrale sich rein aus den Realteilen oder rein aus den Imaginärteilen der Entwicklungskoeffizienten zusammensetzt. Dies bedeutet explizit:

$$\begin{aligned} i, j \quad \text{reell} &: (ij) = (ji) \\ i, j \quad \text{imaginär} &: (ij) = -(ji) \\ i, j \quad \text{komplex} &: \text{keine Symmetrie} \end{aligned}$$

In der derzeitigen Implementierung werden nur einfache Coulombintegrale transformiert, die reell sind und damit diese zusätzliche Symmetrie eröffnen.

# Kapitel 6

## Relativistisches Doppelgruppen–CI–Programm

Die Programmierarbeiten zu diesem Abschnitt beinhalten die Modifikation des allgemeinen direkten CI–Programmes LUCIA (LUnd Configuration Interaction Algorithms [21]) bzw. die Erstellung neuer Routinen als Erweiterung, letzteres besonders in den inneren Programmteilen.

In der bisherigen Fassung des Codes wurden sämtliche Informationen über String– und Basisfunktions–Symmetrien im Rahmen von Punktgruppensymmetrien gehalten. Die neue Fassung klassifiziert diese Bestandteile nach abelschen Doppelgruppensymmetrien, so daß oben beschriebene Integraltransformationen die erforderlichen Integrale in der passenden Basis liefern. Eine früher entwickelte spinabhängige Version von LUCIA [18] ist als Spin–Bahn–CI konzipiert worden. In diesem Programm wird ebenfalls von Bewegungsumkehr– und Doppelgruppensymmetrie Gebrauch gemacht, jedoch nur auf Determinantenniveau und dort nicht in expliziter Form. Dies bedeutet, daß die Relaxation der Basisfunktionen auf spinabhängigem Niveau nicht betrachtet werden kann. Desweiteren haben die älteren Algorithmen speziell bei der Konstruktion der Determinantenbasis sowie der des Sigma–Vektors (weiter unten) aus technischen Gründen einen eingeschränkteren Anwendungsbereich.

Die hohe Effizienz der neuen hier vorgestellten Algorithmen erlaubt es, von der vollen, gegebenenfalls nicht–abelschen Symmetrie zu einer abelschen Untergruppe zu wechseln, und der Anwendungsbereich bleibt weitgehend erhalten. Zudem beinhaltet die neue Programmfassung in Erweiterung von [21] die Option, mit einem allgemeinen spinabhängigen Einelektronenoperator zu arbeiten. Werden die Integrale in Mean–field–Näherung berechnet, so beinhaltet der effektive Einelektronenoperator auch Zweielektronenbeiträge; im CI und CASSCF bringt dies den großen Vorteil, den Formalismus nicht „ausufern“ zu lassen und dennoch die wichtigsten spinabhängigen Beiträge erfassen zu können, so daß die Qualität der Resultate erhalten bleibt.

Wie weiter oben beschrieben, werden alle Operatoren in der Basis von Kramerspaaren und unter Zuhilfenahme zeitumkehrsymmetrieadaptierter Basisoperatoren dargestellt. Die auf diese Weise zusätzlich zu programmierenden Terme sind im nächsten Abschnitt in vollem Detail erläutert. Besonders im Zweielektronenteil des Hamiltonians führt dies

zu einer Reihe von sog. „relativistischen“ Zusatztermen, die aber, um den Erhalt der Bewegungsumkehrsymmetrie zu gewährleisten, in Kauf genommen werden. Der Operator wird im folgenden auf die endgültige Form gebracht, in der er implementiert wird.

Schließlich werden zusätzliche Routinen zur Berechnung spinabhängiger Dichtematrizen benötigt. Mit ihrer Hilfe kann eine unitäre Transformation auf natürliche Orbitale (NO) durchgeführt werden, so daß bereits auf dieser Stufe — ohne explizite Spinoroptimierung — ein Teil der Spinorrelaxation durch Transformation der Integrale in die Basis der NO und einen oder mehrere weitere CI-Läufe erfaßt werden kann. Daß diese Vorgehensweise sinnvoll ist, wird im folgenden Exkurs über die GAS-CI-Methode deutlich.

### 6.0.2 GAS-CI

Die dieser Arbeit zugrundeliegende Programmversion von LUCIA bietet die Möglichkeit, neben Full-CI-Rechnungen auch Multi-Referenz-CI (MRCI)-Rechnungen durchzuführen, sowie die Elektronenkorrelation mittels Møller-Plesset-Störungstheorie [120, 121, 122] zu erfassen. Die Erweiterungen bzw. Modifikationen umfassen gleichzeitig auch diese Programmvarianten, so daß ein weiteres Feld an Anwendungen eröffnet wird, als dies mit einem reinen FCI für ein CASSCF-Programm möglich wäre. In dieser Arbeit soll hierauf jedoch nur am Rande eingegangen werden. Die aktuelle spinabhängige Programmversion beinhaltet den störungstheoretischen Teil des Codes noch nicht.

In den Jahren 1994 und 1995 ist an der Universität Lund [94] die GAS (Generalized Active Space)-Version von LUCIA entstanden, eine mächtige Verallgemeinerung des Programms, die es erlaubt, beliebig viele aktive Räume aus dem vorliegenden Orbitalraum zu konstruieren und deren Besetzung nach Belieben festzulegen oder völlig variabel zu lassen. Somit bietet sich die Möglichkeit, einen aktiven Raum voll zu entwickeln und weitere Teilräume auf bestimmte Anregungen zu beschränken, wodurch die Anforderungen an den Hauptspeicher nicht wesentlich steigen. Bestimmt man nun aber natürliche Orbitale für alle GAS-Räume, auch diejenigen, die einen Teil der inaktiven Spinoren einer CASSCF-Rechnung beinhalten, so wird deutlich, daß auf diese Weise ein gewisser Teil der Spinorrelaxation erfaßt werden kann. Man transformiert die Integrale in die Basis der neu erhaltenen NO, führt eine weitere CI-Rechnung durch usw.. Diese Prozedur kann im allgemeinen nicht beliebig oft wiederholt werden, weil statt Selbstkonsistenz desöfteren Divergenz der elektronischen Energie eintritt. Man bricht das Verfahren daher in aller Regel nach ein bis zwei Durchläufen ab.

### 6.0.3 GAS-Spinoren und die Konsequenzen

Grundsätzlich können die Spinoren verschiedener Doppelgruppensymmetrien in verschiedener Weise auf die aktiven Räume verteilt werden. Allerdings sind sie durch ihre Kramers-Paarung daran gebunden, daß Spinoren verschiedener Symmetrie in identischer Weise verteilt werden müssen, sofern sie durch den Bewegungsumkehroperator miteinander in Beziehung stehen. Die weiter oben dargestellten Matrizen transformierter Integrale einer bestimmten Symmetrie zerfallen dann wie folgt in GAS-Blöcke, den einfachen Fall zweier aktiver Räume einmal vorausgesetzt:



		U		B	
U		I,I	I,II	I,I	I,II
		II,I	II,II	II,I	II,II
B		I,I	I,II	I,I	I,II
		II,I	II,II	II,I	II,II

Die Anzahl der Spinoren in GAS 1 für gequerte Spinoren kann sich nun von der in GAS 1 für ungequerte Spinoren unterscheiden, nicht aber von der für gequerte Spinoren der anderen zugehörigen Symmetrie. Daraus folgt, daß die beiden molekularen Integralmatrizen gepaarter Symmetrie dieselbe GAS-Struktur haben.

## 6.1 Herleitung des TJ-Operators

Zur anschließenden Konstruktion des Sigma-Vektors wird der Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & \sum_{IJ} \left[ h_{IJ} \hat{X}_{IJ}^+ + \frac{1}{2} \left( h_{\bar{I}\bar{J}} \hat{X}_{\bar{I}\bar{J}}^+ + h_{I\bar{J}} \hat{X}_{I\bar{J}}^+ \right) \right] \\
& + \frac{1}{2} \sum_{KLMN} \left[ (KL|MN) x_{KLMN}^{++} + (\bar{K}\bar{L}|MN) x_{\bar{K}\bar{L}MN}^{++} + (K\bar{L}|MN) x_{K\bar{L}MN}^{++} \right] \\
& + \frac{1}{4} \sum_{KLMN} (\bar{K}\bar{L}|M\bar{N}) x_{\bar{K}\bar{L}M\bar{N}}^{++} \\
& + \frac{1}{8} \sum_{KLMN} \left[ (\bar{K}\bar{L}|\bar{M}\bar{N}) x_{\bar{K}\bar{L}\bar{M}\bar{N}}^{++} + (K\bar{L}|M\bar{N}) x_{K\bar{L}M\bar{N}}^{++} \right] \quad (6.1)
\end{aligned}$$

in mehrere Teile aufgespalten, die jeweils einem bestimmten Wert von  $\Delta M_K$  entsprechen. Der  $\sigma$ -Vektor wird dann stückweise aus diesen verschiedenen Teilen aufgebaut, wobei die Teile wie unten beschrieben in eine für sie spezifisch günstige Form gebracht werden, die eine effiziente Programmierung ermöglicht. Man erhält durch Umformung mit Hilfe von Integralsymmetrien und Umbenennung vom Summationsindizes:

$$\hat{H}_{\Delta M_K=+2} = \sum_{KLMN} \frac{1}{8} (K\bar{L}|\bar{M}\bar{N}) \hat{x}_{\bar{K}\bar{L}\bar{M}\bar{N}}^{++} = \sum_{KLMN} \frac{1}{2} K^\dagger M^\dagger \bar{N}\bar{L} (K\bar{L}|M\bar{N}) \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\Delta M_K=+1} &= \sum_{IJ} \frac{1}{2} h_{I\bar{J}} \hat{X}_{I\bar{J}}^+ + \sum_{KLMN} \frac{1}{2} (K\bar{L}|MN) \hat{x}_{K\bar{L}MN}^{++} \\
&= \sum_{IJ} \frac{1}{2} h_{I\bar{J}} \hat{X}_{I\bar{J}}^+ \\
&+ \sum_{KLMN} \left[ K^\dagger M^\dagger \bar{N}\bar{L} (K\bar{L}|MN) + K^\dagger \bar{M}^\dagger \bar{N}\bar{L} (N\bar{K}|LM) \right] \quad (6.3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\Delta M_K=0} &= \sum_{IJ} h_{IJ} \hat{X}_{IJ}^+ + \sum_{KLMN} \left[ \frac{1}{2} (KL|MN) \hat{x}_{KLMN}^{++} + \frac{1}{4} (\overline{KL}|M\overline{N}) \hat{x}_{\overline{KL}M\overline{N}}^{++} \right] \\
&= \sum_{IJ} h_{IJ} \hat{X}_{IJ}^+ \\
&\quad + \sum_{KLMN} \left\{ \frac{1}{2} \left[ K^\dagger M^\dagger NL (KL|MN) + \overline{K}^\dagger \overline{M}^\dagger \overline{NL} (LK|NM) \right] \right. \\
&\quad \left. + K^\dagger \overline{M}^\dagger \overline{NL} [(KL|NM) + (\overline{ML}|N\overline{K})] \right\} \tag{6.4}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\Delta M_K=-1} &= \sum_{IJ} h_{\overline{I}\overline{J}} \hat{X}_{\overline{I}\overline{J}}^+ + \sum_{KLMN} \frac{1}{2} (\overline{KL}|MN) x_{\overline{KL}MN}^{++} \\
&= \sum_{IJ} h_{\overline{I}\overline{J}} \hat{X}_{\overline{I}\overline{J}}^+ \\
&\quad + \sum_{KLMN} \left[ \overline{K}^\dagger M^\dagger NL (\overline{NK}|ML) + \overline{K}^\dagger \overline{M}^\dagger \overline{NL} (\overline{KL}|NM) \right] \tag{6.5}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\Delta M_K=-2} &= \sum_{KLMN} \frac{1}{2} (\overline{KL}|\overline{MN}) x_{\overline{KL}\overline{MN}}^{++} \\
&= \sum_{KLMN} \frac{1}{2} \overline{K}^\dagger \overline{M}^\dagger NL (\overline{KL}|\overline{MN}) \tag{6.6}
\end{aligned}$$

Dem Hamiltonoperator in dieser Form sei der Name TJ-Operator gegeben.

## 6.2 Diagonale der Hamiltonmatrix

Die Berechnung der Diagonalen erfolgt in der Basis von Gruppen von Determinanten, die gleiche Doppelgruppensymmetrie und gleichen Besetzungstypus haben; der Typ richtet sich nach der Anzahl der Elektronen in den einzelnen GAS-Räumen. Hierzu bedient man sich des Operatorfragments  $\hat{H}_{\Delta M_K=0}$  und bestimmt alle diagonalen Permutationen der Erzeuger und Vernichter, wobei in diesem allgemeinen Fall die Besetzungszahlen der betreffenden Spinoren (0 oder 1) berücksichtigt werden müssen. Somit erhält man:

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{T}^\dagger \overline{\mathcal{T}}^\dagger | \hat{H}_{\Delta M_K=0} | \mathcal{T}^\dagger \overline{\mathcal{T}}^\dagger \rangle &= \sum_I \{ n_I h_{II} + n_{\overline{I}} h_{\overline{I}\overline{I}} \} \\
&\quad + \sum_{KM} \left\{ \frac{1}{2} n_K n_M [(KK|MM) - (KM|MK)] \right. \\
&\quad \quad + \frac{1}{2} n_{\overline{K}} n_{\overline{M}} [(\overline{K}\overline{K}|\overline{M}\overline{M}) - (\overline{K}\overline{M}|\overline{M}\overline{K})] \\
&\quad \quad \left. + n_K n_{\overline{M}} [(KK|\overline{M}\overline{M}) - (\overline{K}\overline{M}|\overline{M}\overline{K})] \right\} \tag{6.7}
\end{aligned}$$

Die Diagonale eines hermiteschen Operators ist selbstverständlich reell.  $\mathcal{T}^\dagger$  bezeichnet ein geordnetes Produkt von Spinorerzeugern,  $\overline{\mathcal{T}}^\dagger$  ein geordnetes Produkt von Erzeugern der entsprechenden gequerten molekularen Spinoren.

$$\mathcal{T}^\dagger = \prod_{I=1}^n a_{\mathcal{T}}^\dagger(I)$$

Ferner lassen sich die Zustände korrekter als

$$\begin{aligned} |\mathcal{T}^\dagger \bar{\mathcal{T}}^\dagger\rangle &= \mathcal{T}^\dagger \bar{\mathcal{T}}^\dagger |vac\rangle \\ \langle \mathcal{T}^\dagger \bar{\mathcal{T}}^\dagger| &= \langle vac| \bar{\mathcal{T}} \mathcal{T} \end{aligned}$$

darstellen.

Diese sogenannten Erzeuger-, „Strings-, repräsentieren die Slaterdeterminanten der CI-Entwicklung [17]. Ihre Länge ergibt sich aus der Anzahl der aktiven Elektronen.

## 6.3 Direktes CI

Im allgemeinen ist man mit CI-Eigenwertproblemen konfrontiert, die aufgrund ihrer extrem großen Dimension eine volle Konstruktion der Hamiltonmatrix und anschließende Diagonalisierung technisch unmöglich machen. Da man ferner nur an einigen ausgewählten Eigenwerten der Matrix interessiert ist, setzt man iterative Verfahren zur Gewinnung dieser Eigenwerte und der zugehörigen Eigenvektoren ein.

### 6.3.1 Theorie des Verfahrens

Das zu lösende CI-Eigenwertgleichungssystem (4.6) wird zunächst auf eine Form gebracht, in der Hamiltonmatrixelemente in der Basis der angesetzten Slaterdeterminanten zu berechnen sind:

$$\sum_{\mathbf{v}} \hat{H} |\Xi_{\mathbf{v}}\rangle c_{\mathbf{v}} = E \sum_{\mathbf{v}} |\Xi_{\mathbf{v}}\rangle c_{\mathbf{v}}$$

Die Projektion mit allen „Bras“ der Determinantenentwicklung liefert sodann den  $\sigma$ -Vektor:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{v}} \langle \Xi_{\mu} | \hat{H} | \Xi_{\mathbf{v}} \rangle c_{\mathbf{v}} &= E \sum_{\mathbf{v}} \langle \Xi_{\mu} | \Xi_{\mathbf{v}} \rangle c_{\mathbf{v}} \\ \sigma &= \mathbf{Hc} \end{aligned}$$

Gemäß [123] ist es möglich, einen Sigma-Vektor für jede Wurzel zu berechnen. Ausgangspunkt ist ein approximativer CI-Vektor<sup>1</sup>, mittels dessen man die projizierte Hamiltonmatrix berechnet:

$$\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{C}^T \Sigma = \mathbf{C}^T \mathbf{H} \mathbf{C}$$

Man löst nun  $\tilde{\mathbf{H}}\mathbf{u} = D\mathbf{u}$ , womit man einen Satz von Eigenvektoren  $\mathbf{u}$  und Eigenwerten  $D$  erhält, und definiert ein Residuum  $\mathbf{r} = \sigma\mathbf{u} - D\mathbf{c}\mathbf{u} = \mathbf{H}\mathbf{x} - D\mathbf{x}$ .

<sup>1</sup>In der ersten Iteration kann dieser Vektor durchaus ein Vektor mit einem Element gleich eins, den anderen gleich null sein.

Das Residuum ist ein Maß dafür, wie nahe  $\mathbf{x}$  am exakten Eigenvektor von  $\mathbf{H}$  und seine Norm verschwindet bei Konvergenz des iterativen Verfahrens. Liegt nun die Norm des Residuenvektors noch oberhalb eines gewählten Schwellwertes (beispielsweise  $10^{-10}$ ), so wird ein Korrekturvektor  $\mathbf{q}$  berechnet mit den Elementen

$$q_i = X_i r_i = (H_{ii} - D)^{-1} r_i.$$

Die Wahl der Prädiktionierungsmatrix  $\mathbf{X}$  erfolgt auf die in [21] beschriebene Weise.  $\mathbf{q}$  wird auf  $\mathbf{c}$  orthonormalisiert, zu  $\mathbf{C}$  addiert und die Prozedur wiederholt. Man berechnet den neuen Sigma-Vektor (Update) mittels der oben angeführten linearen Transformation und fügt die Elemente zur Näherungsmatrix  $\tilde{\mathbf{H}}$  hinzu.

### 6.3.2 Berechnung des Sigma-Vektors

Unter Verwendung des TJ-Operators zerfällt der  $\sigma$ -Vektor in eine Summe mit den entsprechenden Summanden:

$$\sigma = \sum_{\Delta M_K = -2}^{+2} \sigma^{\Delta M_K}$$

Die einzelnen  $\Delta M_K$ -Teile der linearen Transformation werden zunächst durch Beschränkung der Summen auf die Form gebracht, in der Operatoren und Integrale beim Aufbau des  $\sigma$ -Vektors eingesetzt werden. Die Anzahl der erforderlichen Rechenoperationen wird auf diese Weise im Endeffekt erheblich reduziert. Die Herleitung eines Fragments soll am Beispiel  $\Delta M_K = +2$  erläutert werden:

■  $M_K = +2$  :

$$\begin{aligned} & \sum_{KLMN} \frac{1}{2} K^\dagger M^\dagger \overline{NL} (K\overline{L}|M\overline{N}) \\ &= \sum_{\substack{K \geq M \\ LN}} \frac{1}{2} \left\{ K^\dagger M^\dagger \overline{NL} (K\overline{L}|M\overline{N}) + M^\dagger K^\dagger \overline{NL} (M\overline{L}|K\overline{N}) \right\} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Der letzte Term stellt die Fälle mit  $M > K$  dar. Man vereinfacht zu

$$\begin{aligned} &= \sum_{\substack{K \geq M \\ LN}} \frac{1}{2} K^\dagger M^\dagger \overline{NL} (K\overline{L}|M\overline{N}) - \frac{1}{2} K^\dagger M^\dagger \overline{NL} (M\overline{L}|K\overline{N}) \\ &= \sum_{\substack{K \geq M \\ LN}} \frac{1}{2} K^\dagger M^\dagger \overline{NL} [(K\overline{L}|M\overline{N}) - (M\overline{L}|K\overline{N})] \end{aligned}$$

Die gleiche Prozedur wird nun mit den Indizes  $L$  und  $N$  durchgeführt:

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\substack{K \geq M \\ N \geq L}} \frac{1}{2} \left\{ K^\dagger M^\dagger \overline{NL} [(K\overline{L}|M\overline{N}) - (M\overline{L}|K\overline{N})] \right. \\
&\quad \left. + K^\dagger M^\dagger \overline{LN} [(K\overline{N}|M\overline{L}) - (M\overline{N}|K\overline{L})] \right\} \\
&= \sum_{\substack{K \geq M \\ N \geq L}} \frac{1}{2} K^\dagger M^\dagger \overline{NL} \\
&\quad \cdot [(K\overline{L}|M\overline{N}) - (M\overline{L}|K\overline{N}) - (K\overline{N}|M\overline{L}) + (M\overline{N}|K\overline{L})] \\
&= \sum_{\substack{K \geq M \\ N \geq L}} K^\dagger M^\dagger \overline{NL} [(K\overline{L}|M\overline{N}) - (M\overline{L}|K\overline{N})]
\end{aligned}$$

Der  $\sigma$ -Vektor für diesen Operatorteil lautet dann wie folgt:

$$\begin{aligned}
\sigma^{+2}(\mathcal{T}, \overline{\mathcal{T}}) &= \sum_{\substack{K \geq M \\ N \geq L}} \sum_{S\overline{S}} \left\langle \mathcal{T}^\dagger \overline{\mathcal{T}}^\dagger | K^\dagger M^\dagger \overline{NL} | S^\dagger \overline{S}^\dagger \right\rangle \\
&\quad \cdot [(K\overline{L}|M\overline{N}) - (M\overline{L}|K\overline{N})] \cdot C_{S, \overline{S}}^{(\mathcal{T}, \overline{\mathcal{T}})} \quad (6.9)
\end{aligned}$$

Der  $\sigma$ -Vektor wird jedoch nicht auf diese Weise berechnet; aus Gründen der Effizienz werden einige Manipulationen vorgenommen. Zunächst spaltet man das Matrixelement, das noch gemischt aus Operatoren normaler und bewegungsumgekehrter Spinoren besteht, in zwei bzgl. Bewegungsumkehr reine Matrixelemente auf. Diese Ableitung ist nicht trivial und sei daher kurz erläutert:

Man kann relativ leicht zeigen, daß eine Darstellung der  $\mathbf{1}$  an jede beliebige Stelle eines Matrixelementes eines Produkts von Operatoren eingeschoben werden darf, auch wenn die vollständige Basis keine Eigenbasis der betreffenden Operatoren ist. Sei also

$$\mathbf{1} = \sum_{u\overline{u}} |u^\dagger \overline{u}^\dagger\rangle \langle u^\dagger \overline{u}^\dagger|,$$

dann erhält man

$$\begin{aligned}
&\sum_{S\overline{S}} \left\langle \mathcal{T}^\dagger \overline{\mathcal{T}}^\dagger | K^\dagger M^\dagger \overline{NL} | S^\dagger \overline{S}^\dagger \right\rangle \\
&= \sum_{S\overline{S}} \sum_{u\overline{u}} \left\langle \mathcal{T}^\dagger \overline{\mathcal{T}}^\dagger | K^\dagger M^\dagger | u^\dagger \overline{u}^\dagger \right\rangle \left\langle u^\dagger \overline{u}^\dagger | \overline{NL} | S^\dagger \overline{S}^\dagger \right\rangle \\
&= \sum_{S\overline{S}} \sum_{u\overline{u}} \left\langle \overline{\mathcal{T}}^\dagger \mathcal{T}^\dagger | K^\dagger M^\dagger | \overline{u}^\dagger u^\dagger \right\rangle \left\langle u^\dagger \overline{u}^\dagger | \overline{NL} | S^\dagger \overline{S}^\dagger \right\rangle \\
&= \sum_{S\overline{S}} \sum_{u\overline{u}} \left\langle \mathcal{T}^\dagger | \overline{\mathcal{T}} K^\dagger M^\dagger \overline{u}^\dagger | u^\dagger \right\rangle \left\langle u^\dagger \overline{u}^\dagger | \overline{NL} | S^\dagger \overline{S}^\dagger \right\rangle.
\end{aligned}$$

$\overline{\mathcal{T}}$  ist nun im Vergleich zu  $\overline{\mathcal{T}}^\dagger$  umgekehrt geordnet, da die einzelnen Erzeuger des Produkts nacheinander aus dem "Bra" herausgewälzt werden.  $\overline{\mathcal{T}}$  kann nun ohne zusätzliche

Vorzeichen an den beiden Erzeugern vorbeigeschoben werden, wobei alle auftretenden Kronecker-Terme verschwinden und sich alle Vorzeichen aufheben. Man erhält folglich insgesamt ein Vorzeichen  $(-1)^{2N}$ :

$$\begin{aligned} \prod_{I=1}^N a_{\mathcal{T}}(\bar{I}) a^\dagger(K) &= \prod_{I=2}^N a_{\mathcal{T}}(\bar{I}) \left[ \delta_{\bar{I}K} - a^\dagger(K) a_{\mathcal{T}}(\bar{I}) \right] \\ &= (-1)^N a^\dagger(K) \prod_{I=1}^N a_{\mathcal{T}}(\bar{I}) \end{aligned}$$

Im darauffolgenden Schritt wird eine Summe ausgeführt:

$$\begin{aligned} &= \sum_{\bar{s}\bar{s}} \sum_{\bar{u}\bar{u}} \left\langle \mathcal{T}^\dagger | K^\dagger M^\dagger \bar{\mathcal{T}} \bar{u}^\dagger | \mathcal{U}^\dagger \right\rangle \left\langle \mathcal{U}^\dagger \bar{u}^\dagger | \bar{N} \bar{L} | \mathcal{S}^\dagger \bar{\mathcal{S}}^\dagger \right\rangle \\ &= \sum_{\bar{s}\bar{s}} \sum_{\bar{u}} \left\langle \mathcal{T}^\dagger | K^\dagger M^\dagger | \mathcal{U}^\dagger \right\rangle \left\langle \mathcal{U}^\dagger \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{N} \bar{L} | \mathcal{S}^\dagger \bar{\mathcal{S}}^\dagger \right\rangle \end{aligned}$$

Zur Erläuterung sei gesagt, daß ein Matrixelement nur dann ungleich Null ist, wenn alle Vernichter aus  $\bar{\mathcal{T}}$  einen identischen Erzeuger in  $\bar{\mathcal{U}}$  finden, d.h. daß die beiden Strings identisch sind. Ansonsten wird ein in  $\mathcal{U}$  nicht vorhandener Spinor vernichtet, was zum Verschwinden des Elementes führt. Ähnliche Schritte im rechten Matrixelement führen zu der endgültigen Form:

$$= \sum_{\bar{s}} \left\langle \mathcal{T}^\dagger | K^\dagger M^\dagger | \mathcal{S}^\dagger \right\rangle \sum_{\bar{s}} \left\langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{N} \bar{L} | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \right\rangle$$

Der betrachtete Teil des  $\sigma$ -Vektors lautet somit

$$\begin{aligned} \sigma^{+2}(\mathcal{T}, \bar{\mathcal{T}}) &= \sum_{\substack{K \geq M \\ N \geq L}} \sum_{\mathcal{S}} \left\langle \mathcal{T}^\dagger | K^\dagger M^\dagger | \mathcal{S}^\dagger \right\rangle \cdot [(K\bar{L}|M\bar{N}) - (M\bar{L}|K\bar{N})] \cdot D(N, L, \mathcal{S}^\dagger, \bar{\mathcal{T}}^\dagger) \\ &\quad \text{mit } D(N, L, \mathcal{S}^\dagger, \bar{\mathcal{T}}^\dagger) = \sum_{\bar{s}} \left\langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{N} \bar{L} | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \right\rangle \cdot C_{\bar{s}, \bar{s}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})} \end{aligned}$$

Mit

$$E(K, M, \mathcal{S}^\dagger, \bar{\mathcal{T}}^\dagger) = \sum_{N \geq L} [(K\bar{L}|M\bar{N}) - (M\bar{L}|K\bar{N})] \cdot D(N, L, \mathcal{S}^\dagger, \bar{\mathcal{T}}^\dagger)$$

ergibt sich schließlich:

$$\sigma^{+2}(\mathcal{T}, \bar{\mathcal{T}}) = \sum_{K \geq M} \sum_{\mathcal{S}} \left\langle \mathcal{T}^\dagger | K^\dagger M^\dagger | \mathcal{S}^\dagger \right\rangle \cdot E(K, M, \mathcal{S}^\dagger, \bar{\mathcal{T}}^\dagger)$$

Die übrigen Teile des Sigma-Vektors ergeben sich analog oder auf ähnliche Weise zu

■  $\mathbf{M}_K = +1$  :

$$\begin{aligned}
\sigma^{+1}(\mathcal{T}, \bar{\mathcal{T}}) &= \sum_{IJ} \sum_{\mathcal{S}} \langle \mathcal{T}^\dagger | I^\dagger | \mathcal{S}^\dagger \rangle \sum_{\bar{\mathcal{S}}} \langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{J} | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \rangle \cdot h_{I\bar{J}} \cdot C_{\mathcal{S}, \bar{\mathcal{S}}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})} \\
&+ \sum_{\substack{K \geq M \\ N \geq L}} \sum_{\mathcal{S}} \langle \mathcal{T}^\dagger | K^\dagger M^\dagger N | \mathcal{S}^\dagger \rangle \sum_{\bar{\mathcal{S}}} \langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{L} | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \rangle \\
&\quad \cdot [(K\bar{L}|MN) - (M\bar{L}|KN)] \cdot C_{\mathcal{S}, \bar{\mathcal{S}}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})} \\
&+ \sum_{\substack{KM \\ N \geq L}} \sum_{\mathcal{S}} \langle \mathcal{T}^\dagger | K^\dagger | \mathcal{S}^\dagger \rangle \sum_{\bar{\mathcal{S}}} \langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{M}^\dagger \bar{N} \bar{L} | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \rangle \\
&\quad \cdot [(N\bar{K}|LM) - (L\bar{K}|NM)] \cdot C_{\mathcal{S}, \bar{\mathcal{S}}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})} \tag{6.10}
\end{aligned}$$

■  $\mathbf{M}_K = \mathbf{0}$  :

$$\begin{aligned}
\sigma^0(\mathcal{T}, \bar{\mathcal{T}}) &= \sum_{IJ} h_{IJ} \left[ \sum_{\mathcal{S}} \langle \mathcal{T}^\dagger | I^\dagger J | \mathcal{S}^\dagger \rangle + \sum_{\bar{\mathcal{S}}} \langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{J}^\dagger \bar{I} | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \rangle \right] \cdot C_{\mathcal{S}, \bar{\mathcal{S}}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})} \\
&+ \sum_{KLMN} \sum_{\mathcal{S}} \langle \mathcal{T}^\dagger | K^\dagger L | \mathcal{S}^\dagger \rangle \sum_{\bar{\mathcal{S}}} \langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{M}^\dagger \bar{N} | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \rangle \\
&\quad \cdot [(KL|NM) + (\bar{M}\bar{L}|N\bar{K})] \cdot C_{\mathcal{S}, \bar{\mathcal{S}}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})} \\
&+ \sum_{\substack{K \geq M \\ N \geq L}} \left\{ \sum_{\mathcal{S}} \langle \mathcal{T}^\dagger | K^\dagger M^\dagger N L | \mathcal{S}^\dagger \rangle [(KL|MN) - (ML|KN)] \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\bar{\mathcal{S}}} \langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{K}^\dagger \bar{M}^\dagger \bar{N} \bar{L} | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \rangle \right. \\
&\quad \left. [(LK|NM) - (LM|NK)] \right\} \cdot C_{\mathcal{S}, \bar{\mathcal{S}}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})} \tag{6.11}
\end{aligned}$$

■  $\mathbf{M}_K = -\mathbf{1}$  :

$$\begin{aligned}
\sigma^{-1}(\mathcal{T}, \bar{\mathcal{T}}) &= \sum_{IJ} \sum_{\mathcal{S}} \langle \mathcal{T}^\dagger | J | \mathcal{S}^\dagger \rangle \sum_{\bar{\mathcal{S}}} \langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{I}^\dagger | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \rangle \cdot h_{I\bar{J}} \cdot C_{\mathcal{S}, \bar{\mathcal{S}}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})} \\
&+ \sum_{\substack{K \geq M \\ N \geq L}} \sum_{\mathcal{S}} \langle \mathcal{T}^\dagger | L | \mathcal{S}^\dagger \rangle \sum_{\bar{\mathcal{S}}} \langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{K}^\dagger \bar{M}^\dagger \bar{N} | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \rangle \\
&\quad \cdot [(\bar{K}\bar{L}|NM) - (\bar{M}\bar{L}|NK)] \cdot C_{\mathcal{S}, \bar{\mathcal{S}}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})} \\
&+ \sum_{\substack{KM \\ N \geq L}} \sum_{\mathcal{S}} \langle \mathcal{T}^\dagger | M^\dagger N L | \mathcal{S}^\dagger \rangle \sum_{\bar{\mathcal{S}}} \langle \bar{\mathcal{T}}^\dagger | \bar{K}^\dagger | \bar{\mathcal{S}}^\dagger \rangle \\
&\quad \cdot [(\bar{N}\bar{K}|ML) - (\bar{L}\bar{K}|MN)] \cdot C_{\mathcal{S}, \bar{\mathcal{S}}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})} \tag{6.12}
\end{aligned}$$

■  $\mathbf{M}_K = -2$  :

$$\sigma^{-2}(\mathcal{T}, \overline{\mathcal{T}}) = \sum_{\substack{K \geq M \\ N \geq L}} \sum_S \langle \mathcal{T}^\dagger | NL | \mathcal{S}^\dagger \rangle \sum_{\overline{S}} \langle \overline{\mathcal{T}}^\dagger | \overline{K}^\dagger \overline{M}^\dagger | \overline{\mathcal{S}}^\dagger \rangle \cdot [(\overline{KL} | \overline{MN}) - (\overline{ML} | \overline{KN})] \cdot C_{S, \overline{S}}^{(\mathcal{T} \overline{\mathcal{T}})} \quad (6.13)$$

Im Programm werden die Teile des Sigma-Vektors getrennt in verschiedenen Routinen berechnet, da der Ablauf nicht unwesentlich vom Typ des Fragments abhängt. Erneut können nicht alle Daten im Speicher gehalten werden, so daß eine Partitionierung der Stringblöcke vonnöten ist. Im Detail werden sowohl die Bra- (oder „spectator“,  $S$ ) Strings als auch die Ket- (oder „column“,  $C$ ) Strings in Blöcke aufgeteilt, deren Grösse den Speicherplatzgegebenheiten angepaßt ist. Der endgültige Sigma-Vektor für einen Programm-lauf wird durch sukzessive „updates“ durch die einzelnen Partitionen ermittelt.

## 6.4 Technische Einzelheiten

### 6.4.1 Input für LUCIAREL

LUCIA-PICASSO (V 2.3.2) hat einen Schlüsselwort-getriebenen Input. Die folgende Liste gibt die wichtigsten Aspekte wieder, ist aber als Inputbeschreibung ungeeignet.

- MACHINE :

Angabe der Architektur, auf der gearbeitet werden soll; das Programm ist auf IBM RS6000-Rechnern geschrieben worden. Die genannte Version kann derzeit auf IBM- oder Silicon Graphics-Maschinen betrieben werden.

- Angabe der Architektur mit der die Integralberechnung durchgeführt wurde; LUCIAREL stellt sich dann automatisch auf die verschiedenen Ausgabeformate ein, z.B.

MOLCAS, MOLECU, LUCAS, SIRIUS, DALTON

- Art der Symmetriehandlung; Punktgruppen- (default) oder Doppelgruppensymmetrie

DBGCI

- PNTGRP :

Angabe der Punkt- oder Doppelgruppe nach interner Nomenklatur

- IREFSM :

Referenzsymmetrie für die Wellenfunktion in der angegebenen Symmetriegruppe; die Nomenklatur folgt der in [111].



- Nichtrelativistische (default) oder relativistische Rechnung

RELACI

Wird RELACI gewählt, so kann mit

SO-OP

der Typ von Spin-Bahn-Operator — ein- oder zweielektronen- — angegeben werden<sup>2</sup>. Weiterhin gibt

MK2REF

den Referenzwert für die Gesamtspinprojektion der zu konstruierenden Strings an. Dies ist nur ein interner Referenzwert und nicht relevant für die endgültige Wellenfunktion, für die eine solche Quantenzahl nicht gültig ist. Es werden daraufhin alle Determinanten konstruiert, die der Bedingung  $|MK2REF - MK2DEL|$  genügen, wobei

MK2DEL

die gewünschte maximale Abweichung der Spinprojektionen vom Referenzwert ist.

- GASSH:

Zahl der Basisfunktionen nach (räumlicher) Symmetrie in jedem GAS. Im Doppelgruppenfall wird diese Matrix entsprechend umgerechnet.

- GASSPC:

Anzahl der CI-Räume und deren minimale und maximale Besetzung; hier kann eingestellt werden, ob es sich um eine FCI-, eine MRCI- oder auch eine RAS-CI-Rechnung handeln soll und wie die Besetzung der gewählten aktiven Räume beschränkt wird.

- NACTEL:

Anzahl der aktiven Elektronen

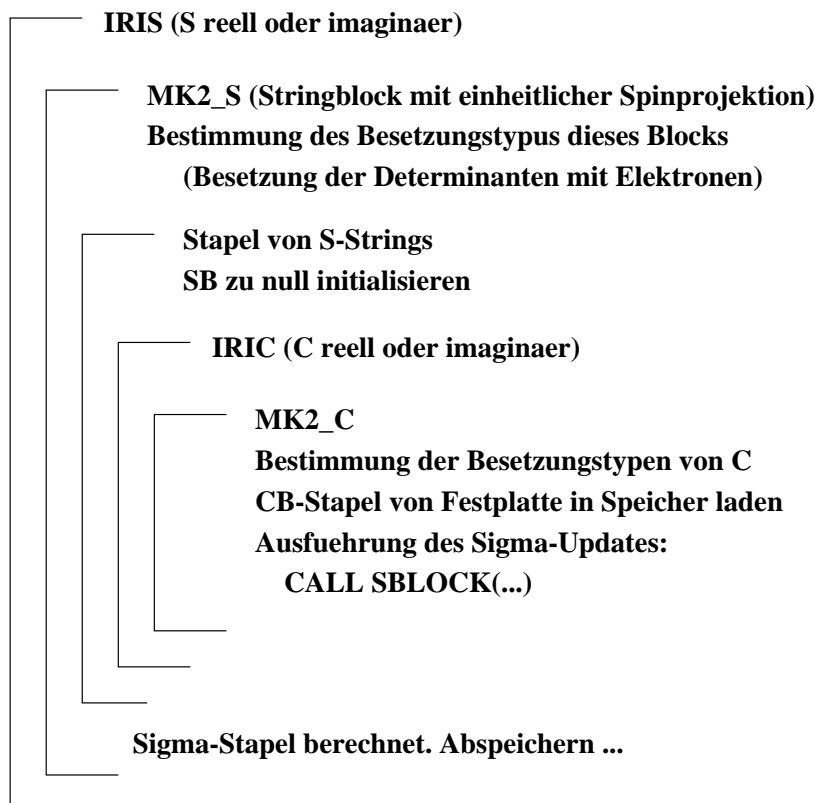
## 6.4.2 Ablauf des Sigmavektor-Updates

Der technische Ablauf dieses Herzstücks des CI-Programmes soll am Beispiel der  $\sigma$ -Partition

$$\sigma^0(\mathcal{T}, \overline{\mathcal{T}}) = \sum_{IJ} \sum_S \langle \mathcal{T}^\dagger | I^\dagger J | S^\dagger \rangle C_{S, \overline{S}}^{(\mathcal{T}, \overline{\mathcal{T}})} \cdot h_{IJ}$$

<sup>2</sup>Die aktuelle Programmversion ist allerdings noch nicht für spinabhängige Zweielektronenoperatoren ausgelegt.

verdeutlicht werden. Ein Eingabeblock (CB) besteht aus einem Stapel von C-Strings und den zugehörigen Entwicklungskoeffizienten, also  $|\mathcal{S}\rangle C_{\mathcal{S}^\dagger, \bar{\mathcal{S}}}^{(\mathcal{T}\bar{\mathcal{T}})}$ . Diese werden zusammen mit einem Stapel von S-Strings  $\langle \mathcal{T}^\dagger |$  und mit der Information, ob es sich um Real- (IRIS, IRIC = 1) oder Imaginärteil (IRIS, IRIC = 2) handelt, und einem Wert für die Spinprojektion (MK2\_S bzw. MK2\_C) an Unterroutinen weitergegeben, die zunächst, nach erneuter Partitionierung, die Kopplungskoeffizienten  $\langle \mathcal{T}^\dagger | I^\dagger J | \mathcal{S}^\dagger \rangle$  bestimmen. Hierbei geht die Symmetrie der Operatoren  $I^\dagger J$  sowie der Determinanten explizit ein. Anschließend werden die Entwicklungskoeffizienten angekoppelt und eine Matrixmultiplikation mit den entsprechenden transformierten Integralen  $h_{IJ}$  durchgeführt. Die Beiträge für  $\sigma^{+2}$  bis  $\sigma^{-2}$  werden so zu SB aufaddiert und vor dem nächsten Schleifendurchlauf auf der Festplatte abgespeichert. Das folgenden Schema gibt die Schleifenstruktur für diesen Programmteil wieder:



Der Stringtypus richtet sich dabei nach sog. Supergruppen. Das erste Kriterium für eine Supergruppe ist die Anzahl an Elektronen, die den String besetzen, das zweite die Verteilung der Elektronen auf die konstituierenden Spinoren. Aus einer gegebenen Kombination von IRIS und IRIC ermittelt sich, ob reelle oder imaginäre Integrale benötigt werden. Die Imaginärteile werden dabei vollständig vom Spin-Bahn-Operator gestellt.

### 6.4.3 Berechnung der Einteilchendichtematrix

Die Berechnung der spinabhängigen Einteilchendichtematrix erfolgt hinsichtlich der technischen Durchführung auf ganz analoge Weise wie der Sigma–Vektor–Update. Die wesentlichen Unterschiede bestehen darin, daß die „Bra“–Seite der Matrixelemente nun aus demselben Vektor von Koeffizienten und Strings besteht wie die „Ket“–Seite und daß keine Integrale anmultipliziert werden. Außerdem werden nur Kopplungskoeffizienten über Einteilchenoperatoren in zweiter Quantisierung benötigt.

Es müssen insgesamt acht Partitionen der Dichtematrix berechnet werden, nämlich ihr Real– und Imaginärteil, sowie die sich jeweils ergebenden vier Blöcke aus ungequerten und gequerten Spinoren. Exemplarisch sei hier die reelle Partition  $(BU)$ , d.h. für gequerte–ungequerte Spinoren und für die Real– und Imaginärteile der Entwicklungskoeffizienten dargestellt:

$$\begin{aligned} \rho^r(\bar{I}, J) = & \sum_{\bar{S}, \bar{S}'} \sum_{\bar{T}, \bar{T}'} \left\{ C_{\bar{T}, \bar{T}'}^r \langle \bar{T}^\dagger \bar{T}'^\dagger | \bar{I}^\dagger J | \bar{S}^\dagger \bar{S}'^\dagger \rangle C_{\bar{S}, \bar{S}'}^r \right. \\ & \left. + C_{\bar{T}, \bar{T}'}^i \langle \bar{T}^\dagger \bar{T}'^\dagger | \bar{I}^\dagger J | \bar{S}^\dagger \bar{S}'^\dagger \rangle C_{\bar{S}, \bar{S}'}^i \right\} \end{aligned}$$

Die Zahl der Partitionen kann allerdings mit Hilfe folgender Überlegung um einen Faktor zwei reduziert werden: Sei die Partition  $(UU)$  mit dem Indexpaar  $IJ$  dargestellt als

$$(UU)_{IJ}^* = \langle 0 | I^\dagger J | 0 \rangle^*,$$

Es gilt

$$\begin{aligned} \langle 0 | I^\dagger J | 0 \rangle^* &= \langle 0 | J^\dagger I | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | J^\dagger \hat{K}^\dagger \hat{K} I | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | (\hat{K} J)^\dagger \hat{K} I | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | \bar{J}^\dagger \bar{I} | 0 \rangle \\ &= (BB)_{JI}. \end{aligned}$$

Auf ähnliche Weise läßt sich die Identität

$$(BU)_{IJ}^* = (UB)_{JI}$$

beweisen. Insgesamt gelangt man also zu einer Einteilchendichtematrix mit der Struktur

$$\begin{array}{|c|c|} \hline (UU) & (UB) \\ \hline (UB)^\dagger & (UU)^\dagger \\ \hline \end{array},$$

was neben der erwähnten Vereinfachung auch Konsequenzen bei der Diagonalisierung nach sich zieht. So stehen die Eigenvektoren aufgrund der Symmetrie paarweise miteinander in Beziehung.



# Kapitel 7

## Die Spinortransformation

Das hier vorgestellte GAS–CI–Programm bietet den technischen Rahmen, auch die explizite Optimierung der Spinorparameter in einer Basis von Kramers–Spinoren und insbesondere unter Verwendung der im Konfigurationsraum optimierten Wellenfunktion durchzuführen. Die im fünften Kapitel beschriebenen Integraltransformationen sind allgemein gehalten und können mit Hilfe einfacher „Schalter“ die für das MCSCF notwendigen Integrale liefern. Am wesentlichsten ist jedoch die GAS–Struktur des CI–Programmes, die die im MCSCF obligatorische Einteilung der Basisfunktionen in Unterräume vorwegnimmt. Der erste GAS–Raum beinhaltet hierbei in aller Regel die inaktiven Spinoren oder zumindest einen großen Teil derer. Der letzte GAS–Raum umfaßt analog einen Teil oder alle virtuellen Spinoren. Die inneren Räume beinhalten ähnlich dem Restricted Active Space (RAS)–CI [17] die aktiven Spinoren. Das GAS–CI kann also diesbezüglich als bestmögliche Verallgemeinerung des RAS–CI angesehen werden. Die Einteilung der aktiven Räume und eine eventuelle Festlegung der Anregungsbeschränkungen geschieht allein vermittelt Erfahrungswerten, d.h. Wissen um die Bindungsverhältnisse in den molekularen Systemen, die Wichtigkeit der verschiedenen Spinoren bei der Beschreibung von Korrelationseffekten u.ä.. Die effizienteste Methode zur Ermittlung der Spinorrelaxation wird es also sein, eine GAS–CI–Wellenfunktion mit geschickt gewählten aktiven Teilräumen der MCSCF–Optimierung zu unterziehen und mit derartigen Makroiterationen wie bereits beschrieben in ein Energieminimum im Spinor– und Konfigurationsraum zu konvergieren.

Im Gegensatz zum CI ist es bei der expliziten Spinorrotation jedoch von größerer Bedeutung, statt zu einer abelschen Unterdoppelgruppe zu wechseln, die Spinoren in der vollen Symmetrie<sup>1</sup> zu transformieren, um die Anzahl unabhängiger Parameter zu reduzieren. Ist diese Symmetrie dann eine der reellen Matrixgruppen mit mehrdimensionalen fermionischen irreduziblen Darstellungen, so müssen entsprechende Linearkombinationen der Basisfunktionen konstruiert werden. Die Arbeiten von Visscher [110], Pitzer et al. [124] und Meyer [112] sollten hilfreich sein und einen Teil der nötigen Vorarbeiten beinhalten.

---

<sup>1</sup>Diese entspricht meist nicht der totalen Molekülsymmetrie; im Falle linearer Moleküle wird z.B. als höchste Doppelgruppe  $D_{2h}^*$  angesetzt (s. Gruppentheorie)



# **Teil III**

## **Anwendungen**





# Kapitel 8

## Einelektronensysteme

*... Es würde daher nicht sehr überraschen, wenn sich die seit langem gehegten Hoffnungen, die Chemie auf die Physik zurückzuführen, bewahrheiten würden, was in der Tat der Fall zu sein scheint. Wir haben hier einen wirklichen Modellfall einer „Reduktion“ vor uns; unter einer Reduktion verstehe ich natürlich, daß alle Ergebnisse der Chemie vollständig durch die Grundsätze der Physik erklärt werden können (das heißt aus ihnen ableitbar sind). Obwohl eine solche Reduktion nicht besonders überraschend wäre, wäre sie doch ein großer wissenschaftlicher Erfolg. Sie würde nicht nur ein Stück Vereinheitlichung der Wissenschaft vorexerzieren, sondern wäre ein wirklicher Fortschritt im Verständnis der Welt [125].*

*Karl R. Popper*

### 8.1 $H_2^+$ -Molekülion

Das  $H_2^+$ -Molekülion dient als erster Testfall für den Einelektronenteil des Programms LUCIAREL. Die Berechnungen sind nicht von wissenschaftlicher Bedeutung, weil die relativistischen Effekte, die man bei einem derartigen System betrachten könnte, einen erheblich genaueren Ansatz, angefangen beim Basissatz, erforderten. Die Ergebnisse werden daher auch zusammen mit etlichen technischen Details dargestellt.

Der Basissatz für das H-Atom entspricht dem in [98] und besteht aus dem kontrahierten AO-Satz  $\{4s3p1d\}$ . Die Einelektronenintegrale wurden mit dem elektronischen Strukturprogramm MOLECULE-SWEDEN [126] unter Berücksichtigung kinematisch relativistischer Korrekturen mittels des oben dargestellten Operators  $\hat{H}_{DK}^{sf}$  berechnet; diese Ermittlung der Einelektronenintegrale trifft auch auf alle nachfolgenden Anwendungen zu. Die Spin-Bahn-Integrale stammen aus dem Programm AMFI [?], wobei es hier natürlich trivialerweise keine *mean-field*-Beiträge gibt. Schließlich wurden die spinfreien MO-Entwicklungskoeffizienten mit dem CASSCF-Programm von MOLECULE-SWEDEN und einem aktiven Elektron in einem aktiven Orbital berechnet, entsprechend einer OS-HF-Rechnung.

Die Eingabe für LUCIAREL sieht im wesentlichen folgende Punkte vor: Die Berechnung erfolgt in der Doppelgruppe  $C_2^*$ , wobei die Referenzsymmetrie zu  $\Gamma_3$  gewählt wird.

In diesem System mit ungerader Elektronenzahl muß eine Rechnung mit  $\Gamma_4$  als Referenz eine exakt entartete Energie ergeben (Kramers–Theorem), wie weiter unten auch numerisch nachgewiesen wird. Das Elektron befindet sich in beiden Rechnungen im totalsymmetrischen  $\sigma$ –Orbital, aber mit jeweils anderer Spinorientierung.

Weiterhin wird der Referenzwert für  $M_{K2}$  zu eins festgelegt, was der Orientierung  $\alpha$  gleichkommt. Die maximale Differenz  $M_{K2DEL}$  für koppelnde Determinanten beträgt zwei. Die Berechnung wird mit einem aktiven Raum (GAS) und auf eine Wurzel hin, d.h. den Grundzustand  ${}^2\Sigma_g^+$ , durchgeführt<sup>1</sup>.

### 8.1.1 Resultate

Die molekulare Spinorbasis besteht aus 19 Spinoren der Symmetrie  $\Gamma_3$  und ebenso vielen der Symmetrie  $\Gamma_4$ , woraus sich in diesem Einelektronenfall 38 Strings ergeben, die ebenfalls gleichmäßig auf die beiden Fermionendarstellungen verteilt sind. Das Programm ermittelt zusätzlich noch den Vakuumstring, bestehend aus null Erzeugern, so daß man insgesamt 39 Determinanten und folglich zwei Supergruppen, eine mit einer und eine mit 38 Determinanten, erhält.

Aufgrund der blockdiagonalen Struktur der anfänglichen Transformationsmatrizen der Spinoren in der AO–Basis resultieren geblockte Matrizen transformierter Integrale. Wie dem Kapitel über Integraltransformationen zu entnehmen ist, sind die spinfreien Integrale blockdiagonal und reell, die molekularen Integrale über  $h_{SO}(x)$  außerdiagonal und imaginär, die über  $h_{SO}(y)$  außerdiagonal und reell und schließlich die Integrale über  $h_{SO}(z)$  blockdiagonal und imaginär. Hieraus ergeben sich auch direkt die nichtverschwindenden Kopplungsbeiträge zum Sigma–Vektor, wie weiter unten genauer analysiert wird.

LUCIAREL berechnet wie erläutert die Diagonale des Einelektronenoperators. Die Werte seien für diesen Testfall und Spinorsymmetrie  $\Gamma_3$  exemplarisch angeführt:

---

<sup>1</sup>Es ist absolut legitim, die Nomenklatur des Hundschen Kopplungsfalles a anzuwenden.

ungequerte Spinoren		gequerte Spinoren	
1	-1.28363334450740219	20	-0.528023935998172211
2	-0.352440084039775781	21	-0.403289131320346994
3	-0.403289131320534289	22	-0.239007714920971781
4	-0.204116859811034945	23	-0.202028011679513314
5	-0.202028011679546787	24	-0.137778763018359979
6	-0.191600537948480837	25	-0.190698659882756527
7	-0.190698659882647531	26	0.0335278766863751632
8	0.0248026209621740948	27	0.0641295648777725352
9	0.0335278766864069364	28	0.133375450505927834
10	0.133375450505930887	29	0.292135247781557195
11	0.453319994251487890	30	0.453319994251498437
12	0.522967936110163012	31	0.522967936110168119
13	0.494212708318008398	32	0.652406230697053169
14	0.652406230697057166	33	0.711184025914214923
15	0.689032360037353797	34	0.686818086603186884
16	0.686818086603280364	35	1.54764632231584964
17	2.14999122462142900	36	2.14999122462142100
18	2.35537414375973952	37	3.84824019145143525
19	0.000000000000000000	38	0.000000000000000000

Die Werte für die Symmetrie  $\Gamma_4$  sind entsprechend, nur sind dort gequerte und ungequerte Spinoren vertauscht. Für die Diagonalisierung werden die vier jeweils niedrigsten Elemente selektiert, nach ihrer Größe geordnet und die ursprüngliche Position notiert. Allgemein hängt die Anzahl selektierter Elemente von der Zahl der zu berechnenden Wurzeln (NR00T) ab. Typischerweise werden NR00T +3 Elemente ausgewählt, um mögliche Entartungen in der Diagonalen zu erfassen.

Anhand einer qualitativen Darstellung soll verdeutlicht werden, wie die einzelnen Partitionen des Sigma-Vektors berechnet werden. Der initialisierte Vektor  $\mathbf{C}$  wird dabei als Nullvektor mit dem ersten Element gleich eins angesetzt, welches der ersten Determinante mit einem ungequerten Erzeuger entspricht. Die folgende Tabelle gibt die nichttrivialen Kopplungen und nichtverschwindenden Beiträge zum ersten Update des Sigma-Vektors wieder:

IRIS	MK2_S	IRIC	MK2_C	$\Delta M_K$	Integrale	reell/imaginär
1	1	1	1	0	$sf(UU)$	r
1	-1	1	1	-1	$SO(y)(BU)$	r
2	1	1	1	0	$SO(z)(UU)$	i
2	-1	1	1	-1	$SO(x)(BU)$	i

Es wird erstens deutlich, daß genau der gefragte entweder reelle oder imaginäre Block der Integralmatrix abgerufen wird, der in Kombination mit IRIC den gewünschten Wert von IRIS und damit den Real- oder Imaginärteil des Sigma-Vektors bildet. Weiterhin werden, wenn außerdigonale Integrale gefragt sind, nur solche des Typs (BU) gefordert. Dies findet seine Ursache in der Initialisierung von  $\mathbf{C}$ , in dem eine Determinante

mit einem ungequerten Spinor vorgegeben ist. Die Kopplung von „Bra“- und „Ket“-Determinanten kommt somit nur dann zustande, wenn ein ungequerrter Spinor vernichtet wird, gleichbedeutend mit  $\Delta M_K = -1$ .

Dieser erste Update des Sigma-Vektors ist unten mit den erhaltenen Zahlenwerten dargestellt:

Element	Beiträge von		
	sf	SO(z)	SO(x)
SB(1)	-1.28363334450740219	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(2)	-0.190780874492178120E-05	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(3)	0.000000000000000000E+00	.53816279E-06	.00000000E+00
SB(4)	0.194514218260492318E-06	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(5)	0.000000000000000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(6)	-0.335863267629869459E-05	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(7)	0.000000000000000000E+00	-.81302148E-06	.00000000E+00
SB(8)	-0.116346779077374449E-05	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(9)	0.000000000000000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(10)	0.222178564288197694E-10	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(11)	0.000000000000000000E+00	.22242283E-06	.00000000E+00
SB(12)	0.000000000000000000E+00	.00000000E+00	-.10253887E-14
SB(13)	0.399635626871382589E-07	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(14)	0.000000000000000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(15)	0.381407619244269549E-05	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(16)	0.000000000000000000E+00	.29680008E-05	.00000000E+00
SB(17)	0.000000000000000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(18)	-0.325412777752256911E-05	.00000000E+00	.00000000E+00
SB(19)	0.000000000000000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00

Das einzige Element signifikanter Größe ist das erste, das dem niedrigsten Element des Einelektronenoperators entspricht. Die übrigen Beiträge sind entweder außerdiagonal in der spinfreien Integralmatrix oder Spin-Bahn-Integrale, die bei diesem System erwartungsgemäß klein sind. Die Spalten entsprechen den einzelnen Partitionen des Sigma-Vektors. Diese Blöcke erscheinen in nachfolgenden Iterationen zunehmend „kontaminiert“ von weiteren Beiträgen.

Schließlich gibt die nachfolgende Tabelle die gesamte elektronische Energie nach jeder CI-Iteration gemeinsam mit der entsprechenden Norm des Residuenvektors wieder. Diese Werte enthalten bereits die Kernabstoßungsenergie von

$$0.714285714285714302E_H$$

bei  $1.4a_0$ .

Iterationspunkt	Eigenwert [ $E_H$ ]	Residuumsnorm
1	-.5693476302217	.20146E-04
2	-.5693476303741	.10555E-05
3	-.5693476303749	.11585E-06
4	-.5693476303749	.49077E-07
5	-.5693476303749	.17582E-07
6	-.5693476303749	.78969E-08
7	-.5693476303749	.36800E-08
8	-.5693476303749	.15728E-08
9	-.5693476303749	.78557E-09

Der konvergierte Wert ist verglichen mit der CASSCF-Energie aus spingemittelten Rechnungen von diesem nicht zu unterscheiden. Dies ist auf die sehr kleine außerdiagonale Kopplung in der Hamiltonmatrix zurückzuführen, da die  $\sigma$ -Spinoren, die im Grundzustand dominieren, nur sehr kleine Beiträge von atomaren Funktionen mit größeren Bahndrehimpulsen enthalten, die wiederum erst nichtverschwindende Spin-Bahn-Integrale ergeben.

Die Berechnung in  $\Gamma_4$ -Symmetrie ergibt exakt dieselben Energieeigenwerte in jeder Iteration. Der Unterschied im Programmablauf besteht lediglich darin, daß in  $\mathbf{C}$  nun eine Determinante mit einem gequerten Spinor initialisiert wird, somit die Kopplungen im Sigma-Vektor invertiert und der abzurufende Integralblock daran angepaßt wird. Aufgrund der Symmetrie in den Integralmatrizen ( $(UU) \triangleq (BB)$ ) und in den Kopplungen erfolgt jedoch der Sigma-Update auf analoge Weise und damit auch die gesamte CI-Rechnung.

Eine Rechnung bei  $2.0a_0$  in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes liefert den Energieeigenwert für den Grundzustand zu  $-0.602264E_H$ . Zur Orientierung seien die Ergebnisse einiger Autoren angegeben, die das  $H_2^+$ -Molekül sehr genauen bis exakten Berechnungen unterzogen haben. Wind [127] bestimmt die exakte Lösung der Schrödingergleichung in elliptischen Koordinaten für eine große Zahl von Kernabständen. Pavlik et al. [128] und Luke et al. [129] führen relativistische Berechnungen, einerseits vier-, andererseits zweikomponentig, durch.

Grundzustand $H_2^+$ , [ $E_H$ ]			
Rel. [128]	NRel. limit [128]	exakt NRel. [127]	Diese Arbeit
-0.6024500	-0.6024428	-0.6026342	-0.60226397

Wie bereits erwähnt läßt die hier gewählte sehr kleine Basis keine näheren Vergleiche von relativistischen Effekten zu. Sie erklärt vielmehr die Abweichung von der exakten nichtrelativistischen Energie und den übrigen, wesentlich aufwendigeren Ansätzen.



# Kapitel 9

## Mehrelektronensysteme

### 9.1 $H_2$ -Molekül

Einen einfachen Testfall für ein Mehrelektronensystem stellt das  $H_2$ -Molekül dar. Die verwendete Basis wird aus Gründen der Übersichtlichkeit während des Programmtests auf eine Kontraktion zu  $\{2s\}$  beschränkt. Die im folgenden dargestellten Resultate werden mit einer zusätzlichen kontrahierten  $p$ -Funktion, also der Basis  $\{2s1p\}$ , erhalten.

Wegen der starken Anlehnung an die Programmpakete MOLCAS [130] und DALTON [131] im Zweielektronenteil werden die Zweiteilchenintegrale mit einem dieser Programme berechnet. Da sich einige der in die Orbitalbasis transformierten Integrale allerdings von denen des Paketes MOLECULE-SWEDEN um einen Phasenfaktor unterscheiden, muß hier eine Anpassung vorgenommen werden. Als langfristige Lösung dieses Problems bietet sich an, alle — d.h. auch die spinfreien Einelektronen- — Integrale aus den neueren und weiterhin gewarteten Paketen DALTON oder MOLCAS zu beziehen, was aber wiederum eine Anpassung des *mean-field*-Programmes AMFI erfordern würde. Die erste CI-Makroiteration bedingt keine explizite Doppelgruppen-Transformation, sondern nur eine Verteilung der „normal“ transformierten Zweiteilchenintegrale in die entsprechenden Blöcke der Spinorbasis. Die vorliegende Berechnung an  $H_2$  erfolgt mit DALTON und LUCIAREL.

Die sehr schwachen relativistischen Effekte in diesem System lassen eine Klassifizierung der Molekülzustände im Hundschen Kopplungsbild a ohne Schwierigkeiten zu. Die gesamten Korrekturen bewegen sich im Bereich von nur  $2-3\text{cm}^{-1}$  [132]. Drei energetisch niedrigliegende Zustände [?], die theoretischer näher untersucht sind [133], können qualitativ folgendermaßen dargestellt werden:

$X^1\Sigma_g^+$	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^0$	$2\pi_u^0$	$2\pi_g^0$
$B^1\Sigma_u^+$	$1\sigma_g^1$	$1\sigma_u^1$	$2\pi_u^0$	$2\pi_g^0$
$C^1\Pi_u$	$1\sigma_g^1$	$1\sigma_u^0$	$2\pi_u^1$	$2\pi_g^0$

Die Testrechnungen beziehen sich auf den  $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand, d.h. die Vorgaben lauten IREFSM=1 und MK2REF=0.

Der Zweielektronenfall ermöglicht einen sinnvollen Vergleich verschiedener Typen von CI-Rechnungen. Die Gegenüberstellung beinhaltet folgende Eingaben für LUCIAREL:

	Typ 1		Typ 2		Typ 3	
Parameter	<i>GASSH</i>	<i>GASSPC</i>	<i>GASSH</i>	<i>GASSPC</i>	<i>GASSH</i>	<i>GASSPC</i>
<i>NGAS</i>	1	1	2	2	2	2
<i>GAS1</i>	5 5	2 2	2 2	2 2	2 2	0 0
<i>GAS2</i>	- -	- -	3 3	2 2	3 3	2 2
Iterationen	12		2		1	
Energie $E_H$	-1.1704813		-1.1504181			

Die Rechnung Typ 1 arbeitet mit der vollen Basis von  $2s$ - und  $3p$ -Funktionen in einem aktiven Raum, so daß fünf Funktionen pro räumlicher Symmetrie erhalten werden; insgesamt liegen also 20 Spinoren vor (dies gilt natürlich auch für die beiden anderen Typen von Rechnungen.). Die Eingabe von *GASSPC* besagt hier, daß mindestens zwei (links) und höchstens zwei (rechts) Elektronen sich in diesem Raum befinden dürfen, in diesem Fall die einzig mögliche Voraussetzung. In den Typen 2 und 3 kommen jeweils zwei aktive Räume zur Anwendung, wobei die beiden tieferliegenden Orbitale den ersten aktiven Raum bilden. In Typ 2 ist dieser Raum doppelt besetzt, in Typ 3 unbesetzt. Die Notation für *GAS2* in Typ 2 besagt, daß nach Einbezug dieses Raumes die Elektronenzahl mindestens zwei und höchstens ebenfalls zwei beträgt, daß sich also keine Elektronen in *GAS2* befinden.

Die Anzahl der benötigten Iterationen für die niedrigste Wurzel ist in Typ 1 am höchsten, da hier die erheblich größere Anzahl von Konfigurationen und damit auch Determinanten gebildet werden kann. Dies führt somit auch zu einer signifikanten Erniedrigung der Gesamtenergie. Die vollständige Zahl aller erzeugten Strings für jede Doppelgruppensymmetrie ist der folgenden Tabelle zu entnehmen:

	Irreduzible Darstellung			
Typ	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$
1	100	90	0	0
2	16	12	0	0

Die Verteilung der einzelnen Determinanten *NSTR* auf die Supergruppen *GROUP* und die entsprechenden Elektronenzahlen *NEL* sind in der nächsten Tabelle dargestellt:

	Typ 1				Typ 2			
<i>GROUP</i>	<i>GAS</i>	<i>NEL</i>	<i>NSTR</i>	<i>GROUP</i>	<i>GAS</i>	<i>NEL</i>	<i>NSTR</i>	
1	1	0	1	1	1	0	1	
2	1	1	10	2	1	1	4	
3	1	2	45	3	1	2	6	
				4	1	0	1	

Auch das  $H_2$ -Molekül ist in der Vergangenheit sehr genauen Analysen unterzogen worden [132, 133, 134, 135]. Kołos et al. berichten von einer adiabatischen Untersuchung des Grundzustandes unter Berücksichtigung relativistischer Effekte mit Hilfe des Breit-Pauli-Operators [132]. Zum Vergleich mit den Resultaten dieser Arbeit sei der Wert der

<sup>1</sup>Keine Konvergenz nach 15 Iterationen erreicht



totalen Energie für den Punkt  $1.4a_0$  nahe dem Gleichgewichtsabstand im Grundzustand aufgeführt:

Kołos et al.	Diese Arbeit (Typ 2)	aktive Orbitale in GAS1
	-1.1504181	2 2
	-1.1662842	3 3
	-1.1704813	4 4
-1.1744699	-1.1704813	5 5

Die Vergrößerung des ersten aktiven (und auch besetzten) Raumes demonstriert die starke Abhängigkeit der Gesamtenergie von der Konfigurationszahl.

Die beschriebenen Rechnungen sind zwar, wie schon angedeutet, aufgrund der sehr einfachen Ansätze von keiner wissenschaftlichen Bedeutung. Sie belegen aber, daß die wesentlichen Programmteile von LUCIAREL ihre Aufgabe erfüllen und somit das Programm für signifikante Anwendungen gerüstet ist. In diesem Zusammenhang sind auch Prüfungen mit höheren Doppelgruppensymmetrien und auf angeregte Zustände, sowie Rechnungen mit sehr großen Basissätzen gefragt. Eine Untersuchung angeregter Zustände mit diesen Vorgaben macht keinen Sinn; es ist zu erwarten, daß aufgrund der recht hohen Zustandsdichte oberhalb  $100000\text{cm}^{-1}$  im  $H_2$ -Molekül keine vernünftige Zuordnung der erhaltenen Energie zu einem Zustand möglich ist. Weiterführende Tests mit LUCIAREL sollten zuallererst darauf ausgerichtet sein, die Spin-Bahn-Aufspaltung in einem kleinen System, bei dem sie aber schon signifikante Größe annimmt, zu bestimmen. Dies ist eine Aufgabe für die sehr nahe liegende Zukunft.



# Zusammenfassung

Die Errungenschaften dieser Arbeit können zu zwei Schwerpunkten zusammengefaßt werden: Es wird zum einen die konzeptionelle und auch formale Verallgemeinerung des MCSCF-Verfahrens auf den spinabhängigen Fall vorgestellt, zum anderen ein neu entwickeltes direktes CI-Programm präsentiert, das aufgrund des Verfahrens generalisierter aktiver Räume und auf der Grundlage bewegungsumkehr- und Doppelgruppen-symmetrieadaptierter Spinoren eine Optimierung der Wellenfunktion im Spinorraum durchführen kann, sowie die Basis für einen spinabhängigen MCSCF-Code legt.

Im Rahmen der Konzeption des MCSCF wird zunächst diskutiert, wie eine lineare Parameterisierung im Spinorraum angesetzt werden kann. Die abgeleiteten Operatoren beruhen dabei auf für den spinabhängigen Fall verallgemeinerten Anregungsoperatoren in zweiter Quantisierung, die explizit an Bewegungsumkehrsymmetrie angepaßt sind. Ferner werden programmierbare Formeln für den Spinorgradienten und die Spinorhessematrix hergeleitet und ein praktikabler Näherungsansatz für eine Initialisierung der Hessematrix diskutiert.

Die Fortranprogramme, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, beinhalten eine allgemeine Transformation spinfreier und spinabhängiger Einelektronenintegrale, sowie von Zweielektronenintegralen mit der Symmetrie von Coulombintegralen, in eine Basis molekularer Spinoren, die sich nach den irreduziblen Darstellungen ausgewählter Doppelpunktgruppen transformieren. Das vorgestellte spinabhängige GAS-CI-Programm arbeitet sowohl auf dem Niveau der molekularen Basisfunktionen, als auch auf Determinantenniveau mit nach Doppelgruppensymmetrie klassifizierten Funktionen. Es kann als Full- oder Multireferenz-CI betrieben werden und behandelt Hamiltonoperatoren, die die spinabhängigen Terme im Einelektronenteil enthalten. Die Anwendung eines direkten Algorithmus eröffnet dabei die Möglichkeit, extrem große Entwicklungen von Slaterdeterminanten dennoch mit begrenztem Speicherplatz und in vertretbarer Dauer zu behandeln. Die Anwendungen dieser Programme beschränken sich zunächst auf die kleinen Testsysteme  $H_2^+$  und  $H_2$ , an denen die einzelnen Programmteile vollständig überprüft werden. Die Resultate werden mit einfachen Vorgaben wie beispielsweise sehr kleinen Basissätzen erhalten und sind daher ebenfalls als Prüfsteine zu verstehen.

Ausblickend lassen sich eine ganze Reihe von weiteren Projektpunkten herausstreichen. Von zentraler Bedeutung ist dabei die Programmierung des entwickelten MCSCF-Formalismus. Das Feld wissenschaftlicher Anwendungen umfaßt Moleküle wie das bereits erwähnte Bleimonoxid, sowie weitere Systeme mit offener p-Schale (oder  $\pi_p, \sigma_p$ ) wie das Thalliumatom [136], das Thalliumhydrid [137] und das Bleihydrid [138, 139]. Die dort angesprochenen Probleme wie die z.B. die starken Mischungen in niedrigliegen-

den Zuständen deuten darauf hin, daß die Berücksichtigung spinabhängiger Effekte auf Spinor- und Determinantenniveau gleichermaßen wünschenswert ist.

Aus technischer Sicht ist die Implementierung höherer Doppelgruppensymmetrien wie der Tetraeder- oder Oktaedergruppen von Interesse, in denen auch Fermionen-Irreps mit verschiedenen Wigner-Klassen innerhalb einer Doppelgruppe auftreten. Die Überwindung dieser programmtechnischen Hürde würde hochsymmetrische Systeme mit beispielsweise mehreren schweren Atomen aufgrund der symmetriebedingten Reduzierung des Rechenaufwandes einer spinabhängigen Behandlung zugänglich machen. Schließlich könnte man die Klasse der verwendbaren Zweielektronenintegrale auf spinabhängige Integrale erweitern, was eine Veränderung ihrer Symmetrie und damit konzeptionelle Konsequenzen hat. Dieser Schritt würde weitere Alternativen in den Ansätzen von Spin-Bahn-Operatoren eröffnen.

# Literaturverzeichnis

- [1] Friedrich Nietzsche. *Die Fröhliche Wissenschaft*. 1881-1882.
- [2] B A Heß, C M Marian, and S D Peyerimhoff. Ab initio calculation of spin-orbit effects in molecules including electron correlation. In D R Yarkony, editor, *Modern Electronic Structure Theory, Part I*, volume 2, page 152. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur, 1995.
- [3] S R Langhoff and C W Kern. Molecular fine structure. In H F Schaefer III, editor, *Applications of Electronic Structure Theory*, number 4, page 381. Plenum Press, New York, 1977.
- [4] P Pyykkö. Relativistic quantum chemistry. In P O Löwdin, editor, *Advances in Quantum Chemistry*, number 11, page 353. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978.
- [5] V Kellö and A J Sadlej. Quasirelativistic studies of molecular electric properties: Dipole moments of the group IVa oxides and sulfides. *J. Chem. Phys.*, 98:1345, 1993.
- [6] K G Dyall. All-electron molecular Dirac-Hartree-Fock calculations: Properties of the group IV monoxides *GeO*, *SnO*, and *PbO*. *J. Chem. Phys.*, 98:2191, 1993.
- [7] M Dolg, A Nicklass, and H Stoll. On the dipole moment of *PbO*. *J. Chem. Phys.*, 99:3614, 1993.
- [8] J Olsen, D L Yeager, and P Jørgensen. *Adv. Chem. Phys.*, 54:1, 1983.
- [9] R Shepard. The multiconfiguration self-consistent field method. In K P Lawley, editor, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, number 2, page 63. John Wiley & Sons Ltd., New York, 1987.
- [10] E Dalgaard and P Jørgensen. *J. Chem. Phys.*, 69:3833, 1978.
- [11] E A Hylleraas. *Z. Phys.*, 48:469, 1928.
- [12] S Weinbaum. *J. Chem. Phys.*, 1:593, 1933.
- [13] H M James and A S Coolidge. *J. Chem. Phys.*, 1:825, 1933.
- [14] A Meckler. *J. Chem. Phys.*, 21:1750, 1953.

- [15] M Esser. Direct MRCI method for the calculation of relativistic many-electron wavefunctions. *Int. J. Quantum Chem.*, 26:313, 1984.
- [16] L Visscher, T Saue, W C Nieuwpoort, K Fægri, and O Gropen. The electronic structure of the PtH molecule: Fully relativistic configuration interaction calculations of the ground and excited states. *J. Chem. Phys.*, 99:6704, 1993.
- [17] J Olsen, B O Roos, P Jørgensen, and H J Aa Jensen. Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction spaces. *J. Chem. Phys.*, 89:2185, 1988.
- [18] M Sjøvoll, O Gropen, and J Olsen. A determinantal approach to spin-orbit configuration interaction. *Theoret. Chem. Acc.*, 97,1-4:301, 1997.
- [19] H J Aa Jensen, K G Dyall, T Saue, and K Fægri. Relativistic four-component multiconfigurational self-consistent field theory for molecules: Formalism. *J. Chem. Phys.*, 104:4083, 1996.
- [20] T Fleig, C M Marian, and J Olsen. Spinor optimization for a relativistic spin-dependent CASSCF program. *Theoret. Chem. Acc.*, 97,1-4:125, 1997.
- [21] J Olsen, P Jørgensen, and J Simons. Passing the one-billion limit in full configuration interaction (FCI) calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 169:463, 1990.
- [22] Arthur Schopenhauer. *Die Welt als Wille und Vorstellung*. 1818.
- [23] J B Hartle and S W Hawking. Wave function of the universe. *Phys. Rev. D*, 28:2960, 1983.
- [24] T Banks. Tc<sub>p</sub>, quantum gravity, the cosmological constant, and all that ... *Nuc. Phys.*, B249:332, 1985.
- [25] L D Landau and E M Lifschitz. *Quantenmechanik*, volume III. Akademie-Verlag, Berlin, 9. auflage edition, 1979.
- [26] A Messiah. *Quantenmechanik*, volume 1,2. Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2. Auflage edition, 1991.
- [27] D Bohm. *The Special Theory of Relativity*. Benjamin/Cummings Company, Inc., Reading, Massachusetts, 1965.
- [28] H Stephani. *Allgemeine Relativitätstheorie*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977.
- [29] G Musiol, J Ranft, R Reif, and D Seeliger. *Kern- und Elementarteilchenphysik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Weinheim, New York, Cambridge, Basel, 1988.
- [30] J H Christenson, J W Cronin, V L Fitch, and R Turlay. *Phys. Rev. Lett.*, 13:138, 1964.

- [31] W R Johnson. Calculations of p- and cp-violating matrix elements for heavy atoms. *Phys. Scr.*, 36:765, 1987.
- [32] P G H Sandars. Parity and time-reversal violation in atoms and molecules. *Phys. Scr.*, 36:904, 1987.
- [33] D Schütte mit J Nitschkowski. *Darstellungstheorie der Drehgruppe*. Institut für Theoretische Kernphysik, Universität Bonn, 2. auflage edition, 1995.
- [34] R E Moss. *Advanced Molecular Quantum Mechanics*. Chapman and Hall, London, 1973.
- [35] C Itzykson and J-B Zuber. *Quantum Field Theory*. McGraw-Hill, Singapur, 1985.
- [36] W Weltner. *Magnetic Atoms and Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 1983.
- [37] Bernd Engels. private Mitteilung.
- [38] K G Dyall and K Fægri Jr. *Chem. Phys. Lett.*, 201:27, 1993.
- [39] Kenneth G Dyall. private Mitteilung.
- [40] K G Dyall, I P Grant, C T Johnson, F A Parpia, and E P Plummer. GRASP: A General-purpose Relativistic Atomic Structure Program. *Comp. Phys. Comm.*, 55:425, 1989.
- [41] M Born and R Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 84:457, 1927.
- [42] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field. *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*. Academic Press Inc. (London) Ltd., 1986.
- [43] P R Bunker. *J. Mol. Spectrosc.*, 28:422, 1968.
- [44] T Fleig and C M Marian. Ab Initio calculation of  $\omega$  splittings and rovibronic states of the PtH and PtD molecules. *J. Mol. Spectrosc.*, 178:1, 1996.
- [45] T Fleig and C M Marian. Relativistic ab-initio calculations on PdH and PdD: The rovibronic spectra and rotational splittings. *J. Chem. Phys.*, 108:3517, 1998.
- [46] H H Grelland. *J. Phys. B*, 13:L389, 1980.
- [47] P A M Dirac. Quantum Theory of the Electron I. *Proc. Roy. Soc.*, 117:714, 1928.
- [48] P A M Dirac. Quantum Theory of the Electron II. *Proc. Roy. Soc.*, 118:351, 1928.
- [49] P A M Dirac. Quantum Theory of the Electron III. *Proc. Roy. Soc.*, 126:360, 1929.
- [50] C D Anderson. *Phys. Rev.*, 41:405, 1932.

- [51] J Sucher. Foundations of the relativistic theory of many-electron systems. In G L Malli, editor, *Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids*, volume 87, page 1. Plenum Press, New York, London, 1983.
- [52] Georg Jansen. Relativistische *ab initio* CI-Rechnungen am Goldhydridmolekül. Diplomarbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Bonn, 1988.
- [53] R E Stanton and S Havriliak. Kinetic balance: A partial solution to the problem of variational safety in Dirac calculations. *J. Chem. Phys.*, 81:1910, 1984.
- [54] T Saue, K Fægri, and O Gropen. *Chem. Phys. Lett.*, 263:360, 1996.
- [55] T Fleig and C M Marian. Relativistic all-electron *ab initio* calculations on the platinum hydride molecule. *Chem. Phys. Lett.*, 222:267, 1994.
- [56] G Jansen and B A Heß. *Z. Phys. D*, 13:363, 1989.
- [57] C Park and J Almlöf. Two-electron relativistic effects in molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 231:269, 1994.
- [58] Trond Saue. *Principles and Applications of Relativistic Molecular Calculations*. Dissertation, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, Norway, 1995.
- [59] L L Foldy and S A Wouthuysen. On the Dirac Theory of Spin 1/2 Particles and Its Non-Relativistic Limit. *Phys. Rev.*, 78:29, 1950.
- [60] J D Bjorken and S D Drell. *Relativistische Quantenmechanik*. Wissenschaftsverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 1990.
- [61] J D Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1983.
- [62] G Breit. The Effect of Retardation on the Interaction of Two Electrons. *Phys. Rev.*, 34:553, 1929.
- [63] J B Mann and W R Johnson. Breit Interaction in Multielectron Atoms. *Phys. Rev. A*, 4:41, 1971.
- [64] P Indelicato. *J. Phys. B*, 19:1719, 1986.
- [65] K G Dyall. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Chemistry Department, University of Odense, Denmark, june 1995.
- [66] J A Gaunt. *Proc. Roy. Soc.*, A122:513, 1929.
- [67] G L Malli and J Oreg. *J. Chem. Phys.*, 63:830, 1975.
- [68] Y Ishikawa, G L Malli, and A J Stacey. *Chem. Phys. Lett.*, 188:145, 1992.



- [69] E Eliav, U Kaldor, and Y Ishikawa. *Chem. Phys. Lett.*, 222:82, 1994.
- [70] G L Malli and J Styszyński. *J. Chem. Phys.*, 101:10736, 1994.
- [71] J Styszyński, X Cao, G L Malli, and L Visscher. *J. Comp. Chem.*, 18:601, 1997.
- [72] Z V Chraplyvy. *Phys. Rev.*, 91:388, 1953.
- [73] H A Bethe and E E Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1957.
- [74] Merethe Sjøvoll. *Two-component Relativistic Approach to Heavy Element Chemistry*. Dissertation, Institute of Mathematical and Physical Sciences, University of Tromsø, Norway, 1996.
- [75] M Sjøvoll, H Fagerli, O Gropen, and J Almlöf. An efficient treatment of kinematical factors in pseudo-relativistic calculations of electronic structure. *submitted*, 1996.
- [76] M Pélissier, C Chang, and P Durand. Regular Two-Component Pauli-Like Effective Hamiltonians in Dirac Theory. *Phys. Scr.*, 34:394, 1986.
- [77] B A Heß. *J. Chem. Phys.*, 96:1227, 1992.
- [78] Frank Rakowitz. Relativistische *ab initio* Berechnungen am Thalliumatom und am Thalliumhydridmolekül. Diplomarbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Bonn, 1995.
- [79] M Douglas and N M Kroll. Quantum Electrodynamical corrections to the structure of Helium. *Ann. Phys.*, 82:89, 1974.
- [80] Reinhard Samzow. *Die Zweielektronenterme des no-pair-Hamiltonoperators*. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Bonn, 1991.
- [81] C M Marian. Fine and hyperfine structure: *Spin Properties of Molecules*. In S Wilson and G H F Diercksen, editors, *Problem Solving in Computational Molecular Science*, NATO ASI, page 291. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1997.
- [82] K G Dyall. *J. Chem. Phys.*, 102:2024, 1993.
- [83] B A Heß. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations. *Phys. Rev. A*, 32:756, 1985.
- [84] R B Buenker, B A Heß, and P Chandra. *Int. J. Quantum Chem.*, 29:737, 1986.
- [85] G Jansen and B A Heß. Relativistic all-electron configuration interaction calculations on the gold atom. *Chem. Phys. Lett.*, 160:507, 1989.
- [86] B A Heß, C M Marian, U Wahlgren, and O Gropen. A mean-field spin-orbit method applicable to correlated wavefunctions. *Chem. Phys. Lett.*, 251:365, 1996.

- [87] C M Marian and U Wahlgren. A new mean-field and ECP-based spin-orbit method. applications to Pt and PtH. *Chem. Phys. Lett.*, 251:357, 1996.
- [88] Frank Rakowitz, C M Marian, L Seijo, and U Wahlgren. Spin-free Relativistic No-pair *ab initio* Core Model Potentials and Valence Basis Sets for the Transition Metal Elements Sc to Hg. *J. Chem. Phys.*, 1998, eingereicht.
- [89] B Schimmelpfennig, L Maron, U Wahlgren, C Teichteil, H Fagerli, and O Gropen. *Chem. Phys. Lett.*, 286:261, 1998.
- [90] J Hinze. *J. Chem. Phys.*, 59:6424, 1973.
- [91] J Linderberg and Y Öhrn. *Int. J. Quantum Chem.*, 12:161, 1977.
- [92] H A Eade and M A Robb. *Chem. Phys. Lett.*, 83:362, 1981.
- [93] B A Murtagh and R W H Sargent. *The Computer Journal*, 13:185, 1970.
- [94] Jeppe Olsen. private Mitteilung.
- [95] J Stoer und R Bulirsch. *Numerische Mathematik 2*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 3. auflage edition, 1990.
- [96] B O Roos. The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations. In K P Lawley, editor, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, number 2, page 399. John Wiley & Sons Ltd., New York, 1987.
- [97] B O Roos. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.*, 14:175, 1980.
- [98] Timo Fleig. Relativistische *ab initio* Berechnungen am Platinhydridmolekül. Diplomarbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Bonn, 1993.
- [99] Christel Maria Marian. *Theoretische Spektroskopie zweiatomiger Übergangsmetallverbindungen*. Habilitationsschrift, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Bonn, 1991.
- [100] I Shavitt. The method of configuration interaction. In H F Schaefer III, editor, *Methods of Electronic Structure Theory*, number 3, page 189. Plenum Press, New York, 1977.
- [101] W A Bingel and W Kutzelnigg. Symmetry properties of reduced density matrices and natural p-states. In P O Löwdin, editor, *Advances in Quantum Chemistry*, number 5, page 201. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1970.
- [102] R F Streater und A S Wightman. *PCT, Spin Statistics, And All That*. W A Benjamin Inc., New York, Amsterdam, 1964.

- [103] M Reed and B Simon. *II: Fourier Analysis, Self-Adjointness*. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1973.
- [104] S W Hawking, R Laflamme, and G W Lyons. Origin of time asymmetry. *Phys. Rev. D*, 47:5342, 1993.
- [105] H Rollnik. *Quantentheorie*, volume 1. Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 1995.
- [106] M Weissbluth. *Atoms and Molecules*. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978.
- [107] G A Aucar, H J Aa Jensen, and J Oddershede. Operator representations in kramers bases. *Chem. Phys. Lett.*, 232:47, 1995.
- [108] M D Gould and J Paldus. *J. Chem. Phys.*, 92:7394, 1990.
- [109] T Inui, Y Tanabe, and Y Onodera. *Group Theory and Its Applications in Physics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, 1990.
- [110] L Visscher. On the Construction of Double Group Molecular Symmetry Functions. *Chem. Phys. Lett.*, 253:20, 1996.
- [111] G F Koster, J O Dimmock, R G Wheeler, and H Statz. *Properties of the Thirty-Two Point Groups*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1963.
- [112] J Meyer. *Int. J. Quantum Chem.*, 33:445, 1988.
- [113] T E H Walker and W G Richards. *J. Chem. Phys.*, 52:1311, 1970.
- [114] Frank Rakowitz. private Mitteilung.
- [115] P Jørgensen und J Olsen T Helgaker. *European Summer School in Quantum Chemistry, Lecture Notes*. , Denmark, 1998.
- [116] F Grein and A Banerjee. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.*, 9:147, 1975.
- [117] F Grein and T C Chang. *Chem. Phys. Lett.*, 12:44, 1971.
- [118] P-O Löwdin. *Phys. Rev.*, 97:1474, 1955.
- [119] Ludwig Wittgenstein. *Tractatus Logico-Philosophicus*. 1921-1933.
- [120] K A Brueckner. *Phys. Rev.*, 97:1353, 1955.
- [121] K A Brueckner. *Phys. Rev.*, 100:36, 1955.
- [122] R J Bartlett. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 32:359, 1981.

- [123] E R Davidson. *J. Comput. Phys.*, 17:87, 1975.
- [124] R M Pitzer and N W Winter. Electronic-structure methods for heavy-atom molecules. *J. Phys. Chem.*, 92:3061, 1988.
- [125] Karl R. Popper. *Objektive Erkenntnis*. 1972.
- [126] MOLECULE-SWEDEN is an electronic structure program system written by J Almlöf, C W Bauschlicher Jr., M R A Blomberg, D P Chong, A Heiberg, S R Langhoff, P-Å Malmqvist, A P Rendell, B O Roos, P E M Siegbahn, and P R Taylor.
- [127] H Wind. *J. Chem. Phys.*, 42:2371, 1965.
- [128] P I Pavlik and S M Blinder. *J. Chem. Phys.*, 46:2749, 1966.
- [129] S K Luke, G Hunter, R P McEachran, and M Cohen. *J. Chem. Phys.*, 50:1644, 1969.
- [130] Version 4. K Andersson, M R A Blomberg, M P Fülscher, G Karlström, R Lindh, P-Å Malmqvist, P Neogrády, J Olsen, B O Roos, A J Sadlej, M Schütz, L Seijo, L Serrano-Andrés, P E M Siegbahn, and P-O Widmark, Lund University, Sweden (1997).
- [131] DALTON, T Helgaker, H J Aa Jensen, P Jørgensen, J Olsen, K. Ruud, H Ågren, T Andersen, K L Bak, V Bakken, O Christiansen, P Dahle, E K Dalskov, T Enevoldsen, B Fernandez, H Heiberg, H Hettrema, D Jonsson, S Kirpekar, R Kobayashi, H Koch, K V Mikkelsen, P Norman, M J Packer, T Saue, P R Taylor, and O Vahtras, Oslo University, Norway, <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
- [132] W Kołos and L Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 41:3663, 1964.
- [133] W Kołos and L Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 43:2429, 1965.
- [134] W Kołos and L Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 49:404, 1968.
- [135] J Ladik. *J. Chem. Phys.*, 42:3340, 1965.
- [136] F Rakowitz and C M Marian. The fine-structure splitting of the thallium atomic ground state: LS- versus jj-coupling. *Chem. Phys. Lett.*, 257:105, 1996.
- [137] F Rakowitz and C M Marian. An extrapolation scheme for spin-orbit configuration interaction energies applied to the ground and excited electronic states of thallium hydride. *Chem. Phys.*, 225:223, 1997.
- [138] D A Chapman, J Li, K Balasubramanian, and S H Lin. *Chem. Phys. Lett.*, 88:3826, 1987.
- [139] P Schwerdtfeger, H Silberbach, and B Miehlich. *J. Chem. Phys.*, 90:762, 1990.

# Danksagung

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn unter Anleitung von Frau Priv.–Doz. Dr. Christel Marian. Sie gab den Anstoß, dieses Projekt in Angriff zu nehmen, und ich danke ihr für ihre nie versiegende Diskussionsbereitschaft, die Unterstützung und ihr Vertrauen darauf, daß ich es schaffen kann.

Die extrem fruchtbare Zusammenarbeit mit Herrn Assoc. Prof. Dr. Jeppe Olsen, der auch die lange Reise nach Bonn nie scheute, machte es möglich, daß aus dieser Doktorarbeit ein Projekt werden konnte. Hierfür und für die große Unterstützung danke ich ihm herzlich. Die Freundschaften mit ihm, Anders Bernhardsson und Dr. Erik Dalskov ließen mich bei meinen zahlreichen Aufenthalten an der Universität Lund, Schweden, schon bald heimisch werden.

Meinem Bürogenossen, Herrn Dipl.–Chem. Marcus Gastreich, gebührt ein großer Dank für seine Engelsgeduld mit einem Computerlaien bei allen möglichen T<sub>E</sub>Xnischen Hürden und Tücken. Er zeichnet auch für die Gestaltung des Titelblatts verantwortlich. Seine erfrischende „Hyperaktivität“ sorgte stets für ein äußerst angenehmes Arbeitsklima (noch'n Kaffee, Herr Doktorand?).

Den Herren Dipl.–Physikern Frank Rakowitz und Thomas Beyer spreche ich meinen Dank für die kritische Durchsicht des theoretischen Teils aus. Ich bin zuversichtlich, daß der „Relativistik–Workshop“ nun bald eine Fortsetzung finden kann.

Herrn Prof. Dr. W. Sandhas, der meine Kenntnisse in theoretischer Physik entscheidend erweitert hat, danke ich für nicht weniger als fünf inhaltlich und didaktisch herausragende Vorlesungsreihen, die er nicht zu knapp mit Geschichten und heiteren Anekdoten aus seinem Physikerleben zu würzen verstand.

Meinen in Freundschaft verbundenen Kollegen Dr. Bernd Schimmelpfennig, Dr. Trond Saue und Dr. Lucas Visscher danke ich für den regen wissenschaftlichen Austausch und so manchen netten Abend. Bernd Schimmelpfennig sei auch für kritische Anmerkungen zur Theorie der Arbeit gedankt.

Allen Freunden gegenüber, die mir in den vergangenen Jahren die Treue gehalten haben, obwohl ich mich so rar gemacht habe, gelobe ich Besserung. Den Fußballern sei meine Bewunderung dafür ausgesprochen, daß sie mir trotz meiner ewigen Dribbeleien Knochenbrüche und Bänderrisse erspart und damit wesentlich dazu beigetragen haben, daß ich diese Arbeit rechtzeitig abgeben konnte.

Mein besonderer Dank gilt den Menschen aus meinem privaten Umfeld. Meine Lebensgefährtin Laura hat mich in dieser Zeit oft genug geistig oder körperlich abwesend erleben und ertragen müssen und hat dennoch meine Begeisterung geteilt und mich bestärkt.

Meinen Eltern danke ich für die stete Unterstützung auf meinem bisherigen Lebens-

weg. Sie gaben mir die Möglichkeit, ohne große Sorgen meinen Interessen nachzugehen und meine Vorstellungen umzusetzen.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name Timo Fleig  
Geburtsdatum 10. Juli 1967  
Geburtsort Bad Mergentheim, Baden–Württemberg  
Eltern Hans Fleig und Karin Fleig, geb. Wanka  
Familienstand ledig

## Schulausbildung

1973 – 1977 Besuch der Deutschen Schule in Washington D.C., USA  
1977 – 1986 Besuch des Vinzenz-Pallotti-Kollegs, Rheinbach  
21. Juni 1986 Abitur

Wehrdienst, 1. Oktober 1986 – 31. September 1987

## Studium

Okt. 1987 – Dez. 1992 Studium der Chemie an der Universität Bonn  
Juni 1990 Vordiplom in Chemie  
Okt. 1990 – 1995 Studium der Physik an der Universität Bonn  
Okt. 1993 Diplom in Chemie. Thema der Diplomarbeit: „Relativistische ab initio Berechnungen am Platinhydridmolekül“ angefertigt in der Arbeitsgruppe Marian am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
seit 15. Nov. 1993 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

*Wheels turning around  
Into alien grounds  
Pass through different times  
Leave them all behind*

*Just to see  
We've got so far to go  
Until we get there  
Just let it flow*

*Mark Gardener      Ride*