

In Kap. 1 wurde das Hartree-Fock-Verfahren besprochen und dabei festgestellt, dass das Lösen der Hartree-Fock-Gleichungen eine Energie gibt, die höher liegt als die exakte Energie (vgl. Abb. 1.5). Dies ist in Übereinstimmung mit dem Variationsprinzip (1.11), das besagt, dass die Grundzustandsenergie der Hartree-Fock-Wellenfunktion niemals kleiner als die exakte Grundzustandsenergie wird. Die Differenz zwischen exakter (nichtrelativistischer) Grundzustandsenergie und der Hartree-Fock-Energie am Basissatzlimit  $E_0$  wird als Korrelationsenergie bezeichnet.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exakt},0} - E_0 \quad (2.1)$$

Da  $E_{\text{exakt},0}$  laut Variationsprinzip kleiner ist als  $E_0$ , ist die Korrelationsenergie immer negativ.

**Achtung** Mit  $E_{\text{exakt},0}$  in Gl. (2.1) ist nur die exakte Energie innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung und unter Vernachlässigung relativistischer Effekte gemeint.

Obwohl Hartree-Fock in Kombination mit großen Basissätzen ca. 99 % der absoluten Energie berücksichtigt, ist die fehlende Korrelationsenergie bei der Bildung relativer Energiedifferenzen, wie zum Beispiel Bindungsenergien, notwendig für eine korrekte chemische Beschreibung. Die absolute Energie eines Moleküls oder Atoms dagegen lässt sich experimentell nicht messen und ist für das chemische Verhalten auch nicht von Interesse. Die in diesem Kapitel besprochenen *Configuration Interactions* (CI) (auf Deutsch: Konfigurationswechselwirkungen) stellen eine konzeptionell einfache, aber in der Praxis rechenaufwendige Methode zur Erfassung der fehlenden Korrelationsenergie dar. Dabei wird anstelle einer einzigen Slaterdeterminante eine Linearkombination aus mehreren, verschiedenen

Slaterdeterminanten verwendet. Dass dies das Ergebnis deutlich verbessert, soll im Folgenden am einfachen Beispiel der Dissoziation von  $H_2$  gezeigt werden.

## 2.1 Dissoziation von $H_2$

Um die Idee hinter CI besser zu verstehen, wird zunächst am Beispiel der Dissoziation von  $H_2$  gezeigt, warum in RHF die statische Korrelationsenergie fehlt.

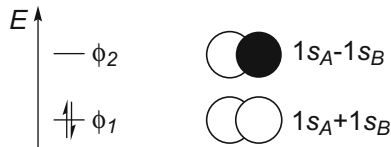
Die Slaterdeterminante für den Grundzustand des gebundenen  $H_2$ -Moleküls ist in Gl. (2.2) gezeigt. Es gibt zwei Elektronen, die beide dasselbe Molekülorbital  $\phi_1$  besetzen (vgl. Abb. 2.1). Um die verschiedenen Spins zu unterscheiden, wird die Ortsfunktion mit der jeweiligen Spinfunktion multipliziert, sodass in der Slaterdeterminante Spinorbitale stehen.

$$\begin{aligned}\Psi_0^{SD} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(1)\phi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\end{aligned}\quad (2.2)$$

Das Molekülorbital  $\phi_1$  ist zu gleichen Teilen aus den  $1s$ -Atomorbitalen der jeweiligen Wasserstoffatome aufgebaut, die durch die Indizes  $A$  und  $B$  gekennzeichnet werden.

$$\phi_1 = 1s_A + 1s_B$$

Die Linearkombination wird in Gl. (2.2) eingesetzt.



**Abb. 2.1** Ein einfaches MO-Schema für das Wasserstoffmolekül im gebundenen Grundzustand.  $\phi_1$  ist ein bindendes MO, während  $\phi_2$  das antibindende MO ist

$$\begin{aligned}
\Psi_0^{SD} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s_A(1) + 1s_B(1)] \cdot [1s_A(2) + 1s_B(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)]}_{\text{zwitterionisch}} + \underbrace{[1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)]}_{\text{kovalent}} \\
&\quad [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Die Grundzustandsdeterminante von H<sub>2</sub> besteht also zu 50 % aus ionischen (H<sub>A</sub><sup>+</sup>H<sub>B</sub><sup>-</sup> bzw. H<sub>A</sub><sup>-</sup>H<sub>B</sub><sup>+</sup>) und zu 50 % aus kovalenten Termen. Dies führt bei der Dissoziation zu Problemen. Im *restricted* Hartree-Fock-Verfahren werden beide Elektronen in dasselbe Molekülorbital gezwungen. Die ionischen Terme bleiben also erhalten. Die Wasserstoffdissoziation muss jedoch homolytisch verlaufen, sodass keine ionischen Terme vorhanden sein dürfen.

Gelöst werden kann das Problem, indem die Determinante des doppelt angeregten Zustands, also die in der sich beide Elektronen im antibindenden Molekülorbital  $\phi_2$  befinden, zu der Grundzustandsdeterminante beigemischt wird. Dazu wird erst die Slaterdeterminante des doppelt angeregten Zustands  $\Psi_{ex.}^{SD}$  aufgestellt.

$$\Psi_{ex.}^{SD} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} \tag{2.4}$$

Da es sich bei  $\phi_2$  um ein antibindendes Molekülorbital handelt (vgl. Abb. 2.1), wird dafür entsprechend die antibindende Kombination aus den 1s-Atomorbitalen eingesetzt.

$$\phi_2 = 1s_A - 1s_B$$

Analog zu Gl. (2.3) wird für  $\Psi_{ex.}^{SD}$  (2.4) Gl. (2.5) erhalten.

$$\begin{aligned}
\Psi_{ex.}^{SD} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s_A(1) - 1s_B(1)] \cdot [1s_A(2) - 1s_B(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)]}_{\text{zwitterionisch}} - \underbrace{[1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)]}_{\text{kovalent}} \\
&\quad [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Die Dissoziation kann nur korrekt durch eine Linearkombination der beiden Determinanten  $\Psi_0^{SD}$ ,  $\Psi_{ex.}^{SD}$  beschrieben werden.

$$\begin{aligned}
\Phi &= \Psi_0^{SD} - \Psi_{ex.}^{SD} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} 2 [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (2.6)
\end{aligned}$$

Dabei fallen alle ionischen Terme weg und es bleiben nur die kovalenten Terme übrig, d. h. an jedem der beiden Wasserstoffatome befindet sich ein Elektron. Bei großem Abstand entspricht das zwei Wasserstoffradikalen. Die Wellenfunktion in Gl. (2.6) ist allerdings noch nicht normiert.

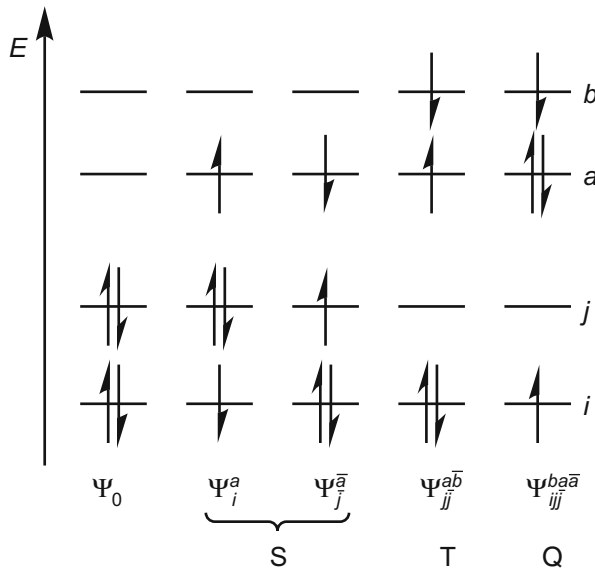
## 2.2 Der CI-Ansatz

Wie im Beispiel im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, kann die fehlende Korrelationsenergie erhalten werden durch die Verwendung von mehreren Determinanten anstelle einer einzigen Slaterdeterminante. Genau dies wird in dem CI-Ansatz gemacht. Um die gesamte Korrelationsenergie zu berücksichtigen, müssen jedoch alle möglichen Slaterdeterminanten berücksichtigt werden. Eine Linearkombination aus allen Determinanten  $\Psi_i$  ergibt schließlich die exakte Wellenfunktion  $\Phi_{exakt}$ .  $c_i$  sind hier die Koeffizienten der Linearkombination (CI-Koeffizienten) und nicht zu verwechseln mit den LCAO-Koeffizienten aus Kap. 1.

$$\Phi_{exakt} = \sum_i c_i \Psi_i \quad (2.7)$$

Wie bereits erwähnt werden die zusätzlichen Determinanten durch elektronische Anregungen des Grundzustandes, der Hartree-Fock-Determinante, konstruiert. Diese wird auch Referenzdeterminante genannt. Zunächst muss also eine normale Hartree-Fock-Rechnung durchgeführt werden, um einen Satz Molekülorbitale für die Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0$  zu erhalten. Für die angeregten Determinanten werden formal die Elektronen aus den besetzten Grundzustandsorbitalen entfernt und in die virtuellen (unbesetzten) Orbitale gesetzt. Dabei kommen die Orbitale aus der Hartree-Fock-Lösung zum Einsatz. Die Orbitalkoeffizienten  $c_{ij}$  werden nicht für die angeregten Determinanten optimiert.

In Abb. 2.2 sind verschiedene angeregte Determinanten schematisch dargestellt. Die in  $\Psi_0$  besetzten (engl. *occupied*) (*occ*) Orbitale bekommen die Indizes  $i, j, k$ , etc., die unbesetzten, virtuellen (*virt*) Orbitale die Indizes  $a, b, c$ , etc. Wird ein einziges Elektron von einem besetzten Orbital  $i$  in ein unbesetztes Orbital  $a$  angehoben, wird die dazugehörige Determinante  $\Psi_i^a$  genannt. Werden zwei Elektronen gleichzeitig angeregt, lautet die dazugehörige Determinante dementsprechend  $\Psi_{ij}^{ab}$ . Die



**Abb. 2.2** Schematische Darstellung verschiedener angeregter Determinanten unterteilt in die Anregungsklassen

Anregungen werden in verschiedene Klassen aufgeteilt. Dabei werden die einfach angeregten Determinanten auch als *S-type* Determinanten (*Singles*) bezeichnet. Die höher angeregten Zustände erhalten die Kürzel D (*Doubles*), T (*Triples*), Q (*Quadruples*), 5, 6, 7, etc.

Angeregte Determinanten, wie in Abb. 2.2 gezeigt, sind nicht notwendigerweise Eigenfunktionen des Spinoperators  $\hat{S}^2$ . Durch eine Linearkombination mehrerer Slaterdeterminanten kann jedoch eine neue Funktion gebildet werden, die Eigenfunktion des Operators ist. Diese Linearkombinationen und einzelne Slaterdeterminanten, die Eigenfunktionen von  $\hat{S}^2$  sind, werden *configuration state functions* (CSFs) genannt. Um die Notation einfach zu halten, wird im Folgenden die Schreibweise  $\Psi_{ijk\dots}^{abc\dots}$  für CSFs verwendet, und kann damit sowohl eine einzelne Slaterdeterminante als auch eine Linearkombination von Slaterdeterminanten meinen.

Allgemein gibt es  $\binom{2K}{N}$  Möglichkeiten  $N$  Elektronen in  $K$  Zweielektronenorbitale (MOs) zu verteilen. In Abb. 2.2 ist ein System mit vier Elektronen und vier Orbitalen gezeigt. Daraus resultieren  $\binom{8}{4} = 70$  mögliche Konfigurationen. Neben der Grundzustandsdeterminante gibt es 16 einfach angeregte, 36 doppelt angeregte,

16 dreifach angeregte und eine vierfach angeregte Determinante. Allerdings besitzen davon nicht alle einen Gesamtspin von  $S = 0$  (Singulett). Für die Korrelationsenergie sind nur die Determinanten wichtig, die die gleiche Spinmultiplizität wie die Referenzdeterminante  $\Psi_0$  haben. Interessieren einen nur Singulettzustände, so bleiben von den 70 Konfigurationen nur 20 gültige CSFs mit der richtigen Multiplizität übrig.

**Achtung** Die Anzahl der möglichen Determinanten hängt nicht nur von der Anzahl der Elektronen sondern maßgeblich von der Anzahl der unbesetzten Orbitale ab. Deren Anzahl wiederum ist abhängig von der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen in der LCAO-Entwicklung. Ein großer Basissatz führt also zu mehr CSFs in der CI-Entwicklung (2.7), was den Rechenaufwand erhöht. Auf der anderen Seite darf der Basissatz nicht zu klein gewählt werden, da nur in ausreichend großen Basissätzen die elektronische Struktur des Systems korrekt beschrieben werden kann.

Unter Beachtung der Anregungsklassen kann Gl. (2.7) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\Phi_{CI} = c_0 \Psi_0 + \underbrace{\sum_i^{occ} \sum_a^{virt} c_i^a \Psi_i^a}_S + \underbrace{\sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}}_D + \dots \quad (2.8)$$

Bei den Doppel- und höheren Anregungen muss darauf geachtet werden, dass  $i < j$  und  $a < b$  ist, da ansonsten die CSFs mehrfach gezählt werden.

Die einzelnen CSFs werden durch ihre CI-Koeffizienten  $c_{ijk\dots}^{abc\dots}$  gewichtet. Die Hartree-Fock-Lösung mit nur einer Determinante enthält bereits den größten Teil der Grundzustandsenergie, weshalb  $c_0$  auch der größte Koeffizient nahe 1 ist. Für die fehlende Korrelationsenergie sind vor allem die Doppelanregungen wichtig. Diese beinhalten zwischen 80–90 % der Korrelationsenergie für Systeme mit wenigen Elektronen. Je größer die Systeme werden, desto kleiner wird allerdings der Anteil der Korrelationsenergie, der durch die Doppelanregungen beschrieben wird. Am zweitwichtigsten sind Einfach- und Vierfchanregungen. Dem folgen die Dreifchanregungen. Die höheren Terme werden zunehmend unwichtiger, d. h. ihr Koeffizient in der Linearkombination (2.8) wird kleiner.

## 2.3 Die CI-Matrix

Für die CI-Energie muss, wie auch schon beim Hartree-Fock-Verfahren, die zeitunabhängige Schrödingergleichung gelöst werden.

$$\hat{H}\Phi_{CI} = E_{CI,0}\Phi_{CI}$$

Die CI-Koeffizienten werden variationell optimiert. Dabei soll die Energie  $E_{CI,0}$  minimal werden unter der Bedingung, dass die Wellenfunktion normiert bleibt. Dies kann mit Lagrange-Multiplikatoren erreicht werden, sodass letztendlich die Gl. (2.9) erhalten wird.

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c} \quad (2.9)$$

$\mathbf{H}$  ist die sogenannte CI-Matrix, die diagonalisiert werden muss, um die Eigenwertgleichung (2.9) zu lösen. Der niedrigste Eigenwert ist die Energie des Grundzustands (inklusive der erfassten Korrelationsenergie). Der Eigenvektor  $\mathbf{c}$  enthält die CI-Koeffizienten.

Die CI-Matrix  $\mathbf{H}$  ist in Gl. (2.10) gezeigt, wobei die Determinanten in der CI-Entwicklung (2.8) hier einfach durchnummeriert werden  $\Psi_1, \Psi_2$ , etc.

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle \quad (2.10)$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle & \dots \\ \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle & \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle & \dots \\ \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle & \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Die Matrix wird zur besseren Übersichtlichkeit anhand ihrer Anregungsklassen in Blöcke unterteilt. Anstatt also alle Matrixelemente zwischen  $\Psi_0$  und allen doppelt angeregten Determinanten  $\Psi_{ij}^{ab}$  aufzuschreiben, wird nur  $\langle \Psi_0 | \hat{H} | D \rangle$  geschrieben. Damit lässt sich Matrix (2.10) vereinfachen zur Matrix (2.11).

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | S \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | D \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | T \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ \langle S | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle S | \hat{H} | S \rangle & \langle S | \hat{H} | D \rangle & \langle S | \hat{H} | T \rangle & \langle S | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ \langle D | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle D | \hat{H} | S \rangle & \langle D | \hat{H} | D \rangle & \langle D | \hat{H} | T \rangle & \langle D | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ \langle T | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle T | \hat{H} | S \rangle & \langle T | \hat{H} | D \rangle & \langle T | \hat{H} | T \rangle & \langle T | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ \langle Q | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle Q | \hat{H} | S \rangle & \langle Q | \hat{H} | D \rangle & \langle Q | \hat{H} | T \rangle & \langle Q | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Auch diese Matrix lässt sich noch vereinfachen, denn durch Betrachtung der Matrixelemente fallen einige Terme weg: Im Hamiltonoperator (Gl. (1.2)) werden maximal Zweielektronenwechselwirkungen berücksichtigt. Aus diesem Grund fallen alle Matrixelemente weg, in denen sich die Determinanten um mehr als zwei Spinorbitale unterscheiden. Die dreifach angeregten Determinanten koppeln also beispielsweise mit den einfach, doppelt, vierfach und fünffach angeregten Determinanten. Die Grundzustandsdeterminante und die sechsfach und höher angeregten Determinanten unterscheiden sich immer um mehr als zwei Spinorbitale von den dreifach angeregten Determinanten. Die Matrixelemente  $\langle T | \hat{H} | X \rangle$  mit  $X = \Psi_0, 6, 7, \dots$  werden also immer 0. Weiterhin lässt sich zeigen, dass einfach angeregte Determinanten nicht direkt mit dem Hartree-Fock-Grundzustand wechselwirken. Daher fallen zusätzlich alle  $\langle S | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$  Terme weg. Dies nennt sich *Brillouins Theorem*. Dennoch sind die Einfachanregungen wichtig, da sie mit den Doppelanregungen koppeln und so indirekt auch mit dem Grundzustand wechselwirken.

### Brillouins Theorem

Einfach angeregte Determinanten  $\Psi_i^a$  interagieren nicht *direkt* mit dem Hartree-Fock-Grundzustand  $\Psi_0$ .

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i^a \rangle = \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = 0$$

In der finalen CI-Matrix (2.12) fallen also eine ganze Menge Integrale weg:

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & 0 & \langle \Psi_0 | \hat{H} | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S | \hat{H} | S \rangle & \langle S | \hat{H} | D \rangle & \langle S | \hat{H} | T \rangle & 0 & \dots \\ \langle D | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle D | \hat{H} | S \rangle & \langle D | \hat{H} | D \rangle & \langle D | \hat{H} | T \rangle & \langle D | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ 0 & \langle T | \hat{H} | S \rangle & \langle T | \hat{H} | D \rangle & \langle T | \hat{H} | T \rangle & \langle T | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ 0 & 0 & \langle Q | \hat{H} | D \rangle & \langle Q | \hat{H} | T \rangle & \langle Q | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Weil nur die Doppelanregungen direkt mit  $\Psi_0$  koppeln, sind diese am wichtigsten für die Korrelationsenergie.



## 2.4 Abgebrochene CI-Entwicklungen

Werden in der CI-Entwicklung (2.8) alle Anregungsklassen berücksichtigt, wird von *full CI* (FCI) gesprochen (siehe auch Kasten: Anzahl der Anregungsklassen in FCI). Wegen der hohen Anzahl von Determinanten und dem damit verbundenen Rechenaufwand ist das nur für kleinste Systeme und Basissätze praktikabel. Aus diesem Grund muss die Entwicklung meist schon früh abgebrochen werden. Wenn nach den Einfachanregungen abgebrochen wird, wird dies als *CI with Singles* (CIS) bezeichnet. Werden nur Doppelanregungen berücksichtigt, nennt sich das *CI with Doubles* (CID). Bei Berücksichtigung von Einfach- und Doppelanregungen spricht man von CISD. Für jede hinzukommende Anregungsklasse wird einfach der entsprechende Buchstabe angehängt (CISDT, CISDTQ, CISDTQ5, etc.).

**Achtung** Da nach Brillouins Theorem die einfach angeregten Determinanten nicht direkt mit der Grundzustandswellenfunktion koppeln, liefert eine CIS-Rechnung auch die gleiche Energie für den Grundzustand wie eine Hartree-Fock-Rechnung.

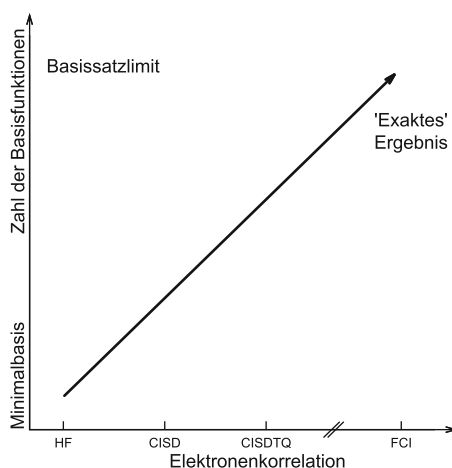
$$E_0(CIS) = E_0(HF)$$

Jedoch koppeln sie mit den doppelt angeregten Determinanten, die wiederum mit dem Grundzustand koppeln, sodass sich die Einfachanregungen indirekt auf die Grundzustandsenergie auswirken. Der Rechenaufwand für Einfachanregungen ist im Vergleich zu den Doppelanregungen vernachlässigbar klein, sodass CID fast nie gemacht wird. Stattdessen werden CISD-Rechnungen durchgeführt, was deutlich bessere Ergebnisse bringt, ohne den Rechenaufwand gegenüber CID merklich zu vergrößern.

### Anzahl der Anregungsklassen in FCI

Die Anzahl der Anregungsklassen, die in FCI enthalten sind, ist von der Elektronenzahl im System abhängig. Bei dem H<sub>2</sub>-Molekül gibt es nur zwei Elektronen, weshalb CISD hier schon FCI entspricht. Im Wassermolekül gibt es zehn Elektronen. Hier müssen für FCI also alle Anregungsklassen bis einschließlich den 10-fach Anregungen berücksichtigt werden.

**Abb. 2.3** Die „exakte“ Lösung kann nur erhalten werden, indem die gesamte Korrelationsenergie (FCI) mitgenommen wird und gleichzeitig zum Basissatzlimit gegangen wird



Um die exakte, nichtrelativistische Energie innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung zu erhalten, müssen nicht nur alle Anregungsklassen berücksichtigt werden (FCI), sondern auch ein (theoretisch) unendlich großer Basissatz verwendet werden (Basissatzlimit). Anhand der Abb. 2.3 wird schnell klar, dass die exakte Lösung der Schrödingergleichung mit CI in der Praxis nicht erreicht werden kann. Tab. 2.1 zeigt das formale Skalierungsverhalten des Rechenaufwands in Abhängigkeit von der Anzahl der Basisfunktionen  $M$ . Um ein vernünftiges Ergebnis zu erzielen, ist ein ausreichend großer Basissatz nötig, sodass schon für relativ kleine Systeme Anregungsklassen jenseits von CISD impraktikabel werden.

Durch den Abbruch der CI-Entwicklung (2.8) wird nur ein Teil der Korrelationsenergie berücksichtigt. Wie bereits erwähnt ist der Anteil der Korrelationsenergie,

**Tab. 2.1** Die Skalierung des Rechenaufwands von CI im Vergleich zu HF.  $M$  ist die Anzahl der Basisfunktionen

Methode	Skalierungsverhalten
HF	$M^4$
CIS	$M^4$
CISD	$M^6$
CISDT	$M^8$
CISDTQ	$M^{10}$
FCI	$M!$

der durch eine bestimmte Anregungsklasse berücksichtigt wird, von der Anzahl der Elektronen im System abhängig. Um besser zu verstehen, warum das ein großes Problem ist, wird das Heliumdimer betrachtet. Die Dimerisierungsenergie ergibt sich als:

$$E_{\text{Dimer}} = E(\text{He}_2) - 2 \cdot E(\text{He})$$

Das schwach gebundene System besitzt vier Elektronen. Mit einer CISD-Rechnung wird also nur ein Teil – wenn auch ein Großteil – der Korrelationsenergie berücksichtigt. Für die Berechnung der Monomerenergie  $E(\text{He})$  wird nur die Energie eines Heliumatoms berechnet. Dieses hat nur zwei Elektronen, weshalb CISD hier die *komplette* Korrelationsenergie erfasst. Bei der Berechnung der Dimerisierungsenergie mit der obigen Formel würde also ein nicht unerheblicher Fehler entstehen. Bei dem schwach gebundenen Heliumdimer ist der Fehler so groß, dass das Ergebnis qualitativ falsch wird und eine positive Dimerisierungsenergie erhalten wird. Das System wäre also ungebunden.

Anstelle von  $2 \cdot E(\text{He})$  kann theoretisch auch die Energie des Heliumdimers bei einem sehr großen Abstand  $E(\text{He} \cdots \text{He})$  berechnet werden. Ist der Abstand groß genug, spüren sich die Atome nicht mehr und die Energie sollte genauso groß sein wie die Energie von zwei einzelnen Heliumatomen. Wird das  $\text{He} \cdots \text{He}$  System mit CISD berechnet, ist aber auch hier nicht alle Korrelationsenergie erhalten, da ein System mit vier Elektronen berechnet wird – auch wenn die beiden Heliumatome einen Abstand von 100 Å oder mehr haben. Physikalisch gesehen *muss* die Energie zweier unendlich weit entfernter, also nicht mehr wechselwirkender, Moleküle der doppelten Energie der Monomere entsprechen. Dieses Prinzip wird Größenkonsistenz genannt (engl. *size consistency*).

$$N \cdot E(\text{A}) = E(N \cdot \text{A})$$

Die Gleichung wird in dem Beispiel des Heliumdimers nicht erfüllt. Abgebrochene CI-Entwicklungen sind also *nicht* größenkonsistent.

Ein allgemeineres Konzept ist die Größenextensivität (engl. *size extensivity*). Dieses wird durch abgebrochene CI-Entwicklungen ebenfalls nicht erfüllt.

### Größenextensivität

Die Energie ist proportional zu der Zahl der Elektronen im System.

$$E \propto N_{el}$$

Quantitative Rechenverfahren der Theoretischen  
Chemie

Ein Einstieg in Hartree-Fock, Configuration Interaction  
und Dichtefunktionale

Püschner, D.

2017, X, 54 S. 9 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-18241-0