

Methodological advances in relativistic quantum chemistry

Doctoral Thesis

Author(s):

Mastalerz, Remigius

Publication date:

2009

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005832770>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH Nr. 18359

Methodological Advances in Relativistic Quantum Chemistry

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Remigius Paul Mastalerz

Diplom-Chemiker, University of Jena

born 05.04.1979

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Markus Reiher, examiner

Prof. Dr. Frédéric Merkt, co-examiner

2009

I. Zusammenfassung

Eine verlässliche Voraussage vieler Phänomene in der Schwerelementchemie, sowie der Spektroskopie von Schwerelementverbindungen erfordert eine Quantentheorie, die auf der Einsteinschen Relativitätstheorie beruht. Die relativistische Quantenchemie gewann seit den 1970er Jahren zunehmend an Bedeutung und führte zur Entwicklung einer Vielzahl an relativistischen All-Elektron-Verfahren, die von sehr genauen aber rechenzeit-intensiven vierkomponentigen Methoden bis zu Eliminierungs- und Transformationsverfahren reicht. Was die Transformationsmethoden betrifft, so hat die skalar-relativistische Variante des Douglas–Kroll–Hess (DKH) Verfahrens eine besondere Aufmerksamkeit während der letzten Jahre erfahren, die zu einer raschen Entwicklung von Operatoren hoher bis unendlicher Ordnung führte.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung und Validierung von relativistischen quantenchemischen Verfahren im Hinblick auf die Berechnung von molekularen Eigenschaften und spektroskopischen Parametern, die auf diese zurückgeführt werden können. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf die Berechnung von elektrischen Eigenschaften in einem skalar-relativistischen DKH-Formalismus gelegt.

Bei der Berechnung von molekularen Eigenschaften aus DKH-transformierten Wellenfunktionen müssen besondere Vorkehrungen getroffen werden, um den so genannten picture-change-Effekt zu begegnen, der zu fehlerbehafteten Resultaten führt, wenn eine DKH-Transformation der gewünschten Moleküleigenschaft unterbleibt.

Im Hinblick auf eine Anwendung in der Vorhersage von für die Mössbauerspektroskopie relevanten Parametern werden picture-change korrigierte analytische Gradienten des elektrischen Feldes in Molekülen untersucht. Das Konvergenzverhalten der Feldgradienten wird in der Nähe des Basissatzlimits untersucht und Bedingungen werden ermittelt, die picture-change korrigierte Ergebnisse für praktische Anwendungen gewährleisten. Numerische Daten werden präsentiert, die belegen, dass die DKH-Transformation von solchen molekularen Eigenschaften rasch gegen die von vierkomponentigen Verfahren gelieferten Referenzwerte konvergiert. Solche picture-change korrigierten Gradienten des elektrischen Feldes werden für eine Bestimmung des Kernquadrupolmoments von ^{119}Sn und der Quadrupolaufspaltung in Mössbauerspektren einer Reihe von Zinnverbindungen verwendet.

Ferner wird die Elektronendichteverteilung, die eine charakteristische Kenngröße eines Atoms oder Moleküls darstellt und detaillierte Einblicke in die Elek-

tronenstruktur von Atomen und Moleküle bietet, in der vorliegenden Arbeit untersucht. Verschiedene relativistische Hamiltonoperatoren werden verwendet um die Elektronendichteverteilung zu bestimmen, die in Form einer topologischen Analyse untersucht wird. Ausserdem wird die Elektronendichte an der Position eines Atomkerns (die sogenannte Kontaktdichte) untersucht, die von besonderem Interesse für die Mössbauerspektroskopie ist, da die chemische Isomerieverschiebung in Mössbauerspektren von der Kontaktdichte abhängt. Eine picture-change-korrigierte Methode zur Berechnung von Kontaktdichten wird vorgestellt und die Relevanz der Ergebnisse im Hinblick auf die Berechnung der Isomerieverschiebung in Mössbauerspektren analysiert.

Ferner wird die Modellierung von abstandsabhängigen Spin–Bahn-Kopplungseffekten in Edelgasdimerkationen, die für die Erstellung von Potentialkurven aus experimentellen Daten von Bedeutung ist, behandelt. In diesem Zusammenhang wird die Genauigkeit von mehreren auf Konfigurationswechselwirkungsverfahren beruhenden Wellenfunktionen mit einer darauffolgenden störungstheoretischen Berechnung der Spin–Bahn-Kopplung im Hinblick auf eine quantitative Bestimmung von Spin–Bahn-Kopplungseffekten in Abhängigkeit des Kern–Kern-Abstandes untersucht.

II. Abstract

A quantum theory based on Einstein's theory of relativity is required to predict many phenomena in heavy element chemistry or spectroscopy that cannot be recovered within a non-relativistic formalism based on the Schrödinger equation. Since the 1970s relativistic quantum chemistry has gained increased attention and a large variety of relativistic all-electron quantum chemical methods has become available, ranging from highly accurate, but computationally expensive four-component approaches to elimination and transformation techniques. Among the latter the scalar-relativistic variant of the Douglas–Kroll–Hess (DKH) unitary transformation theory has gained increasing attention during the past few years leading to a rapid development of higher-order and even infinite-order Hamiltonians.

This thesis describes the development and validation of relativistic quantum chemical methods for the prediction of molecular properties and spectroscopic quantities derived from them. In this regard the focus will be on the calculation of electric-field-like properties within a DKH unitary transformation formalism and related spectroscopic parameters. As far as the calculation of molecular properties from DKH-transformed wave functions is concerned specific precautions have to be taken in order to correct for the so-called picture-change effect, which leads to inaccurate results when calculating the desired property from non-DKH-transformed (i.e. non-relativistic) property integrals. With regard to an application in Mössbauer spectroscopy the calculation of analytic picture-change-corrected electric field gradients in a DKH framework is investigated. The convergence behavior of the DKH property expansion is discussed close to the basis set limit and conditions ensuring picture-change-corrected results are determined. Numerical results are presented, which show that in the case of electric field gradients the DKH property expansion converges rapidly towards the reference values provided by four-component methods. Such picture-change-corrected electric field gradients are then used to estimate the nuclear quadrupole moment of ^{119}Sn and the quadrupole splitting parameter in a variety of tin compounds.

Moreover, the electron density distribution as a characteristic quantity of a specific atom or molecule, which provides insight into the electronic structure of atoms and molecules, is investigated in this thesis. Different approximate relativistic Hamiltonians are employed for the calculation of the total electron density distribution, which is discussed in terms of a topological analysis. The electron density at a specific nucleus (the contact density) is a quantity which

is of special interest to Mössbauer spectroscopy, since the chemical isomer shift, which is a characteristic parameter in compounds containing Mössbauer active isotopes, depends on the electron density at the position of the Mössbauer nucleus. A picture-change-corrected approach to the calculation of contact densities is presented in this thesis and the relevance of the results with respect to the calculation of the isomer shift is discussed.

Furthermore, the modeling of distance-dependent spin-orbit coupling effects in rare gas dimer cations, which are important for the construction of potential energy curves from experimental data, is presented. Several configuration-interaction-type wave functions with a subsequent perturbative treatment of spin-orbit coupling are investigated in order to quantify the dependence of spin-orbit coupling effects on the internuclear distance.