Relativistische Bindungseffekte in unterschiedlichen Darstellungen

J. Autschbach und W.H.E. Schwarz
Theoretische Chemie, Universität, D-57068 Siegen, Email jochen@haohan.chemie.uni-siegen.de

Neben theoretisch wohlbegründeten Rechenverfahren ist ein „anschauliches Verständnis" relativistischer Effekte erforderlich, um Eigenschaftstrends schweratomiger Systeme chemisch-intuitiv zu erfassen. Die Veränderungen niedrigster Ordnung (Δ) von Bindungs-Energien (***E***), -Längen (***R***), -Kräften (***F***) etc. durch die Relativistik (***r***), z.B.

$$\Delta F = -(\partial^2 E/\partial R \partial r) \;\; ; \;\; \Delta R = -(\partial^2 E/\partial R \partial r) \,/\, (\partial^2 E/\partial R^2) \;\; ,$$

können auf vielfältige, paradoxe Weisen berechnet und „erklärt" werden: im 4-komponentigen *Dirac-* oder 2-komponentigen *Pauli-Bild*; im *All-Elektronen* oder *Frozen-Core-Bild*; *vor oder nach partiellen Integrationen*; *vor oder nach Operatorüberwälzungen*. Jeweils erhält man Energie- bzw. Dichte/Kraft-Beiträge aus unterschiedlichen Raumbereichen (Kernnähe, Atomrümpfe, Valenzschalen, Überlappbereiche) bzw. atomare (promolekulare) und Deformations- (Differenzdichte-) Beiträge, die zum Teil notwendigerweise scheinbar widersprüchliche Interpretationen der untersuchten Effekte zulassen.

Wir haben zusätzlich zur schon vorhandenen ZORA auch DPT für relativistische Energie- und Dichteänderungen in das Amsterdamer Dichtefunktionalprogramm ADF implementiert. Auf der Basis von störungstheoretischen relativistischen Energie-, Kraft- und Elektronendichteänderungen $O(c^{-2})$ konnten unterschiedliche paradoxe Bilder relativistischer Bindungseffekte für verschiedene Bindungstypen untersucht sowie die Vorzüge und Nachteile der verschiedenen Darstellungen herausgearbeitet werden. Zur qualitativen Voraussage der Effekte ist ein „chemisches", auf Valenzelektronen-Dichteänderungen basierendes Bild vorzuziehen.