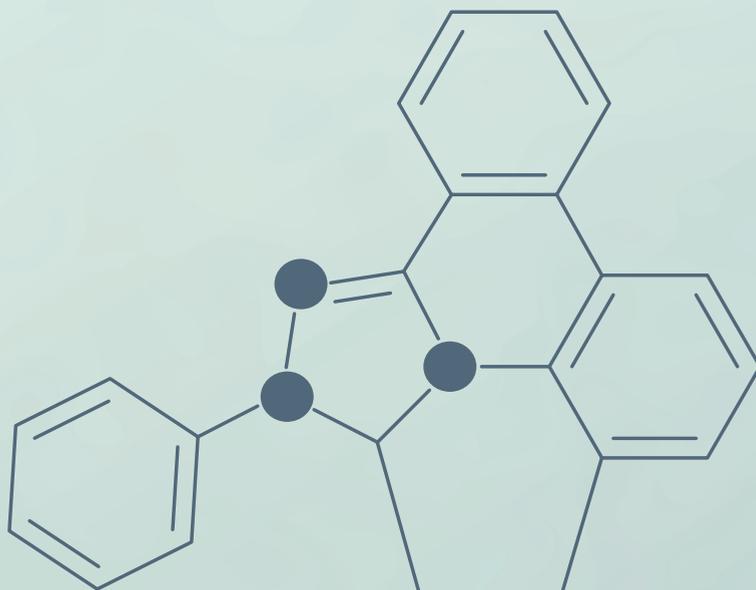


THEORIE, IMPLEMENTIERUNG UND ANWENDUNG



MICHAEL KÜHN

ZWEIKOMPONENTIGE
METHODEN IM RAHMEN
DER ZEITABHÄNGIGEN
DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Michael Kühn

Zweikomponentige Methoden im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie

Theorie, Implementierung und Anwendung

Zweikomponentige Methoden im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie

Theorie, Implementierung und Anwendung

von

Michael Kühn

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2015

Tag der mündlichen Prüfung: 17. April 2015

Dekan: Prof. Dr. P. Roesky

Referenten: PD Dr. F. Weigend, Prof. Dr. W. Klopper

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover – is licensed under the
Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2015

ISBN 978-3-7315-0428-3

DOI 10.5445/KSP/1000048734

für meine Mutter

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Dirac-Theorie und Reduktion auf zwei Komponenten	5
2.1.1. Mehrelektronensysteme	9
2.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	14
2.2.1. Zeitabhängige Einelektronendichtematrix	15
2.2.2. Zeitabhängige Kohn-Sham-Gleichungen	18
2.2.3. Eigenwertproblem für Anregungsenergien	22
2.2.4. Einschränkungen und Näherungen	26
2.2.4.1. Ziegler-Näherung	28
2.2.4.2. Tamm-Dancoff-Näherung	32
2.2.5. Übergangsmomente und Responsefunktion	33
2.2.6. Experimentell zugängliche Größen und Analysewerkzeuge	35
2.2.6.1. Oszillatorstärken und Lebensdauern	35
2.2.6.2. Differenzdichten	36
2.3. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung	38
2.3.1. Darstellung der Grundzustandskorrelationsenergie	39
2.3.2. Verknüpfung mit der zeitabhängigen Hartree-Methode	41
2.4. Zweikomponentige GW-Methode	44
2.4.1. Hedin-Gleichungen und G_0W_0 -Näherung	46
2.4.2. Einelektronenenergien aus den Quasiteilchengleichungen	49
3. Implementierung	53
3.1. Vorbereitungen	53
3.1.1. Entwicklung in einer finiten Basis	53
3.1.2. RI-Näherung	56
3.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	58
3.2.1. Ziegler-Näherung	60
3.2.2. Tamm-Dancoff-Näherung und Hartree-Fock-Austausch	67

3.2.3. Visualisierung von Differenzdichten	69
3.3. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung	70
3.4. Zweikomponentige GW-Methode	73
4. Genauigkeit und Effizienz	77
4.1. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	77
4.1.1. Hybridfunktionale: Einfluss des Hartree-Fock-Austauschs	87
4.2. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung	95
4.3. Zweikomponentige GW-Methode	102
5. Anwendungen	113
5.1. Cluster schwerer Elemente	113
5.1.1. Elektronische Spektren von Goldclustern	114
5.1.1.1. Au ₂₀	114
5.1.1.2. Au ₂₅ (SR) ₁₈ ⁻	117
5.1.2. Relative Energien dreier Isomere von Pb ₆	123
5.2. Phosphoreszenz in Molekülen für organische Leuchtdioden	127
5.2.1. Einleitung	127
5.2.2. Untersuchung von Ir(ppy) ₃	135
5.2.2.1. Strukturparameter	136
5.2.2.2. Phosphoreszenzenergie und Lebensdauern angeregter Zustände	138
5.2.3. Untersuchungen an einem Testsatz	151
5.2.3.1. Strukturparameter	151
5.2.3.2. Lebensdauern angeregter Zustände	152
5.2.4. Einfaches Modell zur Erklärung und Abschätzung	158
5.2.5. Zusammenfassung	163
6. Zusammenfassung	167
A. Vierkomponentige Random-Phase-Näherung	171
B. Tabellen und Abbildungen	175
C. Abdruckgenehmigungen	193
D. Abkürzungsverzeichnis	195
Literaturverzeichnis	197

1. Einleitung und Zielsetzung

Elektronisch angeregte Zustände spielen eine zentrale Rolle in Spektroskopie und Photochemie. Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (*time-dependent density functional theory*, TDDFT),^[1,2] welche sich durch eine gute Balance aus Genauigkeit und Effizienz auszeichnet, stellte schon bald nach ihrer Einführung in die Quantenchemie im Jahre 1996 eine Standardmethode zur Untersuchung dieser Zustände dar. Insbesondere ihre effiziente Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE^[2-4] lieferte in zahlreichen Fällen maßgebliche Beiträge zu einem tiefergehenden Verständnis experimenteller spektroskopischer Daten von großen Molekülen. Darüber hinaus ist die TDDFT nutzbar als Grundlage für eine systematische Beschreibung der Elektronenkorrelation. Diese lässt sich durch die Gesamtheit aller elektronischen Anregungen eines Systems näherungsweise darstellen. Auf Basis dieses Zusammenhangs hielten vor Kurzem zwei aus der Vielteilchenphysik bekannte Verfahren Einzug in die Quantenchemie: Die Random-Phase-Näherung (*random phase approximation*, RPA)^[5-8] und die Methode der Green-Funktion (G) mit dynamisch abgeschirmter Wechselwirkung (W) – die sogenannte GW-Methode.^[9-11] Die entsprechenden Implementierungen in das Programmpaket TURBOMOLE waren dabei wegweisend. Während im Rahmen der RPA der Beitrag der Elektronenkorrelation zur elektronischen Grundzustandsenergie zugänglich ist, beschreibt die GW-Methode den Einfluss der Elektronenkorrelation auf die Einelektronenenergien („Orbitalenergien“). In ersten Anwendungen zeigten diese beiden Methoden bereits vielversprechende Ergebnisse für diverse mit der Gesamtenergie des elektronischen Grundzustands verknüpfte Eigenschaften (RPA) sowie für Bindungsenergien von Rumpfelektronen, die im Rahmen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) zugänglich sind (GW-Methode).

Nahezu alle quantenchemischen Methoden wurden zunächst ausschließlich auf Basis der nichtrelativistischen Quantenmechanik formuliert. Jedoch lässt sich insbesondere bei Verbindungen schwerer Elemente der Einfluss der speziellen Relativitätstheorie^[12] im Allgemeinen nicht mehr vernachlässigen, sodass es prinzipiell einer Ausarbeitung und Implementierung auf Grundlage der relativistischen Dirac-

1. Einleitung und Zielsetzung

Theorie bedarf.^[13] Die im Experiment nicht zugänglichen Unterschiede im Vergleich zur nichtrelativistischen Beschreibung werden als relativistische Effekte bezeichnet. Diese lassen sich im Wesentlichen unterteilen in die sogenannten skalarrelativistischen Effekte, die zu einer Verschiebung der nichtrelativistischen Energieniveaus führen, und die Spin-Bahn-Kopplung, die hauptsächlich eine zumindest teilweise Aufspaltung der entarteten, nichtrelativistischen Energieniveaus bewirkt. Ein Großteil der quantenchemischen Implementierungen beschränkt sich auf die routinemäßige Berücksichtigung von skalarrelativistischen Effekten, da – wie im Rahmen der nichtrelativistischen Formulierung – von reellen einkomponentigen Orbitalen ausgegangen werden kann und somit keine Veränderungen an der Programmstruktur erforderlich sind. Zur Berechnung der skalarrelativistischen Beiträge im Rahmen einer quantenchemischen Methode haben sich beispielsweise effektive Rumpfpotentiale (*effective core potentials*, ECPs)^[14] oder die Theorie der exakten Entkopplung (*exact two-component decoupling*, X2C)^[15–17] bewährt. Auf diese Weise sind u. a. die bekanntesten skalarrelativistischen Effekte wie die gelbe Farbe des Goldes^[18] oder der flüssige Aggregatzustand von Quecksilber bei Raumtemperatur^[19] im Rahmen der Theorie zugänglich. Geht man über eine skalarrelativistische Behandlung hinaus und bezieht die Spin-Bahn-Kopplung mit ein, so bedarf es einer grundlegenden Erweiterung der bestehenden nicht- bzw. skalarrelativistischen Implementierungen. Ursächlich hierfür ist, dass bereits bei der effizientesten Formulierung einer Theorie, welche die Spin-Bahn-Kopplung auf selbstkonsistente Weise berücksichtigt, von komplexen zweikomponentigen Spinoren an Stelle von reellen einkomponentigen Orbitalen ausgegangen werden muss. Diese Zunahme der Komplexität ist mit einem deutlichen Anstieg des Rechenaufwands verbunden, wodurch zunächst nur verhältnismäßig kleine Verbindungen behandelt werden konnten. In den letzten Jahren wurden schrittweise effiziente zweikomponentige Varianten des Hartree-Fock-Verfahrens (HF), der statischen Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*, DFT)^[20,21] sowie der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)^[22] zur Behandlung des elektronischen Grundzustands in Kombination mit den zweikomponentigen Ausarbeitungen des ECP- und X2C-Ansatzes^[23] in das Programmpaket TURBOMOLE implementiert. Somit gelang beispielsweise eine umfassende Studie der Konkurrenz zwischen Jahn-Teller-Verzerrung und Spin-Bahn-Kopplung bei großen Clustern schwerer Metalle^[20,21] sowie die Untersuchung der im Rahmen der XPS beobachteten Spin-Bahn-Aufspaltungen einiger Systeme.^[24]

Mehr noch als für den elektronischen Grundzustand gibt es für angeregte Zustände Fragestellungen, die eine Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung nötig

machen. Insbesondere gilt dies bei der Untersuchung der Phosphoreszenz der metallorganischen Komplexe in der Emitterschicht von organischen Leuchtdioden (*organic light-emitting diodes*, OLEDs), denen seit einigen Jahren große Aufmerksamkeit in akademischer und industrieller Forschung geschenkt wird.^[25–29] Unter Phosphoreszenz versteht man den in der nicht- bzw. skalarrelativistischen Theorie „spinverbotenen“ elektronischen Übergang von dem niedrigsten angeregten Triplettzustand in den Singulettgrundzustand. Dieser kann bei ausreichend starker Spin-Bahn-Kopplung dennoch beobachtet werden. Ausschlaggebend für die Eignung eines metallorganischen Komplexes hinsichtlich eines Einsatzes in OLEDs ist u. a. eine möglichst kurze strahlende Lebensdauer des niedrigsten angeregten Triplettzustands. Aus ökonomischer Sicht ist eine quantenchemische Beschreibung dieser Lebensdauer wünschenswert, da so unter Umständen auf kostengünstige Art und Weise eine Vorauswahl an potentiell geeigneten Verbindungen getroffen werden kann.^[29] Aufgrund der Größe der zu untersuchenden Moleküle bietet sich die TDDFT an. Jedoch stößt deren skalarrelativistische Variante aufgrund der Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung hier an ihre Grenzen: Die berechnete Lebensdauer des angeregten Triplettzustands ist in allen Fällen unendlich. Darüber hinaus existiert eine Vielzahl weiterer Fragestellungen, die eine effiziente zweikomponentige Implementierung der TDDFT zur Untersuchung des Einflusses der Spin-Bahn-Kopplung auf die elektronischen Übergänge großer Verbindungen erstrebenswert macht. Bereits im Jahre 2005 führten Wang *et al.*^[30] zeitgleich mit Peng *et al.*^[31] eine solche zweikomponentige Variante der TDDFT in die Quantenchemie ein. Jedoch wurden mit den bisherigen Implementierungen lediglich verhältnismäßig kleine Systeme untersucht; systematische Studien an OLEDs, in deren Rahmen eine Vielzahl einzelner Rechnungen durchgeführt werden muss, sind nur in äußerst eingeschränktem Maße und unter großem Ressourcenbedarf möglich.^[32–39] Darüber hinaus wurden störungstheoretische Ansätze zur Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen der TDDFT formuliert,^[40,41] mit denen zwar prinzipiell Berechnungen an größeren Verbindungen möglich sind, deren Verwendung jedoch bei einem zu starken Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung – wie beispielsweise bei Verbindungen schwerer Metalle – nicht mehr adäquat ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, eine effiziente zweikomponentige Variante der TDDFT zu entwickeln und in das Programmpaket TURBOMOLE zu implementieren, mit welcher der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die elektronischen Übergänge großer Verbindungen routinemäßig berücksichtigt werden kann. Im Anschluss daran sollten erstmals die zweikomponentigen Erweiterungen der

1. Einleitung und Zielsetzung

RPA und der GW-Methode auf Grundlage der nicht- bzw. skalarrelativistischen Zusammenhänge theoretisch ausgearbeitet und ebenfalls implementiert werden. Im Weiteren sollten alle neuen Implementierungen über die Berechnung von Systemen sehr verschiedener Größe hinsichtlich ihrer Genauigkeit und Effizienz beurteilt werden. Anschließend sollte die zweikomponentige TDDFT zur systematischen und detaillierten Studie an einigen metallorganischen Komplexen, deren Verwendung in OLEDs denkbar ist, eingesetzt werden. Zusätzlich sollte der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf bestimmte Eigenschaften von Clustern schwerer Metalle untersucht werden.

Der Aufbau der Arbeit ist wie folgt. In Kapitel 2 wird auf die theoretischen Grundlagen eingegangen. Dazu wird ausgehend von der Dirac-Theorie die Herleitung der zweikomponentigen TDDFT skizziert. Anschließend werden die zweikomponentigen Varianten der RPA sowie der GW-Methode eingeführt. Kapitel 3 enthält eine umfassende Darstellung der Implementierung dieser drei Verfahren in das Programmpaket TURBOMOLE. Kapitel 4 befasst sich mit der Untersuchung der Genauigkeit und Effizienz der vorgestellten zweikomponentigen Methoden. Zur Bewertung der Genauigkeit werden die Ergebnisse kleiner Systeme mit experimentellen Daten und – sofern verfügbar – den Resultaten anderer zweikomponentiger TDDFT-Implementierungen verglichen. Die Demonstration der Effizienz erfolgt über die Diskussion der Rechenzeiten der größten bisher mit zweikomponentigen Verfahren dieser Art berechneten Verbindungen. In Kapitel 5 werden chemische Anwendungen der implementierten Methoden beschrieben. Der erste Teil befasst sich mit der Untersuchung von Clustern schwerer Metalle. Hierbei ist insbesondere der ligandengeschützte Goldcluster $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ – R bezeichnet einen organischen Rest – von Interesse, dessen optisches Absorptionsspektrum bei niedrigen Energien ein bisher nicht verstandenes Doppelmaximum aufweist.^[42,43] Im zweiten Teil wird die implementierte zweikomponentige TDDFT zur systematischen und umfangreichen Studie an einem Testsatz von acht iridiumhaltigen metallorganischen Komplexen, deren Verwendung in OLEDs denkbar ist, eingesetzt. Eine Zusammenfassung in Kapitel 6 rundet die Arbeit schließlich ab.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die theoretischen Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit implementierten und angewandten zweikomponentigen Methoden eingegangen. Dazu wird in Abschnitt 2.1 zunächst die vierkomponentige Dirac-Theorie vorgestellt und ihre Reduktion auf zwei Komponenten sowie die damit verbundenen, in der Quantenchemie gebräuchlichen Ansätze zur Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erläutert. Im zentralen Teil des Kapitels, Abschnitt 2.2, wird anschließend die Herleitung einer zweikomponentigen Variante der TDDFT skizziert, welche die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung bei elektronischen Anregungen großer Systeme erlaubt. In den letzten beiden Abschnitten werden erstmals die zweikomponentigen Varianten zweier eng mit der TDDFT verwandten Korrelationsmethoden vorgestellt: In Abschnitt 2.3 wird die zweikomponentige RPA zur Berechnung der Korrelationsenergie des elektronischen Grundzustands beschrieben; Abschnitt 2.4 geht auf die zweikomponentige GW-Methode ein, welche den Einfluss der Elektronenkorrelation auf die Einelektronenenergien beschreibt.

2.1. Dirac-Theorie und Reduktion auf zwei Komponenten

Ausgangspunkt für die relativistische Behandlung eines Fermions mit Spin $1/2$, z. B. eines Elektrons, im Rahmen der Quantenmechanik ist die Dirac-Theorie.^[13] Im Gegensatz zur nichtrelativistischen Schrödinger-Theorie erfüllt diese von Dirac im Jahre 1928 formulierte Theorie neben den Postulaten der Quantenmechanik auch die Prinzipien der speziellen Relativitätstheorie.^[12] Letztere fordern die Invarianz der Theorie unter Lorentz-Transformationen, d. h. die Unabhängigkeit der physikalischen Gesetze von dem betrachteten Inertialsystem sowie die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit in allen Inertialsystemen. Charakteristisch für die Form der resultierenden Dirac-Gleichung ist das Auftreten von Raum und Zeit, die in der sogenannten Raumzeit zusammengefasst werden, in derselben Ordnung. Die Dirac-Theorie erlaubt die Beschreibung von relativistischen Quanteneffekten, wie

2. Theoretische Grundlagen

beispielsweise des innerhalb der nichtrelativistischen Schrödinger-Theorie nur phänomenologisch zugänglichen Spins.

Für ein Elektron in einem sphärisch symmetrischen Potential lautet die Dirac-Gleichung:

$$[\hat{\mathbf{d}} + \hat{v} \mathbf{1}_{4 \times 4}] |\Psi(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle. \quad (2.1)$$

Der Dirac-Operator der kinetischen Energie ist in atomaren Einheiten ($\hbar = e = m_e = 1$) durch

$$\hat{\mathbf{d}} = c \vec{\alpha} \hat{p} + c^2 [\boldsymbol{\beta} - \mathbf{1}_{4 \times 4}] \quad (2.2)$$

gegeben. Dabei wurde abweichend von der üblichen Darstellung zur besseren Vergleichbarkeit mit der nichtrelativistischen Theorie das gesamte Eigenwertspektrum des Operators um das Negative der Ruheenergie des Elektrons, d. h. um $-c^2$, verschoben. Die spurfreien (4×4) -Matrizen $\vec{\alpha}$ und $\boldsymbol{\beta}$ sind in der Standarddarstellung definiert als

$$\alpha_{x,y,z} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{x,y,z} \\ \sigma_{x,y,z} & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

mit den (2×2) -Pauli-Matrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

sowie der (2×2) -Einheitsmatrix $\mathbf{1}$. \hat{p} beschreibt den kinetischen Impulsoperator, der bei Abwesenheit magnetischer Wechselwirkungen des Elektrons mit externen Feldern an Stelle des kanonischen Impulsoperators verwendet werden kann. Das rein durch die elektrostatische Wechselwirkung entstehende skalare Coulomb-Potential ist für das Beispiel eines punktförmigen Atomkerns mit der Ladung Z , der sich am Ort \vec{R} befindet, in der Ortsdarstellung gegeben als:

$$\hat{v} = \hat{v}^{\text{Ke}}(|\vec{r} - \vec{R}|) = -\frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}|}. \quad (2.5)$$

Aufgrund der vierdimensionalen Struktur der Matrizen $\vec{\alpha}$ und $\boldsymbol{\beta}$ stellt die Dirac-Gleichung ein gekoppeltes System von vier linearen, partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung dar. Die Lösung $|\Psi(t)\rangle$ wird daher durch eine vierkomponentige, komplexe Wellenfunktion beschrieben, welche in der Ortsdarstellung die Form

$$\Psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{r}, t) \\ \Psi_2(\vec{r}, t) \\ \Psi_3(\vec{r}, t) \\ \Psi_4(\vec{r}, t) \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

2.1. Dirac-Theorie und Reduktion auf zwei Komponenten

besitzt und als vierkomponentiger Spinor bezeichnet wird. Aufgrund der vierkomponentigen Struktur der Dirac-Gleichung wird für ein Elektron in einem sphärisch symmetrischen Potential, wie beispielsweise das Elektron im Wasserstoffatom, die durch die Spin-Bahn-Kopplung bedingte Feinstrukturaufspaltung korrekt reproduziert. Das Eigenwertspektrum des Dirac-Operators der kinetischen Energie, $\hat{\mathbf{d}}$, umfasst einen positiven (> 0) und einen negativen ($< -2c^2$) Energiebereich. Die Zustände, die sich innerhalb des ersteren Bereichs befinden, werden dem Elektron zugeordnet, die innerhalb des letzteren dessen Antiteilchen, dem Positron.

Da in der Quantenchemie im Wesentlichen gebundene elektronische Zustände sowie Übergänge der Elektronen zwischen verschiedenen Energieniveaus in einem Energiebereich betrachtet werden, der deutlich unter der Paarerzeugungsenergie von $2c^2$ eines Elektron-Positron-Paares liegt, ist es aus Gründen der Rechenzeit wünschenswert, das Problem auf eine rein elektronische, quasirelativistische Theorie zu reduzieren. In dem für die Quantenchemie relevanten Energiebereich sind die oberen beiden Elemente des Spinors in Gleichung (2.6) etwa um den Faktor der Lichtgeschwindigkeit c größer als die unteren beiden Elemente. Daher lässt sich der vierkomponentige Spinor formal in zwei zweikomponentige Spinoren aufteilen, die große (*large*, L) und die kleine (*small*, S) Komponente:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \Phi^L(\vec{r}, t) \\ \Phi^S(\vec{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Zur Entkopplung der beiden Komponenten nach Foldy und Wouthuysen^[44] wird zunächst der zeitabhängige Anteil abgetrennt, wodurch sich die stationäre Variante von Gleichung (2.1) mit den Energieeigenwerten E_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) ergibt. Die Abtrennung der Zeitabhängigkeit ist dabei trivial für den Fall, dass lediglich statische Potentiale betrachtet werden. Verwendet man nun die Darstellung der kleinen Komponente in Abhängigkeit von der großen

$$\Phi_n^S(\vec{r}) = \left(\frac{1}{1 + \frac{E_n - \hat{v}^{\text{Ke}}(r)}{2c^2}} \right) \frac{\vec{\sigma} \hat{p}}{2c} \Phi_n^L(\vec{r}), \quad (2.8)$$

so resultiert formal eine zweikomponentige, rein elektronische Gleichung:

$$\left[\frac{1}{2} \vec{\sigma} \hat{p} \left(\frac{1}{1 + \frac{E_n - \hat{v}^{\text{Ke}}(r)}{2c^2}} \right) \vec{\sigma} \hat{p} + \hat{v}^{\text{Ke}}(r) \right] \Phi_n^L(\vec{r}) = E_n \Phi_n^L(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Dem Auftreten von $E_n - \hat{v}^{\text{Ke}}$ im Nenner wird durch Entwicklung des Ausdrucks in runden Klammern Abhilfe geschaffen. Ist $E_n - \hat{v}^{\text{Ke}}$ klein im Vergleich zur Paarerzeugungsenergie $2c^2$, so ist es meist ausreichend, nur die relativistischen Korrekturen

2. Theoretische Grundlagen

in der führenden Ordnung, d. h. $\mathcal{O}(1/c^2)$, zu berücksichtigen. Man erhält nach Renormierung das zweikomponentige, rein elektronische Eigenwertproblem

$$\left[\hat{t}\mathbf{1} + \hat{v}^{\text{Ke}}(r)\mathbf{1} + \hat{h}^{\text{SR}}\mathbf{1} + \vec{\sigma}\hat{h}^{\text{SO}} \right] \Phi_n(\vec{r}) = E_n\Phi_n(\vec{r}), \quad (2.10)$$

wobei der Index L weggelassen wurde. Dabei sind die ersten beiden Terme bekannt aus dem Hamilton-Operator der nichtrelativistischen Schrödinger-Theorie und daher diagonal im Spinraum. Der erste Term stellt den Operator der kinetischen Energie

$$\hat{t} = \frac{\hat{p}^2}{2} \quad (2.11)$$

dar, der zweite das Kern-Elektron-Potential aus Gleichung (2.5). Die relativistischen Korrekturen lassen sich in einen skalarrelativistischen (SR) Beitrag und einen Spin-Bahn-Beitrag (*spin-orbit*, SO) unterteilen. Der skalarrelativistische Beitrag

$$\hat{h}^{\text{SR}} = -\frac{\hat{p}^4}{8c^2} + \frac{\hat{\nabla}^2\hat{v}^{\text{Ke}}(r)}{8c^2} \quad (2.12)$$

enthält als ersten Term den Masse-Geschwindigkeits-Operator, der die Zunahme der Elektronenmasse bei steigender Geschwindigkeit ausdrückt, und als zweiten Term den Darwin-Beitrag, der eine „Zitterbewegung“ des Elektrons aufgrund der Interferenz von elektronischen und positronischen Zuständen beschreibt. Da beide Terme diagonal im Spinraum sind, führen sie lediglich zu Verschiebungen der einzelnen nichtrelativistischen Energieniveaus. Im Gegensatz dazu bedingt der Spin-Bahn-Operator

$$\vec{\sigma}\hat{h}^{\text{SO}} = \frac{1}{4c^2}\vec{\sigma}\left(\hat{\nabla}\hat{v}^{\text{Ke}}(r)\times\hat{p}\right) = \frac{Z}{2c^2|\vec{r}-\vec{R}|^3}\vec{\hat{s}}\cdot\vec{\hat{l}} \quad (2.13)$$

aufgrund seiner nichtdiagonalen Struktur eine – zumindest teilweise – Aufspaltung der entarteten nichtrelativistischen Energieniveaus, welche als sogenannte Feinstrukturaufspaltung beobachtbar ist. Der Spin-Bahn-Beitrag ist dabei explizit vom Operator des Spins, $\vec{\hat{s}} = \frac{1}{2}\vec{\sigma}$, sowie dem Bahndrehimpulsoperator, $\vec{\hat{l}} = (\vec{r} - \vec{R}) \times \hat{p}$, abhängig.

Die Behandlung der im Rahmen dieser Arbeit zentralen relativistischen Korrektur der Spin-Bahn-Kopplung erfordert eine komplexwertige zweikomponentige Spinorstruktur der Wellenfunktion

$$\Phi_{\vec{\sigma}}(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \phi_{\vec{\sigma}}^{\alpha}(\vec{r}, t) \\ \phi_{\vec{\sigma}}^{\beta}(\vec{r}, t) \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

2.1. Dirac-Theorie und Reduktion auf zwei Komponenten

wobei die Zeitabhängigkeit an dieser Stelle wieder eingeführt wurde. Da der zweikomponentige Spinor im Allgemeinen keine Eigenfunktion von \hat{s}_z ist, wird er durch ein verallgemeinertes Moment, beschrieben durch den Kramers-Index $\tilde{\sigma} \in \{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}\}$, gekennzeichnet.^[45] Vernachlässigt man den Spin-Bahn-Beitrag und betrachtet lediglich den skalarrelativistischen Term in Gleichung (2.10), so sind die zweikomponentigen Spinoren

$$\Phi_{\alpha}(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \phi_{\alpha}^{\alpha}(\vec{r}, t) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Phi_{\beta}(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_{\beta}^{\beta}(\vec{r}, t) \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Eigenfunktionen von \hat{s}_z mit Eigenwerten $+1/2$ und $-1/2$, wobei der Kramers-Index $\tilde{\sigma}$ in den Spin-Index σ übergeht, der gewöhnliche *spin-up* (α) und *spin-down* (β) Elektronen charakterisiert. In diesem Falle ist eine einkomponentige Beschreibung über ϕ_{α}^{α} und ϕ_{β}^{β} , die nach Abtrennung der zeitabhängigen Phase prinzipiell reell gewählt werden können, ausreichend. Dies gilt auch bei völliger Vernachlässigung von relativistischen Effekten, da im nichtrelativistischen Grenzfall, d. h. für $\frac{E_n - \tilde{\sigma} K_e}{2c^2} \rightarrow 0$, Gleichung (2.9) in die bekannte Schrödinger-Gleichung übergeht.

2.1.1. Mehrelektronensysteme

Eine Verallgemeinerung der Dirac-Theorie auf die für die Quantenchemie relevanten Mehrelektronensysteme bedarf zusätzlich der Behandlung der interelektronischen Wechselwirkung. Diese wird meistens durch die rein elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung im entsprechenden Hamilton-Operator berücksichtigt, wodurch sich die Dirac-Coulomb-Theorie ergibt. Zur Steigerung der Genauigkeit wird oftmals ein zusätzlicher Beitrag, die Breit-Wechselwirkung,^[46] miteinbezogen. Dieser strukturell wesentlich kompliziertere Term repräsentiert alle möglichen interelektronischen Wechselwirkungen bis $\mathcal{O}(1/c^2)$ im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED).^[47,48] Letztere stellt eine Quantenfeldtheorie dar, welche die relativistische Quantenmechanik nach Dirac mit einem relativistischen, quantisierten Strahlungsfeld vereinigt. In dem für die Quantenchemie weniger relevanten Energiebereich in der Größenordnung der Ruheenergie eines Teilchens ist eine Beschreibung basierend auf der QED unabdingbar, da aufgrund möglicher Paar erzeugungs- und Paarvernichtungsprozesse – d. h. beispielsweise die Erzeugung eines Elektron-Positron-Paars aus einem Photon – Materie und Strahlungsfeld gleichberechtigt behandelt werden müssen. Beschränkt man sich im Rahmen der Dirac-Coulomb- bzw. der Dirac-Coulomb-Breit-Theorie auf den Unterraum der elektronischen Zustände, was der sogenannten *no-pair* Näherung^[49,50] entspricht, so lassen sich variationell

2. Theoretische Grundlagen

stabile, vierkomponentige Varianten der aus der nichtrelativistischen Quantenchemie bekannten Methoden formulieren.

Für ein System von N Elektronen und K Kernen lautet die vierkomponentige Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung

$$\left[\hat{\mathbf{D}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{Ke}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{C}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{B}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{KK}} \right] |\Theta_{4c}(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Theta_{4c}(t)\rangle, \quad (2.16)$$

wobei $|\Theta_{4c}(t)\rangle$ die zeitabhängige vierkomponentige (*four-component*, 4c) Lösung darstellt.^a Im Folgenden wird immer von der Born-Oppenheimer-Näherung^[51] ausgegangen, nach der die Koordinaten der Atomkerne lediglich als Parameter auftreten. Die ersten beiden Terme

$$\hat{\mathbf{D}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{1}_{1,4 \times 4} \otimes \mathbf{1}_{2,4 \times 4} \otimes \dots \otimes \hat{\mathbf{d}}_i \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_{N,4 \times 4} \quad (2.17)$$

und

$$\hat{\mathbf{V}}^{\text{Ke}} = \sum_{i=1}^N \hat{v}^{\text{Ke}}(\vec{r}_i) [\mathbf{1}_{1,4 \times 4} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_{N,4 \times 4}] \quad (2.18)$$

mit

$$\hat{v}^{\text{Ke}}(\vec{r}_i) = - \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.19)$$

beschreiben die Verallgemeinerungen des Dirac-Operators der kinetischen Energie aus Gleichung (2.2) bzw. des Kern-Elektron-Potentials aus Gleichung (2.5) auf Mehrteilchensysteme. Neben diesen Beiträgen, die als Summe von Eielektronenoperatoren dargestellt werden, beschreiben der Coulomb- ($\hat{\mathbf{V}}^{\text{C}}$) sowie der Breit-Beitrag ($\hat{\mathbf{V}}^{\text{B}}$) Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und werden daher mittels einer Summe von Zweielektronenoperatoren beschrieben. Der Coulomb-Term

$$\hat{\mathbf{V}}^{\text{C}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} [\mathbf{1}_{1,4 \times 4} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_{N,4 \times 4}] \quad (2.20)$$

drückt die instantane, rein elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen aus und ist daher diagonal im Spinraum jedes einzelnen Elektrons. Der Breit-Beitrag

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{V}}^{\text{B}} = & - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left(\frac{1}{2|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} [\mathbf{1}_{1,4 \times 4} \otimes \dots \otimes \vec{\alpha}_i \otimes \dots \otimes \vec{\alpha}_j \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_{N,4 \times 4}] \right. \\ & \left. + \frac{1}{2|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} [\mathbf{1}_{1,4 \times 4} \otimes \dots \otimes \vec{\alpha}_i \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \otimes \dots \otimes \vec{\alpha}_j \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_{N,4 \times 4}] \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

^a Streng genommen handelt es sich hierbei um eine 4^N -komponentige Größe.

2.1. Dirac-Theorie und Reduktion auf zwei Komponenten

ist dagegen innerhalb jedes Summanden im Spinraum zweier unterschiedlicher Elektronen nichtdiagonal. Diese Struktur ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass der erste Term in Gleichung (2.21) einen magnetischen Beitrag zur interelektronischen Wechselwirkung beschreibt. Der zweite Ausdruck in Gleichung (2.21) stellt einen Eichterm dar. Der letzte Beitrag in Gleichung (2.16),

$$\hat{\mathbf{V}}^{\text{KK}} = \sum_{I=1}^K \sum_{J>I}^K \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} [\mathbf{1}_{1,4 \times 4} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_{N,4 \times 4}] , \quad (2.22)$$

repräsentiert die Kern-Kern-Abstoßung, die im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung – wie die Kern-Elektron-Anziehung aus Gleichung (2.18) – nur über die instantane, rein elektrostatische Wechselwirkung vermittelt wird. Da der Kern-Kern-Beitrag bei festgehaltener Kernanordnung die elektronische Gesamtenergie lediglich um einen konstanten Wert verschiebt, kann er in der nachfolgenden Diskussion vernachlässigt werden.

Zur Reduktion des vierkomponentigen Mehrelektronenproblems auf einen zweikomponentigen, quasirelativistischen, rein elektronischen Formalismus, mit dem sich variationell stabile Varianten der gängigen nichtrelativistischen quantenchemischen Methoden formulieren lassen, konnten sich verschiedene Verfahren etablieren. Diese sind u. a. effektive Rumpfpotential-Ansätze (*effective core potential*, ECP),^[14] die Theorie der exakten Entkopplung (*exact two-component decoupling*, X2C)^[15–17] und die reguläre Näherung nullter Ordnung (*zeroth order regular approximation*, ZORA).^[52–55] All diese Methoden basieren auf einer näherungsweise bzw. exakten Darstellung der vierkomponentigen Einelektronenterme, d. h. des Dirac-Operators sowie des Kern-Elektron-Potentials, im Rahmen einer zweikomponentigen Formulierung. Dabei ist die Struktur der resultierenden Terme im Spinraum für alle oben erwähnten Entkopplungsmethoden gleich und analog zu der in Gleichung (2.10) für das Einelektronenproblem gezeigten. In allen Fällen wird innerhalb des zweikomponentigen Formalismus die interelektronische Wechselwirkung lediglich durch den nichtrelativistischen Coulomb-Term beschrieben. Es ergibt sich daher im Allgemeinen die rein elektronische Gleichung

$$\underbrace{\left[\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{Ke}} + \hat{\mathbf{H}}^{\text{SR}} + \hat{\mathbf{H}}^{\text{SO}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{C}} \right]}_{=\hat{\mathbf{H}}} |\Theta_{2c}(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Theta_{2c}(t)\rangle \quad (2.23)$$

mit der zeitabhängigen zweikomponentigen (*two-component*, 2c) Lösung $|\Theta_{2c}(t)\rangle$. Dabei ist der erste Term

$$\hat{\mathbf{T}} = \sum_{i=1}^N \hat{t}_i [\mathbf{1}_1 \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_N] \quad (2.24)$$

2. Theoretische Grundlagen

die Verallgemeinerung des Operators der kinetischen Energie aus Gleichung (2.11) auf Mehrelektronensysteme. Das Kern-Elektron-Potential $\hat{\mathbf{V}}^{\text{Ke}}$ und der Coulomb-Term $\hat{\mathbf{V}}^{\text{C}}$ sind durch Gleichung (2.18) bzw. (2.20) gegeben, jedoch unter Verwendung von (2×2) - an Stelle von (4×4) -Einheitsmatrizen. Sowohl skalarrelativistische als auch Spin-Bahn-Effekte lassen sich über eine Summe von (effektiven) Einelektronenoperatoren beschreiben. Im Gegensatz zum skalarrelativistischen Beitrag

$$\hat{\mathbf{H}}^{\text{SR}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{\text{SR}}(\vec{r}_i) [\mathbf{1}_1 \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_N] , \quad (2.25)$$

der diagonal im Spinraum jedes einzelnen Elektrons ist, besitzt der Spin-Bahn-Term

$$\hat{\mathbf{H}}^{\text{SO}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{1}_1 \otimes \dots \otimes \vec{\sigma}_i \hat{h}^{\text{SO}}(\vec{r}_i) \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_N \quad (2.26)$$

eine nichtdiagonale Struktur. Unterschiede zwischen den einzelnen erwähnten Entkopplungsmethoden ergeben sich im Wesentlichen über die explizite Beschreibung des skalarrelativistischen Operators \hat{h}^{SR} und des Spin-Bahn-Operators \hat{h}^{SO} sowie die Zahl der explizit zu behandelnden Elektronen N . Eine schematische Übersicht der in den bisher beschriebenen vier- und zweikomponentigen Theorien auftretenden Terme befindet sich in Tabelle 2.1.

Im Falle des in dieser Arbeit überwiegend verwendeten ECP-Ansatzes erfolgt eine Modellierung der Rumpfelektronen schwerer Elemente über Pseudopotentiale (ECPs). Diese Pseudopotentiale sind von Parametern abhängig, die an vierkomponentige Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock-Ergebnisse unter Berücksichtigung der Breit-Wechselwirkung, siehe Gleichung (2.16), angepasst wurden. Daher

Tab. 2.1.: Schematische Darstellung der möglichen Reduktion der Ein- ($1e^-$) und Zweielektronenterme ($2e^-$) von einer vierkomponentigen (4c) auf eine zweikomponentige (2c) Theorie für Ein- und Mehrelektronensysteme (Ne^-). Im Einelektronenfall wird beispielhaft die Foldy-Wouthuysen-Transformation beschrieben, im Mehrelektronenfall der ECP-Ansatz. Die Struktur im Spinraum der resultierenden Terme ist unabhängig von der genauen Entkopplungsmethode (ECP, X2C, ZORA).

System	Term	4c		2c
$1e^-$	$1e^-$	$\hat{\mathbf{d}} + \hat{v}^{\text{Ke}} \mathbf{1}$	$\xrightarrow{\text{Foldy-W.}}$	$(\hat{t} + \hat{v}^{\text{Ke}} + \hat{h}^{\text{SR}}) \mathbf{1} + \vec{\sigma} \hat{h}^{\text{SO}}$
Ne^-	$1e^-$	$\sum^N [\hat{\mathbf{d}} + \hat{v}^{\text{Ke}} \mathbf{1}]$	$\xrightarrow{\text{ECP}}$	$\sum^{\text{NECP}} [(\hat{t} + \hat{v}^{\text{Ke}} + \hat{h}_{\text{ECP}}^{\text{SR}}) \mathbf{1} + \vec{\sigma} \hat{h}_{\text{ECP}}^{\text{SO}}]$
	$2e^-$	$\sum^N \hat{v}^{\text{C}} \mathbf{1} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{B}}$	$\xrightarrow{c \rightarrow \infty}$	$\sum^{\text{NECP}} \hat{v}^{\text{C}} \mathbf{1}$

2.1. Dirac-Theorie und Reduktion auf zwei Komponenten

beschreiben ECPs – auf unsystematische Weise – neben Austausch- und Korrelationsbeiträgen auch skalare und spinabhängige relativistische Ein- und Zweielektroneneffekte über die effektiven Einelektronenoperatoren \hat{h}^{SR} und \hat{h}^{SO} . Aufgrund der Modellierung der Rumpfelektronen über ein ECP müssen in quantenchemischen Berechnungen lediglich die nicht in dem Pseudopotential erfassten Valenzelektronen explizit beschrieben werden, was zu einer deutlichen Reduktion des Rechenaufwands führt. Dabei ist anzumerken, dass in diesem Zusammenhang alle auftretenden Kernladungen durch effektive Kernladungen ersetzt werden müssen. Im Programmpaket TURBOMOLE^[3] sind zweikomponentige Dirac-Hartree-Fock-ECPs (dhf-ECPs) in Kombination mit den entsprechend optimierten Basissätzen^[56] standardmäßig für alle Haupt- und Nebengruppenelemente von Rubidium bis Radon (Gruppe 1,^[57] Gruppe 2,^[58] 4d-Elemente,^[59] 5d-Elemente,^[60] Gruppe 11–12,^[61] Gruppe 13–15,^[62] Gruppe 16–18^[63]) verfügbar.

Daneben steht auch die X2C-Methode im Programmpaket TURBOMOLE zur Verfügung.^[23] Im Rahmen dieses Ansatzes wird die Matrixdarstellung der vierkomponentigen Einelektronenoperatoren (Dirac-Operator und Kern-Elektron-Potential) zu Beginn der Rechnung über einen einzigen – jedoch rechenintensiven – Transformationsschritt exakt auf zwei Komponenten entkoppelt. Dies bedeutet, dass die relativistischen Einelektronenbeiträge im Gegensatz zum ECP-Ansatz im Rahmen der verwendeten Basis nach der Entkopplung exakt beschrieben werden, während relativistische Zweielektronenbeiträge gänzlich unberücksichtigt bleiben. Die explizite Behandlung aller Elektronen bei Verwendung der X2C-Methode wirkt sich einerseits nachteilig auf den Rechenaufwand im Vergleich zum ECP-Ansatz aus, erlaubt aber andererseits die Untersuchung des Einflusses von relativistischen Effekten auf Rumpforbitale, z. B. bei der Simulation von Spektren im Rahmen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS).^[24] Des Weiteren ist die X2C-Methode prinzipiell für alle Elemente anwendbar und nicht auf die Verfügbarkeit zuvor optimierter Parameter angewiesen wie im Falle der Pseudopotentiale.

Im Rahmen der ZORA-Methode werden ähnlich wie beim X2C-Ansatz alle Elektronen explizit berücksichtigt. Als wesentlicher Unterschied zur X2C-Methode wird bei Verwendung des ZORA-Ansatzes nicht die Matrixdarstellung, sondern der entsprechende Operator selbst näherungsweise entkoppelt. Dabei werden relativistische Effekte bereits durch den Operator nullter Ordnung beschrieben. Da die ZORA-Methode gegenwärtig nicht in TURBOMOLE zur Verfügung steht, wird an dieser Stelle nicht weiter auf sie eingegangen.

2.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Durch Lösung des stationären Analogons von Gleichung (2.23), das aufgrund der Zeitunabhängigkeit des Hamilton-Operators $\hat{\mathbf{H}}$ durch einfaches Abtrennen der zeitabhängigen Phase erhalten werden kann, sind prinzipiell neben dem elektronischen Grundzustand alle angeregten Zustände zugänglich. In der quantenchemischen Praxis werden elektronische Anregungsenergien und Übergangsmomente meist über die Berechnung der linearen Antwort auf eine äußere, explizit zeitabhängige Störung bestimmt.^[64] Für die Beschreibung der elektronischen Anregungsenergien und Übergangsmomente im Rahmen dieser Arbeit genügt es – im Einklang mit der in Abschnitt 2.1.1 eingeführten Näherung einer nichtrelativistischen, nichtquantisierten interelektronischen Wechselwirkung – eine spinunabhängige und daher im Spinraum jedes einzelnen Elektrons diagonale, zeitabhängige Störung der Form^[65–68]

$$\lambda \hat{\mathbf{W}}(t) = \lambda \sum_{i=1}^N \hat{w}(\vec{r}_i, t) [\mathbf{1}_1 \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_N] , \quad (2.27)$$

die zum ungestörten Hamilton-Operator $\hat{\mathbf{H}}$ aus Gleichung (2.23) addiert wird, zu betrachten. λ ist dabei ein reeller Parameter, der die Stärke der Kopplung der äußeren Störung an das System ausdrückt. Die zeitabhängige monochromatische Einelektronenstörung

$$\hat{w}(\vec{r}_i, t) = \hat{w}(\vec{r}_i, \omega) e^{i\omega t} + \hat{w}(\vec{r}_i, -\omega) e^{-i\omega t} \quad (2.28)$$

wird von einem äußeren, instantan an das System koppelnden, rein elektrischen Feld hervorgerufen, das mit der Frequenz ω oszilliert. Die tatsächliche Form der Fourier-Komponenten $\hat{w}(\omega)$ und $\hat{w}(-\omega)$ ist für die weitere Diskussion nicht von Bedeutung. Unter Berücksichtigung der Kopplung dieser äußeren Störung an ein System, bei dessen Beschreibung die Spin-Bahn-Kopplung miteinbezogen wird, sind neben energetischen Aufspaltungen insbesondere Intensitäten und damit verknüpfte Lebensdauern für die innerhalb einer nicht- oder skalarrelativistischen Theorie „spinverbotenen“ Übergänge – z. B. im Rahmen der Phosphoreszenz – zugänglich.

Zur Beschreibung solcher Übergänge in Clustern schwerer Metalle oder anderen großen Systemen, wie metallorganischen Komplexen, die in organischen Leuchtdioden (*organic light-emitting diodes*, OLEDs) eingesetzt werden,^[25–27] bietet sich als Kompromiss aus Effizienz und Genauigkeit die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (*time-dependent density functional theory*, TDDFT)^[1,2,4,69] an, und zwar in ihrer

2.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

zweikomponentigen Ausführung zur Erfassung der Spin-Bahn-Kopplung.^[30,31] Das theoretische Fundament der TDDFT bildet ein von Runge und Gross formuliertes Theorem.^[70] In Analogie zu dem aus der statischen Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*, DFT) bekannten Hohenberg-Kohn-Theorem^[71] besagt es, dass bei gegebenem Anfangszustand und gegebener interelektronischer Wechselwirkung ausgehend von der zeitabhängigen elektronischen Gesamtdichte $\rho^\lambda(\vec{r}, t)$ eindeutig auf das gesamte zeitabhängige Einelektronenpotential und damit direkt auf den Hamilton-Operator geschlossen werden kann. Unter der Voraussetzung, dass dieser Anfangszustand durch den elektronischen Grundzustand gegeben ist, stellt die zeitabhängige Wellenfunktion ein reines Funktional der zeitabhängigen elektronischen Gesamtdichte dar, d. h. im Rahmen einer zweikomponentigen Formulierung:

$$\Theta_{2c}^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \Theta_{2c}[\rho^\lambda(\vec{r}, t)]. \quad (2.29)$$

Eine Verallgemeinerung des Theorems auf die relativistische Behandlung im Rahmen der QED wurde von Rajagopal erarbeitet.^[72] Unter Verwendung des Runge-Gross-Theorems erfolgt die Bestimmung der exakten zeitabhängigen elektronischen Gesamtdichte über die Forderung, dass das Wirkungsfunktional

$$S[\rho^\lambda(t)] = \int_0^t dt' \langle \Theta_{2c}[\rho^\lambda(t')] | i \frac{\partial}{\partial t'} - \hat{\mathbf{H}} - \lambda \hat{\mathbf{W}}(t') | \Theta_{2c}[\rho^\lambda(t')] \rangle \quad (2.30)$$

stationär wird,^[70,73] d. h.:

$$\frac{\delta S[\rho^\lambda(t)]}{\delta \rho^\lambda(\vec{r}, t)} = 0. \quad (2.31)$$

In den folgenden Abschnitten wird skizziert, wie über diese Stationaritätsbedingung ein zeitabhängiges Schema^[74] – in Analogie zu dem von Kohn und Sham (KS) für die statische DFT formulierten Vorgehen^[75] – aufgestellt werden kann und darüber schließlich elektronische Anregungsenergien und Übergangsmomente im Rahmen eines zweikomponentigen Formalismus zugänglich sind.

2.2.1. Zeitabhängige Einelektronendichtematrix

Die zeitabhängige zweikomponentige Wellenfunktion $\Theta_{2c}^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$ beschreibt die zeitliche Entwicklung des Zustands eines N -Elektronensystems unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung vollständig. Nach dem Theorem von Runge und Gross kann an Stelle dieser von $3N$ Ortskoordinaten abhängigen Größe eine weniger komplizierte Funktion mit stark reduzierter Dimensionalität, die zeitabhängige elektronische Gesamtdichte $\rho^\lambda(\vec{r}, t)$, zur vollständigen Charakterisierung des N -Elektronensystems herangezogen werden. Da in den folgenden Betrachtungen neben

2. Theoretische Grundlagen

der TDDFT mit reinen Dichtefunktionalen auch die zeitabhängige Hartree-Fock-Theorie (*time-dependent Hartree-Fock*, TDHF)^[76] und damit die wichtige Klasse der Hybridfunktionale^[77] behandelt werden soll, ist als zentrale Größe – in Analogie zur statischen DFT – die zeitabhängige Einelektronendichtematrix^[78–80]

$$\gamma^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) = N \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N \Theta_{2c}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \left[\Theta_{2c}^\lambda(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \right]^\dagger \quad (2.32)$$

anzunehmen. Die Bezeichnung „Matrix“ bezieht sich dabei auf die Nichtdiagonalität der Größe im Ortsraum und *nicht* auf die Matrixstruktur im Spinraum.

Zur praktischen Berechnung der zeitabhängigen Einelektronendichtematrix kann ein zeitabhängiges KS-Schema aufgestellt werden.^[74,75] Demzufolge wird das wechselwirkende N -Elektronensystem, das die wechselwirkende zeitabhängige Gesamtdichte liefert, auf ein System von N nichtwechselwirkenden Elektronen projiziert, welches dieselbe zeitabhängige Gesamtdichte besitzt. Die Wellenfunktion wird dann als Slaterdeterminante^[81] angesetzt:

$$\Theta_\Phi^\lambda(\{\vec{r}_i\}, t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left[\Phi_{1\tilde{\alpha}}^\lambda(\vec{r}_1, t) \otimes \Phi_{1\tilde{\beta}}^\lambda(\vec{r}_1, t) \otimes \Phi_{2\tilde{\alpha}}^\lambda(\vec{r}_2, t) \otimes \dots \right. \\ \left. \otimes \Phi_{N\tilde{\alpha}}^\lambda(\vec{r}_N, t) \otimes \Phi_{N\tilde{\beta}}^\lambda(\vec{r}_N, t) \right]. \quad (2.33)$$

Es handelt sich dabei um ein antisymmetrisiertes 2^N -dimensionales Tensorprodukt aus $N = N_\alpha^{\text{occ}} + N_\beta^{\text{occ}}$ zweikomponentigen zeitabhängigen Einelektronenfunktionen/Spinoren $\Phi_{i\tilde{\sigma}}^\lambda(\vec{r}_i, t)$, wobei $i = 1, 2, \dots, N$ über alle besetzten (*occupied*, occ) Spinoren mit Kramers-Index $\tilde{\sigma} \in \{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}\}$ läuft. Die Form der Spinoren ist im Allgemeinen durch Gleichung (2.14) gegeben. Durch Einsetzen dieses Ansatzes für die Wellenfunktion in Gleichung (2.32) ergibt sich folgende einfache Konstruktionsvorschrift für die zeitabhängige Einelektronendichtematrix:

$$\gamma^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) = \sum_{i\tilde{\sigma}} \Phi_{i\tilde{\sigma}}^\lambda(\vec{r}, t) \left[\Phi_{i\tilde{\sigma}}^\lambda(\vec{r}', t) \right]^\dagger \\ = \begin{pmatrix} \gamma^{\alpha\alpha, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) & \gamma^{\alpha\beta, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) \\ \gamma^{\beta\alpha, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) & \gamma^{\beta\beta, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) \end{pmatrix}. \quad (2.34)$$

Die Summe läuft über alle besetzten Spinoren, wobei die Summationsgrenzen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht explizit aufgeführt sind. Die Elemente im Spinraum sind über die Beziehung

$$\gamma^{\sigma\sigma', \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) = \sum_{i\tilde{\sigma}} \phi_{i\tilde{\sigma}}^{\sigma, \lambda}(\vec{r}, t) \left[\phi_{i\tilde{\sigma}}^{\sigma', \lambda}(\vec{r}', t) \right]^* \quad (2.35)$$

2.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

gegeben. Durch Bildung der Spur im Spinraum lässt sich aus der Einelektronendichtematrix die zeitabhängige Gesamtdichtematrix

$$\begin{aligned}
 n^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) &= \text{Sp} \left[\gamma^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) \right] \\
 &= \sum_{i\bar{\sigma}} \left[\Phi_{i\bar{\sigma}}^\lambda(\vec{r}', t) \right]^\dagger \Phi_{i\bar{\sigma}}^\lambda(\vec{r}, t) \\
 &= \gamma^{\alpha\alpha, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) + \gamma^{\beta\beta, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t)
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

extrahieren, wogegen die Bildung der Spur des Produktes aus dem Vektor der Pauli-Matrizen $\vec{\sigma}$ und der Einelektronendichtematrix die zeitabhängige nichtkollineare Spinvektordichtematrix

$$\begin{aligned}
 \vec{m}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) &= \text{Sp} \left[\vec{\sigma} \gamma^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) \right] \\
 &= \sum_{i\bar{\sigma}} \left[\Phi_{i\bar{\sigma}}^\lambda(\vec{r}', t) \right]^\dagger \vec{\sigma} \Phi_{i\bar{\sigma}}^\lambda(\vec{r}, t) \\
 &= \begin{pmatrix} \gamma^{\alpha\beta, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) + \gamma^{\beta\alpha, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) \\ i \left[\gamma^{\alpha\beta, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) - \gamma^{\beta\alpha, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) \right] \\ \gamma^{\alpha\alpha, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) - \gamma^{\beta\beta, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}', t) \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

liefert.^[20,80,82,83] Die Eigenschaft „nichtkollinear“ beschreibt dabei, dass die vektorwertige Funktion $\vec{m}^\lambda(t)$ nicht für jedes Paar von \vec{r} und \vec{r}' kollinear zu einer Koordinatenachse, z. B. der z -Achse, gewählt werden kann. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die Spinoren bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung keine Eigenfunktionen von \hat{s}_z sind. Mit Hilfe der Gesamtdichtematrix $n^\lambda(t)$ und der Spinvektordichtematrix $\vec{m}^\lambda(t)$ lässt sich die zeitabhängige Einelektronendichtematrix in einen im Spinraum diagonalen sowie einen nichtdiagonalen Anteil unterteilen:

$$\gamma^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) = \frac{1}{2} n^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) \mathbf{1} + \frac{1}{2} \vec{m}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) \cdot \vec{\sigma} . \tag{2.38}$$

Durch Betrachtung der Diagonalelemente im Ortsraum von $n^\lambda(t)$ gelangt man schließlich zu der in der TDDFT zentralen zeitabhängigen Gesamtdichte

$$\rho^\lambda(\vec{r}, t) = n^\lambda(\vec{r}, \vec{r}, t) , \tag{2.39}$$

die im Gegensatz zu allen bisher in diesem Abschnitt aufgeführten Größen reell ist. Analog dazu erhält man die komplexwertige zeitabhängige nichtkollineare Spinvektordichte über

$$\vec{s}^\lambda(\vec{r}, t) = \vec{m}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}, t) , \tag{2.40}$$

2. Theoretische Grundlagen

deren Betrag

$$s^\lambda(\vec{r}, t) = \left| \vec{s}^\lambda(\vec{r}, t) \right| \\ = \sqrt{[\gamma^{\alpha\alpha, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}, t) - \gamma^{\beta\beta, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}, t)]^2 + 4\gamma^{\alpha\beta, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}, t)\gamma^{\beta\alpha, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}, t)} \quad (2.41)$$

die reelle zeitabhängige nichtkollineare Spindichte ist.

Im nicht- bzw. skalarrelativistischen Grenzfall sind die Spinoren, aus denen die Slaterdeterminante aus Gleichung (2.33) aufgebaut ist, Eigenfunktionen von \hat{s}_z , siehe Gleichung (2.15). Dies hat zur Folge, dass die zeitabhängige Einelektronendichtematrix $\gamma^\lambda(t)$ aus Gleichung (2.34) diagonal im Spinraum ist, also die Elemente $\gamma^{\alpha\beta, \lambda}(t)$ und $\gamma^{\beta\alpha, \lambda}(t)$ verschwinden. Folglich kann die zeitabhängige Spinvektordichtematrix aus Gleichung (2.37) kollinear gewählt werden, d. h. $\vec{m}^\lambda(t) = (0, 0, m_z^\lambda(t))^T$, wogegen der Ausdruck für die zeitabhängige Gesamtdichtematrix $n^\lambda(t)$ aus Gleichung (2.36) unverändert bleibt. Demnach ist die zeitabhängige Gesamtdichte $\rho^\lambda(t)$ aus Gleichung (2.39) durch die Summe und die zeitabhängige kollineare Spindichte $s^\lambda(t)$ aus Gleichung (2.41) durch den Betrag der Differenz von $\gamma^{\alpha\alpha, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}, t)$ und $\gamma^{\beta\beta, \lambda}(\vec{r}, \vec{r}, t)$ gegeben.

2.2.2. Zeitabhängige Kohn-Sham-Gleichungen

Um ein in der Praxis anwendbares Verfahren zur Berechnung von elektronischen Anregungen im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT aufstellen zu können, bietet es sich zunächst an, den zeitabhängigen Erwartungswert des quasirelativistischen Hamilton-Operators $\hat{\mathbf{H}}$ aus Gleichung (2.23) bezüglich der in Gleichung (2.33) eingeführten Slaterdeterminante zu berechnen, wobei die in Abschnitt 2.2.1 präsentierten Dichtematrizen und Dichten verwendet werden. Auf diese Weise lassen sich anschließend mit Hilfe der Stationaritätsbedingung, Gleichung (2.31), effektive zeitabhängige Einelektronengleichungen – die sogenannten zeitabhängigen KS-Gleichungen^[74] – zur Bestimmung der zweikomponentigen Spinoren $|\Phi_{i\sigma}^\lambda(t)\rangle$ herleiten.

In Analogie zu dem für die statische DFT formulierten KS-Schema^[75] lässt sich der zeitabhängige Erwartungswert des Hamilton-Operators in verschiedene zeitabhängige Einzelbeiträge separieren:

$$\langle \Theta_\Phi^\lambda(t) | \hat{\mathbf{H}} | \Theta_\Phi^\lambda(t) \rangle = T^{\text{KS}} + E^{\text{Ke}} + E^{\text{SR}} + E^{\text{SO}} + E^{\text{C}} + \bar{E}^{\text{XC}}. \quad (2.42)$$

2.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Hierbei stellt der erste Term

$$\begin{aligned} T^{\text{KS}} &= T^{\text{KS}}[n^\lambda(t)] = \sum_{i\bar{\sigma}} \langle \Phi_{i\bar{\sigma}}^\lambda(t) | \hat{t} \mathbf{1} | \Phi_{i\bar{\sigma}}^\lambda(t) \rangle \\ &= \int d^3r \left[\hat{t} n^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) \right]_{\vec{r}'=\vec{r}} \end{aligned} \quad (2.43)$$

die von der Gesamtdichtematrix $n^\lambda(t)$ abhängige kinetische Energie des nichtwechselwirkenden N -Elektronensystems dar, das durch die Slaterdeterminante aus Gleichung (2.33) beschrieben wird. Der Einelektronenoperator \hat{t} wurde in Gleichung (2.11) definiert. Der zweite Summand

$$E^{\text{Ke}} = E^{\text{Ke}}[\rho^\lambda(t)] = \int d^3r \hat{v}^{\text{Ke}}(\vec{r}) \rho^\lambda(\vec{r}, t) \quad (2.44)$$

ist der lediglich von der Gesamtdichte $\rho^\lambda(t)$ abhängige Energiebeitrag, der aufgrund der attraktiven Kern-Elektron-Wechselwirkung entsteht. \hat{v}^{Ke} wurde in Gleichung (2.19) eingeführt. Als relativistische Beiträge zum zeitabhängigen Erwartungswert des Hamilton-Operators sind der skalarrelativistische Term

$$E^{\text{SR}} = E^{\text{SR}}[n^\lambda(t)] = \int d^3r \left[\hat{h}^{\text{SR}}(\vec{r}) n^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) \right]_{\vec{r}'=\vec{r}} \quad (2.45)$$

sowie der Spin-Bahn-Term

$$\begin{aligned} E^{\text{SO}} &= E^{\text{SO}}[\vec{m}^\lambda(t)] = \int d^3r \left[\text{Sp} \left\{ \vec{\sigma} \hat{h}^{\text{SO}}(\vec{r}) \boldsymbol{\gamma}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) \right\} \right]_{\vec{r}'=\vec{r}} \\ &= \int d^3r \left[\hat{h}^{\text{SO}}(\vec{r}) \vec{m}^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) \right]_{\vec{r}'=\vec{r}} \end{aligned} \quad (2.46)$$

zu berücksichtigen. Dabei ist ersterer aufgrund der diagonalen Struktur des Einelektronenoperators $\hat{h}^{\text{SR}} \mathbf{1}$ im Spinraum, siehe Gleichung (2.25), lediglich von der Gesamtdichtematrix $n^\lambda(t)$ abhängig, wogegen letzterer von der Spinvektordichtematrix $\vec{m}^\lambda(t)$ abhängt, da der entsprechende Einelektronenoperator $\vec{\sigma} \hat{h}^{\text{SO}}$ nichtdiagonal im Spinraum ist, siehe Gleichung (2.26). Der zeitabhängige Energiebeitrag der interelektronischen, instantanen, rein elektrostatischen Wechselwirkung, welche über den Zweielektronenoperator aus Gleichung (2.20) (in der zweikomponentigen statt vierkomponentigen Ausführung) vermittelt wird, lässt sich in zwei Anteile partitionieren: Die Coulomb-Energie E^{C} und das Austausch-Korrelations-Funktional (*exchange-correlation*, XC) \bar{E}^{XC} . E^{C} beschreibt die lediglich von der Gesamtdichte $\rho^\lambda(t)$ abhängige klassische Wechselwirkung zweier Elektronenverteilungen über die Beziehung:

$$E^{\text{C}} = E^{\text{C}}[\rho^\lambda(t)] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho^\lambda(\vec{r}', t) \rho^\lambda(\vec{r}, t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.47)$$

2. Theoretische Grundlagen

\bar{E}^{XC} beinhaltet alle Energiebeiträge, die bei der Idealisierung auf ein nichtwechselwirkendes N -Elektronensystem bisher unberücksichtigt blieben. Um die bedeutende Klasse der Hybridfunktionale^[77] sowie das TDHF-Verfahren in die folgende Betrachtung miteinzuschließen, wird das XC-Funktional

$$\bar{E}^{\text{XC}} = E^{\text{XC}} + c^{\text{X}} E^{\text{HF-X}} \quad (2.48)$$

in ein reines Dichtefunktional E^{XC} und einen Beitrag des HF-Austauschs $E^{\text{HF-X}}$, der mit dem reellen Hybridmischungsparameter c^{X} skaliert wird, aufgeteilt. In der Praxis ist man bei der Beschreibung von E^{XC} auf mehrere Näherungen angewiesen. Innerhalb der etablierten adiabatischen Näherung^[84]

$$E^{\text{XC}} = E^{\text{XC}}[\rho, s] \Big|_{\substack{\rho = \rho^\lambda(t) \\ s = s^\lambda(t)}} \quad (2.49)$$

ist E^{XC} nur von den instantanen Dichten abhängig. Als weitere Näherung wird eine nichtrelativistische Form von E^{XC} angenommen.^[85–87] Beide Näherungen zusammen ermöglichen schließlich die Verwendung der aus der statischen nichtrelativistischen DFT bekannten Ausdrücke für E^{XC} als Funktionale der instantanen Gesamtdichte ρ sowie der instantanen nichtkollinearen Spindichte s . Durch Verwendung der nichtkollinearen anstatt der kollinearen Spindichte wird die Invarianz der Energie unter Rotationen im Produkt-Hilbertraum aus Orts- und Spinraum gewährleistet.^[82,83] Da jedoch auch nach diesen vereinfachenden Annahmen die Form von E^{XC} im Allgemeinen weiter unbekannt ist, bedarf es weiterer Näherungen, wobei im Folgenden nur die in der vorliegenden Arbeit verwendeten erwähnt werden. Zur Gruppe der reinen Dichtefunktionale, d. h. $c^{\text{X}} = 0$, gehören die Perdew-Wang-Parametrisierung der lokalen Spindichtenäherung (*local spin-density approximation*, LSDA),^[88] welche der Funktionalklasse der lokalen Dichtenäherung (*local density approximation*, LDA) zuzuordnen ist, die Funktionale der verallgemeinerten Gradientennäherung (*generalized gradient approximation*, GGA) von Becke und Perdew (BP86)^[89,90] sowie Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE)^[91] und das meta-GGA-Funktional von Tao, Perdew, Staroverov und Scuseria (TPSS).^[92] Im Falle des Hybridfunktionals von Becke mit Lee-Yang-Parr-Korrelation und drei empirisch bestimmten Parametern (B3LYP)^[77] werden 20% HF-Austauschbeitrag, d. h. $c^{\text{X}} = 0.2$, einem entsprechend skalierten E^{XC} beigemischt. Das zweikomponentige TDHF-Verfahren erhält man für den Extremfall, dass $c^{\text{X}} = 1$ und $E^{\text{XC}} = 0$, wobei Korrelationsbeiträge völlig unberücksichtigt bleiben, während der Austauschbeitrag

$$E^{\text{HF-X}} = E^{\text{HF-X}}[\gamma^\lambda(t)] = -\frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\gamma^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t) \gamma^\lambda(\vec{r}', \vec{r}, t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.50)$$

2.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

im Rahmen des nichtwechselwirkenden N -Elektronensystems exakt beschrieben wird. Aufgrund der Nichtlokalität der Austauschwechselwirkung hängt $E^{\text{HF-X}}$ dabei von der zeitabhängigen Eielektronendichtematrix $\gamma^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t)$ ab.

Mit Hilfe der bisher geleisteten Vorarbeiten lassen sich nun über die Stationaritätsbedingung, Gleichung (2.31), auf einfache Weise die zweikomponentigen zeitabhängigen KS-Gleichungen^[73,74]

$$\left[\hat{\mathbf{k}} + \lambda \hat{w}(t) \mathbf{1} \right] |\Phi_{i\vec{\sigma}}^\lambda(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Phi_{i\vec{\sigma}}^\lambda(t)\rangle \quad (2.51)$$

herleiten. Dabei ist zu beachten, dass hier aus Gründen der Verallgemeinerung die Stationarität des Wirkungsfunktionals, Gleichung (2.30), bezüglich Variation der zeitabhängigen Eielektronendichtematrix $\gamma^\lambda(t)$ gefordert wurde. Der zweikomponentige Hybrid-KS-Operator ist durch

$$\hat{\mathbf{k}} = \hat{t}\mathbf{1} + \hat{v}^{\text{Ke}}\mathbf{1} + \hat{h}^{\text{SR}}\mathbf{1} + \hat{\vec{\sigma}}\hat{h}^{\text{SO}} + \hat{v}^{\text{C}}\mathbf{1} + \hat{v}^{\text{XC}} + c^{\text{X}}\hat{v}^{\text{HF-X}} \quad (2.52)$$

gegeben. Gleichung (2.51) beschreibt eine zweikomponentige Gleichung zur Bestimmung der zeitabhängigen Eielektronenzustände $|\Phi_{i\vec{\sigma}}^\lambda(t)\rangle$ eines nichtwechselwirkenden Systems im effektiven Potential $\left[\hat{\mathbf{k}} + \lambda \hat{w}(t) \mathbf{1} \right] - \hat{t}\mathbf{1}$. Die letzten drei Summanden in Gleichung (2.52) rühren von der interelektronischen Wechselwirkung und sind im Gegensatz zu den anderen Termen implizit von der Zeit abhängig. Das über die Gesamtdichte $\rho^\lambda(t)$ zeitabhängige Coulomb-Potential ist durch den Ausdruck

$$\hat{v}^{\text{C}}[\rho^\lambda(t)](\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho^\lambda(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.53)$$

bestimmt. Das nichtkollineare XC-Potential^[82,83,93,94] in der adiabatischen Näherung

$$\begin{aligned} \hat{v}^{\text{XC}}[\rho^\lambda(t), \vec{s}^\lambda(t)](\vec{r}) &= \left. \frac{\delta E^{\text{XC}}[\rho, s]}{\delta \gamma(\vec{r}, \vec{r})} \right|_{\substack{\rho=\rho^\lambda(t) \\ \vec{s}=\vec{s}^\lambda(t)}} \\ &= \left[\frac{\delta E^{\text{XC}}[\rho, s]}{\delta \rho(\vec{r})} \mathbf{1} + \vec{\sigma} \frac{\delta E^{\text{XC}}[\rho, s]}{\delta \vec{s}(\vec{r})} \right]_{\substack{\rho=\rho^\lambda(t) \\ \vec{s}=\vec{s}^\lambda(t)}} \\ &= \left[\frac{\delta E^{\text{XC}}[\rho, s]}{\delta \rho(\vec{r})} \mathbf{1} + \frac{\delta E^{\text{XC}}[\rho, s]}{\delta s(\vec{r})} \frac{\vec{s}(\vec{r}) \cdot \vec{\sigma}}{s(\vec{r})} \right]_{\substack{\rho=\rho^\lambda(t) \\ \vec{s}=\vec{s}^\lambda(t)}} \end{aligned} \quad (2.54)$$

ergibt sich über die erste Funktionalableitung von $E^{\text{XC}}[\rho, s]$ bezüglich der Eielektronendichtematrix $\gamma(\vec{r}, \vec{r})$. Aus der Struktur der letzteren im Spinraum, siehe Gleichung (2.38), folgt die Nichtkollinearität des Ausdrucks. Das nichtlokale, über die

2. Theoretische Grundlagen

Einelektronendichtematrix $\gamma^\lambda(t)$ zeitabhängige HF-Austauschpotential ist schließlich über den Ausdruck

$$\hat{\mathbf{v}}^{\text{HF-X}}[\gamma^\lambda(t)] = - \int d^3r' \frac{\gamma^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.55)$$

definiert.

Abschließend bietet sich an dieser Stelle die Betrachtung zweier Grenzfälle an. Koppelt die äußere zeitabhängige Störung nicht an das System, d. h. $\lambda = 0$, so geht Gleichung (2.51) nach Abtrennung der zeitabhängigen Phase der Einelektronenzustände

$$|\Phi_{i\bar{\sigma}}^\lambda(t)\rangle \Big|_{\lambda=0} = e^{-i\epsilon_{i\bar{\sigma}}t} \mathbf{1} |\Phi_{i\bar{\sigma}}\rangle \quad (2.56)$$

in die zweikomponentigen statischen KS-Gleichungen

$$\hat{\mathbf{k}} |\Phi_{i\bar{\sigma}}\rangle = \epsilon_{i\bar{\sigma}} |\Phi_{i\bar{\sigma}}\rangle \quad (2.57)$$

über.^[20,80,82] $\epsilon_{i\bar{\sigma}}$ beschreibt dabei die Energie des statischen Einelektronenzustands $|\Phi_{i\bar{\sigma}}\rangle$. Bei Abwesenheit des Spin-Bahn-Terms $\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{h}^{\text{SO}}$ geht Gleichung (2.51) in ihr korrektes nicht- bzw. skalarrelativistisches Analogon über. Die Einelektronenzustände $|\Phi_{i\bar{\sigma}}^\lambda(t)\rangle$ sind dann Eigenzustände von \hat{s}_z , siehe Gleichung (2.15). Mit den Dichtematrizen und Dichten aus Abschnitt 2.2.1, die im nicht- bzw. skalarrelativistischen Grenzfall erhalten werden, geht das nichtkollineare XC-Potential aus Gleichung (2.54) dann unmittelbar in das kollineare, im Spinraum diagonale XC-Potential über.^[80,82,83]

2.2.3. Eigenwertproblem für Anregungsenergien

In diesem Abschnitt wird ausgehend von den zweikomponentigen zeitabhängigen KS-Gleichungen, Gleichung (2.51), die Herleitung des Eigenwertproblems zur Berechnung der elektronischen Anregungsenergien im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie skizziert.^[64,66,67,73] Dazu werden die besetzten zeitabhängigen Einelektronenzustände

$$|\Phi_{i\bar{\sigma}}^\lambda(t)\rangle = e^{-i\epsilon_{i\bar{\sigma}}t} \sum_{a\bar{\tau}} e^{\lambda P_{i\bar{\sigma}} a\bar{\tau}(t)} \mathbf{1} |\Phi_{a\bar{\tau}}\rangle \quad (2.58)$$

in der Basis der unbesetzten statischen Einelektronenzustände $|\Phi_{a\bar{\tau}}\rangle$ entwickelt,^[73] wobei die triviale Zeitabhängigkeit in Form des Phasenfaktors $e^{-i\epsilon_{i\bar{\sigma}}t}$ abgetrennt wurde. Die zweikomponentigen Einelektronenzustände $|\Phi_{a\bar{\tau}}\rangle$ – beschrieben durch

2.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

den „unbesetzten“ Index a und den zugehörigen Kramers-Index $\tilde{\tau}$ – werden in der quantenchemischen Praxis durch selbstkonsistentes Lösen der zweikomponentigen statischen KS-Gleichungen, Gleichung (2.57), nach Entwicklung in einer atomzentrierten Basis erhalten. Die Entwicklungskoeffizienten $e^{\lambda P_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}(t)}$ stellen zeitabhängige Orbitalrotationen dar. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Zahl der Elektronen konstant bleiben muss. Unitäre zeitabhängige Transformationen der besetzten Ein-elektronenzustände untereinander, in Form des Entwicklungskoeffizienten $e^{\lambda P_{i\tilde{\sigma} j\tilde{\sigma}'(t)}$, wobei das Indexpaar $j\tilde{\sigma}'$ besetzte Orbitale charakterisiert, sind nicht von Bedeutung, da sie die Gesamtdichte unverändert lassen. Die Entwicklung von Gleichung (2.58) bis zur linearen Ordnung im Kopplungsparameter λ liefert:^[95]

$$|\Phi_{i\tilde{\sigma}}^\lambda(t)\rangle = e^{-i\epsilon_{i\tilde{\sigma}}t} \left[\mathbf{1}|\Phi_{i\tilde{\sigma}}\rangle + \lambda \mathbf{1}|\Phi_{i\tilde{\sigma}}^{(1)}(t)\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \right]. \quad (2.59)$$

Die zeitabhängige Korrektur erster Ordnung ergibt sich zu

$$\begin{aligned} |\Phi_{i\tilde{\sigma}}^{(1)}(t)\rangle &= \sum_{a\tilde{\tau}} P_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}(t) \mathbf{1}|\Phi_{a\tilde{\tau}}\rangle \\ &= \sum_{a\tilde{\tau}} \left(P_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}(\omega) e^{+i\omega t} + [P_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}(-\omega)]^* e^{-i\omega t} \right) \mathbf{1}|\Phi_{a\tilde{\tau}}\rangle, \end{aligned} \quad (2.60)$$

wobei wie bei der zeitabhängigen monochromatischen Störung, Gleichung (2.28), eine Fourier-Zerlegung vorgenommen wurde. Im Rahmen der in der TDDFT üblichen Notation werden die komplexen, frequenzabhängigen Entwicklungskoeffizienten, die auch als Orbitalrotationsparameter oder Übergangsvektoren bezeichnet werden, wie folgt umgeschrieben:

$$X_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}(\omega) = P_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}(\omega), \quad Y_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}(\omega) = [P_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}(-\omega)]^*. \quad (2.61)$$

Im weiteren Verlauf der Herleitung des Eigenwertproblems zur Berechnung der elektronischen Anregungsenergien wird die in diesem Abschnitt geschilderte Darstellung der besetzten zeitabhängigen Einelektronenzustände $|\Phi_{i\tilde{\sigma}}^\lambda(t)\rangle$ zunächst in die zweikomponentigen zeitabhängigen KS-Gleichungen, Gleichung (2.51), eingesetzt. Anschließend werden die Gleichungen linearer Ordnung im Kopplungsparameter λ betrachtet, d. h. die lineare Antwort (*linear response*) des Systems auf die äußere Störung. Dabei bedarf es u. a. der Berechnung der Ableitung des Hybrid-KS-Operators $\hat{\mathbf{k}}$ nach λ , wobei die in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 definierten Größen konsequent verwendet werden können. Details zu der analogen Herleitung im nicht- bzw. skalarrelativistischen Fall befinden sich in der Diplomarbeit, die dieser Arbeit vorangegangen ist, Referenz [68].

2. Theoretische Grundlagen

Letztendlich gelangt man zu den zeitabhängigen KS-Responsegleichungen:^[1,2,65,69]

$$\left[\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} Q \\ R \end{pmatrix}. \quad (2.62)$$

Die Elemente der hermiteschen Orbitalrotationshessematrizen werden als

$$A_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} = (\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}) \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}'} \delta_{\bar{\tau}\bar{\tau}'} + C_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} , \quad (2.63)$$

$$B_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} = C_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} \quad (2.64)$$

eingeführt, wobei

$$\begin{aligned} C_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} &= \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle + \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{\mathbf{f}}^{\text{XC}} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \\ &\quad - c^X \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \Phi_{j\bar{\sigma}'} \Phi_{a\bar{\tau}} \rangle \end{aligned} \quad (2.65)$$

die Elemente der sogenannten Kopplungsmatrix darstellen. Die Größe

$$\langle \Phi_{p\bar{\nu}} \Phi_{q\bar{\nu}'} | \Phi_{r\bar{i}} \Phi_{s\bar{\nu}'} \rangle = \int d^3 r \int d^3 r' \Phi_{p\bar{\nu}}^\dagger(\vec{r}) \Phi_{q\bar{\nu}'}^\dagger(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Phi_{r\bar{i}}(\vec{r}) \Phi_{s\bar{\nu}'}(\vec{r}') \quad (2.66)$$

beschreibt ein Zweielektronenintegral in der Dirac-Notation, das aufgrund der Komplexwertigkeit der zweikomponentigen statischen Spinoren, deren Struktur durch Gleichung (2.14) gegeben ist, ebenfalls komplexwertig ist. An dieser Stelle sei zusammenfassend nochmals erwähnt, dass Indizes i, j, \dots besetzte, a, b, \dots unbesetzte und p, q, r, s, \dots nicht weiter spezifizierte Spinoren charakterisieren. Die zugehörigen griechischen Indizes $\bar{\sigma}, \bar{\sigma}', \bar{\tau}, \bar{\tau}', \dots \in \{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}\}$ beschreiben die verallgemeinerten Momente – oder Kramers-Momente – von $N_{\tilde{\alpha}}^{\text{occ}}$ bzw. $N_{\tilde{\alpha}}^{\text{virt}}$ *moment-up* und $N_{\tilde{\beta}}^{\text{occ}}$ bzw. $N_{\tilde{\beta}}^{\text{virt}}$ *moment-down* Elektronen bzw. unbesetzten, virtuellen Zuständen. Der in Gleichung (2.65) auftretende nichtkollineare XC-Kern^[31,94]

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{f}}^{\text{XC}}[\rho, \vec{s}](\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{\delta \hat{\mathbf{v}}^{\text{XC}}[\rho, \vec{s}](\vec{r})}{\delta \gamma(\vec{r}', \vec{r}')} = \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}[\rho, \vec{s}]}{\delta \gamma(\vec{r}, \vec{r}') \delta \gamma(\vec{r}', \vec{r}')} \\ &= \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta s(\vec{r}')} \mathbf{1} \otimes \frac{\vec{s}(\vec{r}') \cdot \vec{\sigma}}{s(\vec{r}')} \\ &\quad + \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta s(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \frac{\vec{s}(\vec{r}) \cdot \vec{\sigma}}{s(\vec{r})} \otimes \mathbf{1} \\ &\quad + \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta s(\vec{r}) \delta s(\vec{r}')} \frac{\vec{s}(\vec{r}) \cdot \vec{\sigma}}{s(\vec{r})} \otimes \frac{\vec{s}(\vec{r}') \cdot \vec{\sigma}}{s(\vec{r}')} \\ &\quad + \sum_{k=x,y,z} \frac{1}{s(\vec{r})} \frac{\delta E^{\text{XC}}}{\delta s(\vec{r})} \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \sigma_k \otimes \sigma_k \\ &\quad - \frac{1}{s(\vec{r})} \frac{\delta E^{\text{XC}}}{\delta s(\vec{r})} \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\vec{s}(\vec{r}) \cdot \vec{\sigma}}{s(\vec{r})} \otimes \frac{\vec{s}(\vec{r}') \cdot \vec{\sigma}}{s(\vec{r}')} \end{aligned} \quad (2.67)$$

ergibt sich über die erste Funktionalableitung des nichtkollinearen XC-Potentials \hat{v}^{XC} , Gleichung (2.54), bezüglich der Eielektronendichtematrix $\gamma(\vec{r}, \vec{r}')$, Gleichung (2.38), und ist frequenzunabhängig in der adiabatischen Näherung.^[84] Die linke Seite des Tensorprodukts bezieht sich auf ein Elektron am Ort \vec{r} , die rechte Seite auf ein Elektron bei \vec{r}' . Die äußere Störung erscheint in den zeitabhängigen KS-Responsegleichungen, Gleichung (2.62), über die Matrixelemente

$$Q_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}(\omega) = \langle \Phi_{i\tilde{\sigma}} | \hat{w}(\omega) | \Phi_{a\tilde{\tau}} \rangle, \quad (2.68)$$

$$R_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}(\omega) = \langle \Phi_{a\tilde{\tau}} | \hat{w}(-\omega) | \Phi_{i\tilde{\sigma}} \rangle. \quad (2.69)$$

Wird die Matrix in den eckigen Klammern auf der linken Seite von Gleichung (2.62) invertiert, so erhält man eine Vorschrift, welche die äußere Störung auf die Übergangsvektoren X und Y abbildet. Eine elektronische Anregung tritt dann bei den Frequenzen auf, bei denen besagte Matrix nicht invertierbar ist. Es folgt daraus das nichthermitesche zeitabhängige KS-Eigenwertproblem zur Bestimmung der elektronischen Anregungsenergien ω_n ($n = 1, 2, 3, \dots$)^[1,2,30,31,65,69]

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix} = \omega_n \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix}, \quad (2.70)$$

mit der Normierungsbedingung:

$$(X_n^*, Y_n^*) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix} = 1. \quad (2.71)$$

In nullter Ordnung sind die elektronischen Anregungsenergien durch die Differenzen der Eielektronenenergien der unbesetzten und besetzten statischen Zustände gegeben, was zum Auftreten des ersten Terms in Gleichung (2.63) führt. Dieser ist diagonal in den Indizes $i\tilde{\sigma}$ und $j\tilde{\sigma}'$ sowie $a\tilde{\tau}$ und $b\tilde{\tau}'$. Durch die Matrix C kommt es zu einer Korrektur dieser Anregungsenergien, die über Kopplungen der verschiedenen Eielektronenanregungen $i\tilde{\sigma} \rightarrow a\tilde{\tau}$ und $j\tilde{\sigma}' \rightarrow b\tilde{\tau}'$ beschrieben wird. Dies geschieht aufgrund der interelektronischen Wechselwirkung: Der erste Beitrag in Gleichung (2.65) stammt von dem Coulomb-Potential aus Gleichung (2.53), der zweite von dem nichtkollinearen XC-Potential aus Gleichung (2.54) und der letzte von dem HF-Austauschpotential aus Gleichung (2.55). Bei der Betrachtung der linearen Antwort des Systems auf eine äußere zeitabhängige Störung verschwinden alle Beiträge aus Gleichung (2.52), die nicht zumindest implizit über die zeitabhängigen Dichtematrizen bzw. Dichten von dem Kopplungsparameter λ abhängen. Dies führt schließlich dazu, dass keine Eielektronenbeiträge in der Kopplungsmatrix C auftreten. Insbesondere verschwindet der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung,

2. Theoretische Grundlagen

was zur Folge hat, dass Spin-Bahn-Effekte auf die elektronischen Anregungsenergien lediglich über die aus Gleichung (2.57) erhaltenen zweikomponentigen statischen Spinoren und deren Energien berücksichtigt werden.

Im nicht- bzw. skalarrelativistischen Grenzfall, in dem die Spinoren reell und als Eigenfunktionen von \hat{s}_z gewählt werden können, siehe Gleichung (2.15), wird die Kopplungsmatrix C aus Gleichung (2.65) reell. Als Konsequenz können die Orbitalrotationshessematrizen A und B sowie die Übergangsvektoren X und Y in Gleichung (2.70) ebenfalls als reell angenommen werden. In diesem Grenzfall geht Gleichung (2.67) unter Verwendung der entsprechenden Ausdrücke für die Dichten aus Abschnitt 2.2.1 in einen XC-Kern über, der neben den gewöhnlichen spinerhaltenden Anregungen auch nichtspinerhaltende oder *spin flip* (SF) Übergänge beschreiben kann.^[68,94,96,97] Im Falle der spinerhaltenden Anregungen, bei denen sich die z -Komponente der Gesamtspinquantenzahl nicht verändert, d. h. $\Delta S_z = 0$, erhält man die entsprechenden Gleichungen durch die Wahl $\sigma = \tau$ sowie $\sigma' = \tau'$ in Gleichung (2.65). Das vollständig davon entkoppelte zeitabhängige KS-Eigenwertproblem zur Beschreibung der SF-Übergänge, bei denen $\Delta S_z = \pm 1$ gilt, erhält man durch die Wahl $\sigma \neq \tau$ sowie $\sigma' \neq \tau'$.

Abschließend sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass eine Herleitung des vierkomponentigen Analogons von Gleichung (2.70) auf Grundlage der Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung, siehe Gleichung (2.16), ebenfalls möglich ist. Wie in Anhang A erwähnt wird, enthält dabei die Kopplungsmatrix C aus Gleichung (2.65) – und damit auch A und B – zusätzliche Terme.

2.2.4. Einschränkungen und Näherungen

Im Hinblick auf eine effiziente und stabile Implementierung einer zweikomponentigen Variante der TDDFT in das Modul ESCF^[2,4,98,99] des Programmpakets TURBOMOLE,^[3] welche die bereits vorhandene Programmstruktur für die Behandlung der nicht- bzw. skalarrelativistischen TDDFT weitestgehend beibehält, ist es nötig, Gleichung (2.70) weiter zu vereinfachen. Das zeitabhängige KS-Eigenwertproblem lässt sich zunächst in den Ausdruck

$$\begin{pmatrix} \Re(A+B) & i\Im(A-B) \\ i\Im(A+B) & \Re(A-B) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (X+Y)_n \\ (X-Y)_n \end{pmatrix} = \omega_n \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (X+Y)_n \\ (X-Y)_n \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

überführen, wobei sofort offensichtlich ist, dass im nicht- bzw. skalarrelativistischen Fall die Imaginärteile – gekennzeichnet durch \Im – der (2×2) -Supermatrix auf

2.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

der linken Seite verschwinden und die Realteile – gekennzeichnet durch \Re – der Summe bzw. Differenz von A und B auf der Diagonalen übrigbleiben. Die diagonale Struktur der (2×2) -Supermatrix wird in der bereits vorhandenen nicht- bzw. skalarrelativistischen Implementierung, insbesondere bei der Diagonalisierung des nichttrivialen Eigenwertproblems aus Gleichung (2.72), ausgenutzt.^[4,100] Um eine möglichst effiziente zweikomponentige Implementierung zu gewährleisten, erscheint es deshalb sinnvoll, dieses Eigenwertproblem soweit zu vereinfachen, dass es eine größere strukturelle Ähnlichkeit mit seinem nicht- bzw. skalarrelativistischen Analogon besitzt. Dabei ergeben sich zwei Möglichkeiten: Die von Wang, Ziegler, van Lenthe, van Gisbergen und Baerends eingeführte Näherung,^[30] welche im Folgenden als „Ziegler-Näherung“ bezeichnet wird und in Abschnitt 2.2.4.1 erläutert wird, sowie die im Rahmen der nicht- bzw. skalarrelativistischen TDDFT schon seit langer Zeit etablierte Tamm-Dancoff-Näherung,^[101] die in Abschnitt 2.2.4.2 besprochen wird. Die Gemeinsamkeit beider Näherungen besteht darin, dass sie das nichthermitesche Eigenwertproblem aus Gleichung (2.72) bzw. (2.70) auf ein hermitesches reduzieren, welches ohne Superdimensionen auskommt. Dies hat neben einer Reduktion des Implementierungsaufwands auch eine Effizienzsteigerung zur Folge.

Während im Rahmen der Tamm-Dancoff-Näherung prinzipiell keine Einschränkungen bezüglich der zu behandelnden Systeme oder Theorie gemacht werden müssen, so ist die Ziegler-Näherung nur zulässig, wenn man sich auf geschlossenschalige Systeme beschränkt und die Kopplungsmatrix C in Gleichung (2.65) keinen HF-Austauschbeitrag enthält, d. h. $c^X = 0$ gilt. Aufgrund der Beschränkung der Ziegler-Näherung auf Systeme, die einen geschlossenschaligen Grundzustand besitzen, und der Tatsache, dass sich in diesem Fall der komplizierte Ausdruck für den XC-Kern aus Gleichung (2.67) massiv vereinfacht, werden im Folgenden nur solche Systeme – auch im Rahmen der Tamm-Dancoff-Näherung – betrachtet. In diesem Fall ist die Anzahl der *moment-up* und *moment-down* Elektronen bzw. unbesetzten Zustände gleich, d. h. $N_{\alpha}^{\text{occ}} = N_{\beta}^{\text{occ}} = \frac{1}{2}N^{\text{occ}}$ bzw. $N_{\alpha}^{\text{virt}} = N_{\beta}^{\text{virt}} = \frac{1}{2}N^{\text{virt}}$, sowie $\epsilon_{p\bar{\alpha}} = \epsilon_{p\bar{\beta}}$, da die Kramers-Partner $\Phi_{p\bar{\alpha}}$ und $\Phi_{p\bar{\beta}}$ entweder beide besetzt oder unbesetzt sind. Im Grenzfall einer verschwindenden Spindichte, d. h. $s(\vec{r}) \rightarrow 0$, gelten die Beziehungen

$$\frac{\delta E^{\text{XC}}}{\delta s(\vec{r})} = 0, \quad \frac{1}{s(\vec{r})} \frac{\delta E^{\text{XC}}}{\delta s(\vec{r})} = \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta s^2(\vec{r})}, \quad \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta s(\vec{r}')} = 0, \quad (2.73)$$

2. Theoretische Grundlagen

wodurch Gleichung (2.67) im geschlossenschaligen Fall in folgenden stark vereinfachten nichtkollinearen XC-Kern übergeht:^[30,31,94]

$$\hat{\mathbf{f}}^{\text{XC}}[\rho, s](\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + \sum_{k=x,y,z} \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta s^2(\vec{r})} \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \boldsymbol{\sigma}_k \otimes \boldsymbol{\sigma}_k. \quad (2.74)$$

2.2.4.1. Ziegler-Näherung

Wie bereits erwähnt, ist im Rahmen der Ziegler-Näherung eine Beschränkung auf elektronische Anregungen, die von einem geschlossenschaligen Grundzustand ausgehen, nötig. In diesem Fall ergibt sich aus der Zeitumkehrinvarianz des Hamilton-Operators $\hat{\mathbf{H}}$ aus Gleichung (2.23) die Beziehung

$$\begin{aligned} \Phi_{p\bar{\alpha}}(\vec{r}) &= \begin{pmatrix} \phi_{p\bar{\alpha}}^{\alpha}(\vec{r}) \\ \phi_{p\bar{\alpha}}^{\beta}(\vec{r}) \end{pmatrix}, \\ \Phi_{p\bar{\beta}}(\vec{r}) &= \begin{pmatrix} \phi_{p\bar{\beta}}^{\alpha}(\vec{r}) \\ \phi_{p\bar{\beta}}^{\beta}(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\phi_{p\bar{\alpha}}^{\beta}(\vec{r}) \\ \phi_{p\bar{\alpha}}^{\alpha}(\vec{r}) \end{pmatrix}^*, \end{aligned} \quad (2.75)$$

welche die Komponenten der beiden Kramers-Partner miteinander verknüpft.^[45,80] Sie kann ausgenutzt werden, um das Eigenwertproblem aus Gleichung (2.72) bzw. (2.70) zu vereinfachen.^[30,31,102] Es folgen unmittelbar die Vertauschungseigenschaften der Spinoren

$$\Phi_{p\bar{\beta}}^{\dagger} \Phi_{q\bar{\beta}} = \Phi_{q\bar{\alpha}}^{\dagger} \Phi_{p\bar{\alpha}}, \quad (2.76)$$

$$\Phi_{p\bar{\beta}}^{\dagger} \Phi_{q\bar{\alpha}} = -\Phi_{q\bar{\beta}}^{\dagger} \Phi_{p\bar{\alpha}} \quad (2.77)$$

sowie

$$\Phi_{p\bar{\beta}}^{\dagger} \vec{\sigma} \Phi_{q\bar{\beta}} = -\Phi_{q\bar{\alpha}}^{\dagger} \vec{\sigma} \Phi_{p\bar{\alpha}}, \quad (2.78)$$

$$\Phi_{p\bar{\beta}}^{\dagger} \vec{\sigma} \Phi_{q\bar{\alpha}} = \Phi_{q\bar{\beta}}^{\dagger} \vec{\sigma} \Phi_{p\bar{\alpha}}. \quad (2.79)$$

Die Umkehr der Vorzeichen in Gleichungen (2.78) und (2.79) im Vergleich zu Gleichungen (2.76) und (2.77) spiegelt die Tatsache wider, dass sich der Vektor der Pauli-Matrizen $\vec{\sigma}$ antisymmetrisch unter Zeitumkehr verhält, d. h. nicht zeitumkehrinvariant ist. Dabei sei angemerkt, dass die Zeitumkehrinvarianz des zum Hamilton-Operator $\hat{\mathbf{H}}$ beitragenden Spin-Bahn-Terms, Gleichung (2.26), aus der Eigenschaft folgt, dass die den Bahndrehimpuls charakterisierende Größe \hat{h}^{SO} ebenfalls antisymmetrisch unter Zeitumkehr ist.

Zur Herleitung des vereinfachten zeitabhängigen KS-Eigenwertproblems im Rahmen der Ziegler-Näherung^[30,31,98,102] wird die Kopplungsmatrix aus Gleichung (2.65)

2.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

unter Verwendung des XC-Kerns aus Gleichung (2.74) in einen zeitumkehrsymmetrischen (sy) und einen zeitumkehrantisymmetrischen (as) Term unterteilt:

$$C'_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} = \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{f}^{\text{sy}} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle + \sum_{k=x,y,z} \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\boldsymbol{\sigma}_k \Phi_{a\bar{\tau}}) (\boldsymbol{\sigma}_k \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \rangle . \quad (2.80)$$

Dabei wird der HF-Austauschbeitrag ausgeschlossen ($c^{\text{X}} = 0$), da sein Vorhandensein schon im nicht- bzw. skalarrelativistischen Fall eine entsprechende Vereinfachung von Gleichung (2.72) bzw. (2.70) verbietet.^[100] Der zum zeitumkehrsymmetrischen, im Spinraum beider Elektronen diagonalen Beitrag gehörende Operator

$$\begin{aligned} \hat{f}^{\text{sy}}[\rho, s](\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \hat{f}^{\text{XC, sy}}[\rho, s](\vec{r}, \vec{r}') \\ &= \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \end{aligned} \quad (2.81)$$

kann mit einem induzierten, internen elektrischen Feld in Verbindung gebracht werden. Der zum zeitumkehrantisymmetrischen, im Spinraum beider Elektronen nichtdiagonalen Beitrag gehörende Operator

$$\hat{f}^{\text{XC, as}}[\rho, s](\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta s^2(\vec{r})} \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.82)$$

bedingt stattdessen ein induziertes, internes magnetisches Feld, das die Zeitumkehrinvarianz bricht.^[31] Das in Gleichung (2.70) beschriebene nichthermitesche zeitabhängige KS-Eigenwertproblem kann mit Gleichung (2.80) in Form zweier gekoppelter Gleichungen geschrieben werden als

$$\begin{aligned} X_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} &= \\ &\sum_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} \left\{ \left[\langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{f}^{\text{sy}} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle + \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\boldsymbol{\sigma} \Phi_{a\bar{\tau}}) (\boldsymbol{\sigma} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \rangle \right] X_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n} \right. \\ &\quad \left. + \left[\langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} | \hat{f}^{\text{sy}} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{b\bar{\tau}'} \rangle + \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\boldsymbol{\sigma} \Phi_{a\bar{\tau}}) (\boldsymbol{\sigma} \Phi_{b\bar{\tau}'} \rangle \rangle \right] Y_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n} \right\} \\ &\quad / \left\{ \omega_n - (\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}) \right\} \end{aligned} \quad (2.83)$$

und

$$\begin{aligned} Y_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} &= \\ &\sum_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} \left\{ \left[\langle \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{f}^{\text{sy}} | \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle + \langle \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\boldsymbol{\sigma} \Phi_{i\bar{\sigma}}) (\boldsymbol{\sigma} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \rangle \right] X_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n} \right. \\ &\quad \left. + \left[\langle \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} | \hat{f}^{\text{sy}} | \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} \rangle + \langle \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\boldsymbol{\sigma} \Phi_{i\bar{\sigma}}) (\boldsymbol{\sigma} \Phi_{b\bar{\tau}'} \rangle \rangle \right] Y_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n} \right\} \\ &\quad / \left\{ -\omega_n - (\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}) \right\} . \end{aligned} \quad (2.84)$$

2. Theoretische Grundlagen

Führt man nun die Summe der Übergangsvektoren X und Y wie folgt ein,

$$(X + Y)_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\sigma}', n} = X_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\sigma}', n} + Y_{j\tilde{\tau}' b\tilde{\tau}', n} \quad \text{für} \quad \tilde{\sigma}' \neq \tilde{\tau}', \quad (2.85)$$

$$(X + Y)_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\tau}', n} = X_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\tau}', n} - Y_{j\tilde{\tau}' b\tilde{\sigma}', n} \quad \text{für} \quad \tilde{\sigma}' \neq \tilde{\tau}', \quad (2.86)$$

wobei die unterschiedlichen Vorzeichen von Y auf die in Gleichungen (2.76) bis (2.79) dargestellten Vertauschungseigenschaften zurückzuführen sind, so können Gleichungen (2.83) und (2.84) zu

$$X_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n} = \sum_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\tau}'} \left\{ \left[\langle \Phi_{i\tilde{\sigma}} \Phi_{b\tilde{\tau}'} | \hat{f}^{\text{sy}} | \Phi_{a\tilde{\tau}} \Phi_{j\tilde{\sigma}'} \rangle + \langle \Phi_{i\tilde{\sigma}} \Phi_{b\tilde{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\vec{\sigma} \Phi_{a\tilde{\tau}}) (\vec{\sigma} \Phi_{j\tilde{\sigma}'}) \rangle \right] \right. \\ \left. (X + Y)_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\tau}', n} \right\} / \left\{ \omega_n - (\epsilon_{a\tilde{\tau}} - \epsilon_{i\tilde{\sigma}}) \right\}, \quad (2.87)$$

$$Y_{i\tilde{\tau} a\tilde{\tau}, n} = \sum_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\tau}'} \left\{ \left[\langle \Phi_{i\tilde{\sigma}} \Phi_{b\tilde{\tau}'} | \hat{f}^{\text{sy}} | \Phi_{a\tilde{\sigma}} \Phi_{j\tilde{\sigma}'} \rangle - \langle \Phi_{i\tilde{\sigma}} \Phi_{b\tilde{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\vec{\sigma} \Phi_{a\tilde{\sigma}}) (\vec{\sigma} \Phi_{j\tilde{\sigma}'}) \rangle \right] \right. \\ \left. (X + Y)_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\tau}', n} \right\} / \left\{ -\omega_n - (\epsilon_{a\tilde{\sigma}} - \epsilon_{i\tilde{\sigma}}) \right\} \quad \text{für} \quad \tilde{\sigma} \neq \tilde{\tau}, \quad (2.88)$$

und

$$Y_{i\tilde{\tau} a\tilde{\sigma}, n} = \sum_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\tau}'} \left\{ \left[\langle \Phi_{i\tilde{\sigma}} \Phi_{b\tilde{\tau}'} | \hat{f}^{\text{sy}} | \Phi_{a\tilde{\tau}} \Phi_{j\tilde{\sigma}'} \rangle - \langle \Phi_{i\tilde{\sigma}} \Phi_{b\tilde{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\vec{\sigma} \Phi_{a\tilde{\tau}}) (\vec{\sigma} \Phi_{j\tilde{\sigma}'}) \rangle \right] \right. \\ \left. (X + Y)_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\tau}', n} \right\} / \left\{ \omega_n + (\epsilon_{a\tilde{\tau}} - \epsilon_{i\tilde{\sigma}}) \right\} \quad \text{für} \quad \tilde{\sigma} \neq \tilde{\tau} \quad (2.89)$$

umgeformt werden.^[31,102] Einsetzen von Gleichungen (2.87) und (2.88) in Gleichung (2.85) sowie Gleichungen (2.87) und (2.89) in Gleichung (2.86) ergibt:

$$(X + Y)_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n} = \sum_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\tau}'} \left\{ \left[2(\epsilon_{a\tilde{\tau}} - \epsilon_{i\tilde{\sigma}}) \langle \Phi_{i\tilde{\sigma}} \Phi_{b\tilde{\tau}'} | \hat{f}^{\text{sy}} | \Phi_{a\tilde{\tau}} \Phi_{j\tilde{\sigma}'} \rangle \right. \right. \\ \left. \left. + 2\omega_n \langle \Phi_{i\tilde{\sigma}} \Phi_{b\tilde{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\vec{\sigma} \Phi_{a\tilde{\tau}}) (\vec{\sigma} \Phi_{j\tilde{\sigma}'}) \rangle \right] \right. \\ \left. (X + Y)_{j\tilde{\sigma}' b\tilde{\tau}', n} \right\} / \left\{ \omega_n^2 - (\epsilon_{a\tilde{\tau}} - \epsilon_{i\tilde{\sigma}})^2 \right\}. \quad (2.90)$$

Aufgrund der Tatsache, dass der letzte Summand im Zähler die Zeitumkehrinvarianz bricht, kommt es zu verschiedenen Vorfaktoren der Matrixelemente von \hat{f}^{sy} und $\hat{f}^{\text{XC, as}}$, wodurch eine weitere Vereinfachung der Gleichung verhindert wird. Nimmt man nun als Näherung an, dass die kollektiven Anregungsenergien ω_n ungefähr gleich den entsprechenden Differenzen der Einelektronenenergien ($\epsilon_{a\tilde{\tau}} - \epsilon_{i\tilde{\sigma}}$) sind,^[31] so gelangt man schließlich zu dem vereinfachten, näherungsweise für geschlossenschalige Systeme gültigen zeitabhängigen KS-Eigenwertproblem zur Bestimmung der Quadrate der elektronischen Anregungsenergien:^[30,31,98]

$$\Omega (X + Y)' = \omega_n^2 (X + Y)' . \quad (2.91)$$

Dabei sind die Elemente der hermiteschen Matrix Ω über

$$\Omega_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} = (\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}})^2 \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}'} \delta_{\bar{\tau}\bar{\tau}'} + 2\sqrt{\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}} C_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} \sqrt{\epsilon_{b\bar{\tau}'} - \epsilon_{j\bar{\sigma}'}} \quad (2.92)$$

gegeben – die Kopplungsmatrix C aus Gleichung (2.65) enthält hier keinen HF-Austauschbeitrag – und

$$(X + Y)'_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} = \sqrt{\frac{\omega_n}{\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}}} (X + Y)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} . \quad (2.93)$$

Sofern nicht anders erwähnt, wird im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT im Folgenden immer von Gleichung (2.91) ausgegangen, die eine gute Näherung darstellt, solange sich die Anregungsenergien nicht zu sehr von den entsprechenden Differenzen der Einelektronenenergien unterscheiden.^[31] Diese Einschätzung wurde von Wang, Ziegler, van Lenthe, van Gisbergen und Baerends mit Hilfe von Testrechnungen quantifiziert, bei denen sich in allen Fällen Fehler in den Anregungsenergien von weniger als 0.05 eV im Vergleich zur Lösung des Eigenwertproblems aus Gleichung (2.70) ergaben.^[30] Schließt man den XC-Beitrag aus, so ist $\hat{f}^{\text{XC, as}} = 0$ und in Gleichung (2.81) sowie dem Ausdruck für die Kopplungsmatrix C , Gleichung (2.65), bleibt nur der erste Term, der den Coulomb-Beitrag beschreibt, bestehen. Im Rahmen dieser sogenannten zweikomponentigen zeitabhängigen Hartree-Methode (*time-dependent Hartree*, TDH)^[102] ist die in diesem Abschnitt beschriebene Transformation exakt, sodass in diesem Fall ohne Einführung einer Näherung – lediglich mit Beschränkung auf geschlossenschalige Systeme – immer von Gleichung (2.91) ausgegangen werden kann. Im Rahmen der nicht- bzw. skalarrelativistischen Behandlung ist die Transformation zum strukturell identischen Analogon von Gleichung (2.91) in allen Fällen exakt, d. h. auch für offenschalige Systeme und bei Anwesenheit des XC-Beitrags, solange der HF-Austauschbeitrag ausgeschlossen wird.^[2,73,100] Die große Ähnlichkeit des hermiteschen Eigenwertproblems in Gleichung (2.91) mit der entsprechenden nicht- bzw. skalarrelativistischen Variante eröffnet nun die Möglichkeit einer effizienten Implementierung, welche die bereits vorhandene Programmstruktur optimal ausnutzt,^[2,73,100,103] was im Falle von Gleichung (2.72) bzw. (2.70) als Ausgangspunkt nicht möglich wäre.

Im nicht- bzw. skalarrelativistischen Grenzfall sind – in Analogie zu den Betrachtungen in Abschnitt 2.2.3 – die Kopplungsmatrix C sowie die Spinoren reell. Letztere können als Eigenfunktionen von \hat{s}_z gewählt werden, siehe Gleichung (2.15). Somit geht der nichtkollineare XC-Kern aus Gleichung (2.74) in einen entsprechenden Ausdruck über,^[2] der die nicht- bzw. skalarrelativistischen Singulett- (für $\sigma = \tau$ sowie $\sigma' = \tau'$) und Tripletanregungen (für $\sigma \neq \tau$ sowie $\sigma' \neq \tau'$) exakt reproduziert,

2. Theoretische Grundlagen

wobei letztere jeweils dreifach entartet und vollständig von ersteren entkoppelt sind. Dies bedeutet, dass Gleichung (2.91) das korrekte nicht- bzw. skalarrelativistische Limit besitzt und nur bei Vorhandensein der Spin-Bahn-Kopplung eine Näherung darstellt.

2.2.4.2. Tamm-Dancoff-Näherung

Wie in Abschnitt 2.2.4 bereits erwähnt wurde, ist die Verwendung der im Rahmen der nicht- und skalarrelativistischen TDDFT schon seit Langem etablierten Tamm-Dancoff-Näherung (TDA)^[101] eine weitere Möglichkeit, um das nichthermitesche Eigenwertproblem aus Gleichung (2.72) bzw. (2.70) auf ein hermitesches zu reduzieren. Das resultierende Eigenwertproblem lässt sich dann aufgrund der im Vergleich zur nicht- bzw. skalarrelativistischen Variante identischen Struktur effizient in den bereits vorhandenen Programmcode implementieren. Im Gegensatz zu der in Abschnitt 2.2.4.1 besprochenen Ziegler-Näherung sind im Rahmen der zweikomponentigen TDA prinzipiell keine Einschränkungen nötig, wodurch insbesondere die Behandlung des HF-Austauschbeitrags möglich wird. Um weiterhin mit dem vereinfachten Ausdruck für den nichtkollinearen XC-Kern aus Gleichung (2.74) arbeiten zu können, werden jedoch auch hier lediglich geschlossenschalige Systeme betrachtet. Das zeitabhängige KS-Eigenwertproblem im Rahmen der TDA ergibt sich schließlich über die Vernachlässigung des Übergangsvektors Y in Gleichung (2.70) zu

$$AX_n = \omega_n^{\text{TDA}} X_n , \quad (2.94)$$

wobei die auf diese Weise erhaltenen Anregungsenergien ω_n^{TDA} systematisch größer sind als die entsprechenden Anregungsenergien aus Gleichung (2.70).^[4,101] Die Vernachlässigung von Y und somit auch B verhindert eine Mischung der Anregungen bei den Frequenzen ω_n und $-\omega_n$, welche einen Teil der Elektronenkorrelation des elektronischen Grundzustands beschreibt.^[104] Für den Fall $c^X = 1$ und $\hat{\mathbf{f}}^{\text{XC}} = 0$ in der Kopplungsmatrix, Gleichung (2.65), ist die TDA identisch zur Methode der zweikomponentigen Konfigurationswechselwirkung der Einfachanregungen (*configuration interaction singles*, CIS).^[105]

Abschließend sei noch angemerkt, dass Gleichung (2.94), wie alle bisher besprochenen Verfahren, das korrekte nicht- bzw. skalarrelativistische Limit besitzt und somit bei Abwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung die entsprechenden nicht- bzw. skalarrelativistischen Anregungen im Rahmen der TDA exakt reproduziert.

2.2.5. Übergangsmomente und Responsefunktion

Bisher wurde auf die Berechnung der elektronischen Anregungsenergien ω_n unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT eingegangen. Neben diesen Anregungsenergien lassen sich über die Übergangsvektoren X_n und Y_n auch Übergangsmomente berechnen, was in diesem Abschnitt näher erläutert wird. Die erhaltenen Übergangsmomente, insbesondere die elektrischen Übergangsdipolmomente, können dann zur Simulation weiterer experimentell zugänglicher Größen sowie zur Analyse von Anregungen eingesetzt werden. Dies wird in Abschnitt 2.2.6 besprochen. Des Weiteren bilden die Übergangsgesamtdichten – im Folgenden nur als Übergangsdichten bezeichnet – und die damit verknüpfte Responsefunktion die zentralen Größen in Methoden, die dem Effekt der Elektronenkorrelation auf Grundzustandsgesamtenergien sowie auf Einelektronenenergien teilweise Rechnung tragen. Auf diese Methoden wird in den Abschnitten 2.3 und 2.4 eingegangen.

Zur Bestimmung des allgemeinen Ausdrucks für Übergangsmomente im Rahmen der TDDFT betrachtet man zunächst die lineare Antwort der frequenzabhängigen Einelektronendichtematrix aus Gleichung (2.34) für den n ten angeregten Zustand:

$$\begin{aligned} \gamma_n(\vec{r}, \vec{r}') &= \left. \frac{\partial \gamma(\vec{r}, \vec{r}', \omega_n)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \\ &= \sum_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}} \left[X_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} \Phi_{a\bar{\tau}}(\vec{r}) \Phi_{i\bar{\sigma}}^\dagger(\vec{r}') + Y_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} \Phi_{i\bar{\sigma}}(\vec{r}) \Phi_{a\bar{\tau}}^\dagger(\vec{r}') \right] \end{aligned} \quad (2.95)$$

$$\stackrel{\text{Ziegler}}{\underline{\underline{}}} \sum_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}} \sqrt{\frac{\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}}{\omega_n}} (X + Y)'_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} \Phi_{i\bar{\sigma}}(\vec{r}) \Phi_{a\bar{\tau}}^\dagger(\vec{r}') . \quad (2.96)$$

Der Ausdruck in Gleichung (2.95) ergibt sich, falls das nichthermitesche Eigenwertproblem aus Gleichung (2.70) gelöst wird, der Ausdruck in Gleichung (2.96) resultiert im Falle der Ziegler-Näherung, Gleichung (2.91). Auf eine Formulierung im Rahmen der TDA wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da so erhaltene Übergangsmomente aufgrund der fehlenden Eichinvarianz nicht wohldefiniert sind und deshalb in der Praxis im Allgemeinen zu unbrauchbaren Ergebnissen führen.^[4,65,106–109] Bei der Bestimmung der linearen Antwort der Einelektronendichtematrix, bzw. bereits beim Lösen des Eigenwertproblems aus Gleichung (2.70) bzw. (2.91), muss die Normierungsbedingung

$$\sum_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}} w_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} = 1 \quad (2.97)$$

2. Theoretische Grundlagen

für alle angeregten Zustände n berücksichtigt werden. Dabei beschreibt

$$w_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n} = |X_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n}|^2 - |Y_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n}|^2 \quad (2.98)$$

$$\stackrel{\text{Ziegler}}{\equiv} |(X + Y)'_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n}|^2 \quad (2.99)$$

den Beitrag einer Einelektronenanregung $i\tilde{\sigma} \rightarrow a\tilde{\tau}$ zur n ten kollektiven Anregung. Mit Gleichung (2.95) bzw. (2.96) ergibt sich dann die lineare Antwort eines Eielektronenoperators $\hat{\mathbf{o}}$ für den angeregten Zustand n , d. h. das entsprechende Übergangsmoment o_n , zu:

$$\begin{aligned} o_n &= \int d^3r [\text{Sp} \{ \hat{\mathbf{o}} \gamma_n(\vec{r}, \vec{r}') \}]_{\vec{r}' = \vec{r}} \\ &= \sum_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}} [X_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n} \langle \Phi_{i\tilde{\sigma}} | \hat{\mathbf{o}} | \Phi_{a\tilde{\tau}} \rangle + Y_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n} \langle \Phi_{a\tilde{\tau}} | \hat{\mathbf{o}} | \Phi_{i\tilde{\sigma}} \rangle] \end{aligned} \quad (2.100)$$

$$\stackrel{\text{Ziegler}}{\equiv} \sum_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}} \sqrt{\frac{\epsilon_{a\tilde{\tau}} - \epsilon_{i\tilde{\sigma}}}{\omega_n}} (X + Y)'_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n} \langle \Phi_{a\tilde{\tau}} | \hat{\mathbf{o}} | \Phi_{i\tilde{\sigma}} \rangle. \quad (2.101)$$

Auf die weitere Verwendung der elektrischen Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_n$ mit $\hat{\mathbf{o}} = \hat{\vec{\mu}} \mathbf{1}$ zur Berechnung experimentell zugänglicher Größen wird in Abschnitt 2.2.6 eingegangen. Wie bereits erwähnt, spielen die Übergangsdichten

$$\rho_n(\vec{r}) = \sum_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}} [X_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n} \Phi_{i\tilde{\sigma}}^\dagger(\vec{r}) \Phi_{a\tilde{\tau}}(\vec{r}) + Y_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n} \Phi_{a\tilde{\tau}}^\dagger(\vec{r}) \Phi_{i\tilde{\sigma}}(\vec{r})] \quad (2.102)$$

$$\stackrel{\text{Ziegler}}{\equiv} \sum_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}} \sqrt{\frac{\epsilon_{a\tilde{\tau}} - \epsilon_{i\tilde{\sigma}}}{\omega_n}} (X + Y)'_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n} \Phi_{a\tilde{\tau}}^\dagger(\vec{r}) \Phi_{i\tilde{\sigma}}(\vec{r}), \quad (2.103)$$

wobei $\hat{\mathbf{o}} = \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \mathbf{1}$ in Gleichung (2.100) bzw. (2.101) verwendet wurde, eine zentrale Bedeutung bei der Beschreibung der Elektronenkorrelation im Rahmen zweier erst seit Kurzem in der Quantenchemie eingesetzter Methoden (Abschnitte 2.3 und 2.4). Als Alternative zur direkten Verwendung der Übergangsdichten kann dabei auch auf die entsprechende Responsefunktion bei der Frequenz ν

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', \nu) = - \sum_{n \neq 0} \left[\frac{\rho_n(\vec{r}) [\rho_n(\vec{r}')]^*}{\omega_n - \nu - i\eta} + \frac{\rho_n(\vec{r}') [\rho_n(\vec{r})]^*}{\omega_n + \nu + i\eta} \right] \quad (2.104)$$

zurückgegriffen werden. Diese stellt eine Zweielektronengröße dar, besitzt jedoch im Rahmen der Lehmann-Darstellung eine einfache Abhängigkeit von *allen* Übergangsdichten, die lediglich Eielektronengrößen sind, sowie *allen* Anregungsenergien.^[8,110] η stellt eine infinitesimale Zahl dar, die reell und positiv ist.

2.2.6. Experimentell zugängliche Größen und Analysewerkzeuge

Neben den elektronischen Anregungsenergien sind für den Vergleich mit Daten aus der experimentellen Spektroskopie u. a. auch Oszillatorstärken und strahlende Lebensdauern relevant. Diese Größen lassen sich über die im vorherigen Abschnitt beschriebenen elektrischen Übergangsdipolmomente berechnen, worauf in Abschnitt 2.2.6.1 eingegangen wird. Des Weiteren ist zur Charakterisierung einer elektronischen Anregung – beispielsweise als sogenannter Ladungstransferübergang (*charge-transfer*, CT), bei dem Elektronendichte von einem Bereich in einen anderen, davon separierten Bereich verschoben wird – die Visualisierung von Differenzdichten von Bedeutung, deren Berechnung in Abschnitt 2.2.6.2 erläutert wird.

2.2.6.1. Oszillatorstärken und Lebensdauern

Die Oszillatorstärke für den n ten elektronisch angeregten Zustand ist in der elektrischen Dipolnäherung durch den Ausdruck

$$f_n = \frac{2}{5} \omega_n |\vec{\mu}_n|^2 \quad (2.105)$$

gegeben. $\vec{\mu}_n$ stellt das elektrische Übergangsdipolmoment aus Abschnitt 2.2.5 dar. Die entsprechende strahlende Lebensdauer ergibt sich zu

$$\tau_n = \text{const.} \frac{1}{\omega_n^2 f_n}, \quad (2.106)$$

wobei der Vorfaktor über den Ausdruck $\frac{m_e^2 c^3 a_0}{2E_h^2}$ berechnet wird und als Zahlenwert $\text{const.} = 3.1123 \cdot 10^{-5} \mu\text{s}$ beträgt.^[111]

Da experimentelle strahlende Lebensdauern stets bei endlicher Temperatur T erhalten werden, muss bei einer quantenchemischen Berechnung von einer thermischen Besetzung der angeregten Zustände nach Boltzmann ausgegangen werden. Die thermisch gemittelte (*averaged*, av) strahlende Rate, die das Inverse der gemittelten strahlenden Lebensdauer ist, ergibt sich dann zu

$$\frac{1}{\tau_{\text{av}, M}} = \sum_{n=1}^M \frac{1}{\tau_n} \frac{e^{-\frac{\omega_n}{k_B T}}}{\sum_{k=1}^M e^{-\frac{\omega_k}{k_B T}}}, \quad (2.107)$$

wobei die M energetisch am tiefsten liegenden elektronisch angeregten Zustände berücksichtigt werden. k_B ist die Boltzmann-Konstante. Alternativ kann an dieser Stelle auch die arithmetisch gemittelte und daher temperaturunabhängige strahlende Rate

$$\frac{1}{\tau_{\text{av,arith } M}} = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M \frac{1}{\tau_n} \quad (2.108)$$

2. Theoretische Grundlagen

verwendet werden. Gleichung (2.108) besitzt ihre Gültigkeit im Hochtemperaturfall, d. h. $\omega_M - \omega_1 \ll k_B T$, wo der Beitrag jedes betrachteten angeregten Zustands zur strahlenden Rate als identisch angenommen werden kann.

2.2.6.2. Differenzdichten

Die unrelaxierte Differenzdichte für eine Gruppe von Anregungen, die zusammengekommen eine Bande im elektronischen Spektrum beschreiben, lässt sich im Gegensatz zur relaxierten Differenzdichte nach Lösung des Eigenwertproblems aus Gleichung (2.70) bzw. (2.91) nahezu ohne zusätzlichen Rechenaufwand bestimmen und visualisieren. Dabei wird im Falle der unrelaxierten Differenzdichte die Relaxation der elektronischen Struktur, d. h. der Einelektronenzustände, bei der Anregung vernachlässigt. Im Folgenden wird ein Verfahren zur Berechnung dieser Differenzdichte erläutert, das im Rahmen dieser Arbeit erstmals dokumentiert und angewandt wurde, siehe Referenzen [112] und [113].

Zur Bestimmung der unrelaxierten Differenzdichte wird zunächst der gesamte Beitrag einer Einelektronenanregung $i\tilde{\sigma} \rightarrow a\tilde{\tau}$ zu einer Bande im Spektrum, die im Allgemeinen durch mehrere einzelne Anregungen $n = M_1, M_1 + 1, \dots, M_2$ beschrieben wird, über die Beziehung

$$W_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}^{M_1 M_2} = \sum_{n=M_1}^{M_2} w_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}, n} f_n \quad (2.109)$$

berechnet. Dabei werden die Einelektronenbeiträge aus Gleichung (2.98) bzw. (2.99) mit den entsprechenden Oszillatorstärken aus Gleichung (2.105) gewichtet. Die mit der elektronischen Anregung verbundene Abnahme der Besetzungszahl des besetzten statischen Einelektronenzustands $|\Phi_{i\tilde{\sigma}}\rangle$ ist dann

$$\Delta n_{i\tilde{\sigma}}^{M_1 M_2} = -\frac{1}{C_{M_1 M_2}} \sum_{a\tilde{\tau}} W_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}^{M_1 M_2} \quad (2.110)$$

und die entsprechende Zunahme der Besetzungszahl des unbesetzten statischen Einelektronenzustands $|\Phi_{a\tilde{\tau}}\rangle$

$$\Delta n_{a\tilde{\tau}}^{M_1 M_2} = \frac{1}{C_{M_1 M_2}} \sum_{i\tilde{\sigma}} W_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}^{M_1 M_2}, \quad (2.111)$$

wobei

$$C_{M_1 M_2} = \sum_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}} W_{i\tilde{\sigma} a\tilde{\tau}}^{M_1 M_2} \quad (2.112)$$

2.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

eine Normierungskonstante darstellt. Schließlich kann die unrelaxierte Differenzdichte über die Beziehung

$$\Delta\rho^{M_1 M_2}(\vec{r}) = \sum_{i\vec{\sigma}} \Phi_{i\vec{\sigma}}^\dagger(\vec{r}) \Phi_{i\vec{\sigma}}(\vec{r}) \Delta n_{i\vec{\sigma}}^{M_1 M_2} + \sum_{a\vec{\tau}} \Phi_{a\vec{\tau}}^\dagger(\vec{r}) \Phi_{a\vec{\tau}}(\vec{r}) \Delta n_{a\vec{\tau}}^{M_1 M_2} \quad (2.113)$$

auf einem Gitter berechnet und anschließend visualisiert werden.

2.3. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung

Die Random-Phase-Näherung (*random phase approximation*, RPA) ist eine zunehmend an Bedeutung gewinnende Methode zur Berechnung der Korrelationsenergie des elektronischen Grundzustands. Sie entwickelte sich in den letzten Jahren zu einem wichtigen Forschungsgebiet im Bereich der Quantenchemie.^[8,114–118] Üblicherweise erfolgt die Bestimmung der Grundzustandskorrelationsenergie im Rahmen der RPA im Anschluss an eine statische KS-Rechnung, die unter Verwendung von GGA- oder meta-GGA-Funktionalen durchgeführt wurde. Dabei greift die RPA auf Größen zurück, die im Rahmen der TDH-Methode berechnet werden.^[104,119] Die RPA besitzt viele attraktive Eigenschaften:^[8,120] (i) sie beschreibt im Gegensatz zu Dichtefunktionalen die langreichweitige Dispersionswechselwirkung;^[121] (ii) sie ist keine Störungstheorie und kann somit auch zur Beschreibung von Systemen mit kleiner oder keiner Bandlücke wie Metallen verwendet werden;^[122,123] (iii) sie enthält im Gegensatz zu vielen Dichtefunktionalen keine empirischen Parameter; (iv) sie ist eng mit der *ring coupled cluster* Methode der Zweifachanregungen (*ring coupled cluster doubles*, rCCD) verknüpft.^[124] Andererseits zeigt die RPA Probleme bei der Beschreibung von Prozessen, bei denen die Anzahl der Elektronenpaare nicht erhalten bleibt, wie beispielsweise bei Atomisierungen oder Ionisierungen, was hauptsächlich auf eine unphysikalische Selbstwechselwirkung der Elektronen zurückzuführen ist.^[8] Diesem Problem kann zumindest teilweise durch anschließende Berücksichtigung eines Austauschbeitrags Abhilfe geschaffen werden. Beispielfähig sind hierbei die Methode des abgeschirmten Austauschs zweiter Ordnung (*second order screened exchange*, SOSEX)^[125,126] sowie das Verfahren des genäherten Austausch-Kerns (*approximate exchange kernel*, AXK)^[127] zu nennen.

Die bisherigen Ausarbeitungen der RPA beschränken sich stets auf den nicht- bzw. skalarrelativistischen Formalismus. Im Rahmen einer Methode, die eine möglichst genaue Beschreibung der Grundzustandskorrelationsenergie als Ziel hat, ist es jedoch wünschenswert, auch den Effekt der Spin-Bahn-Kopplung miteinzubeziehen. Dies ist auf Basis der in Abschnitt 2.2 im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT bzw. TDH-Methode geleisteten Vorarbeiten möglich. Im Folgenden wird die Herleitung einer zweikomponentigen Variante der RPA skizziert, die erstmals im Rahmen dieser Arbeit publiziert wurde, siehe Referenz [102]. Dabei ist anzumerken, dass gleichzeitig die zweikomponentige rCCD-Methode von Krause und Klopper formuliert wurde.^[128] In Abschnitt 2.3.1 erfolgt zunächst die exakte Darstellung der Grundzustandskorrelationsenergie durch die Übergangsdichten. Diese werden dann in Abschnitt 2.3.2 im Rahmen der zweikomponentigen TDH-Methode berechnet.

Anschließend wird ein einfacher Ausdruck, die sogenannte Plasmonformel, für die Grundzustandskorrelationsenergie in der zweikomponentigen RPA hergeleitet.

2.3.1. Darstellung der Grundzustandskorrelationsenergie

In enger Anlehnung an die Herleitung der Grundzustandskorrelationsenergie im Rahmen der nicht- bzw. skalarrelativistischen RPA von Eshuis, Bates und Furche^[8] ist der Ausgangspunkt einer zweikomponentigen Formulierung der sogenannte *adiabatic connection* Hamilton-Operator:^[129,130]

$$\hat{\mathbf{H}}^\alpha = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}^\alpha[\rho] + \alpha \hat{\mathbf{V}}^C. \quad (2.114)$$

Dieser ergibt sich unmittelbar aus dem zweikomponentigen Hamilton-Operator aus Gleichung (2.23), wobei α einen dimensionslosen reellen Parameter darstellt, der die interelektronische Wechselwirkung $\hat{\mathbf{V}}^C$ skaliert. $\hat{\mathbf{V}}^\alpha$ enthält dabei die Eielektronenbeiträge der Kern-Elektron-Wechselwirkung, der Skalarrelativistik sowie der Spin-Bahn-Kopplung und erzwingt, dass der elektronische Grundzustand $|\Theta_{2c,0}^\alpha\rangle$ für alle Kopplungsstärken α die wechselwirkende Grundzustandsesamtichte $\rho = \rho^\alpha|_{\alpha=1}$ liefert.^[131] $\alpha = 0$ entspricht dem nichtwechselwirkenden KS-System, das durch die Slaterdeterminante $|\Theta_{\Phi,0}\rangle = |\Theta_{2c,0}^\alpha\rangle|_{\alpha=0}$ aus Gleichung (2.33) beschrieben wird.

Die elektronische Grundzustandsesamtenergie E_0 eines Systems von N wechselwirkenden Elektronen ergibt sich als Summe des Erwartungswerts des wechselwirkenden zweikomponentigen Hamilton-Operators $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^\alpha|_{\alpha=1}$ bezüglich der KS-Slaterdeterminante und der Grundzustandskorrelationsenergie (*correlation*, Corr) $E^{\text{Corr}}[\rho]$:

$$E_0[\rho] = \langle \Theta_{\Phi,0}[\rho] | \hat{\mathbf{H}} | \Theta_{\Phi,0}[\rho] \rangle + E^{\text{Corr}}[\rho]. \quad (2.115)$$

Während die explizite Form der letzteren als Funktional von ρ nicht bekannt ist, kann sie durch ein Integral über die Kopplungsstärke dargestellt werden als^[129,130]

$$E^{\text{Corr}}[\rho] = \int_0^1 d\alpha W^\alpha[\rho], \quad (2.116)$$

wobei der Integrand durch

$$W^\alpha[\rho] = \langle \Theta_{2c,0}^\alpha[\rho] | \hat{\mathbf{V}}^C | \Theta_{2c,0}^\alpha[\rho] \rangle - \langle \Theta_{\Phi,0}[\rho] | \hat{\mathbf{V}}^C | \Theta_{\Phi,0}[\rho] \rangle \quad (2.117)$$

gegeben ist. Zur weiteren Auswertung der Grundzustandskorrelationsenergie wird auf die Darstellung des Coulomb-Terms $\hat{\mathbf{V}}^C$, siehe auch Gleichung (2.20), unter Verwendung der zweikomponentigen elektronischen Feldoperatoren

$$\hat{\Phi}(\vec{r}) = \sum_{p\bar{v}} \Phi_{p\bar{v}}(\vec{r}) \hat{a}_{p\bar{v}} \quad (2.118)$$

2. Theoretische Grundlagen

zurückgegriffen, wobei $\hat{a}_{p\bar{v}}$ beispielhaft einen fermionischen Vernichtungsoperator beschreibt. Es resultiert der Ausdruck:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{V}}^{\text{C}} &= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\hat{\Phi}^\dagger(\vec{r})\hat{\Phi}^\dagger(\vec{r}')\hat{\Phi}(\vec{r})\hat{\Phi}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\hat{\rho}(\vec{r})\hat{\rho}(\vec{r}') - \delta^3(\vec{r}-\vec{r}')\hat{\rho}(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} .\end{aligned}\quad (2.119)$$

In der zweiten Zeile wurden die fermionischen Antivertauschungsregeln^[110] angewandt, um den Zähler des Integranden in Produkte von Einelektronenoperatoren zu faktorisieren. Dabei stellt

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \hat{\Phi}^\dagger(\vec{r})\hat{\Phi}(\vec{r}) \quad (2.120)$$

den Gesamtdichteoperator dar. Mit dem Dichtefluktuationsoperator

$$\Delta\hat{\rho}(\vec{r}) = \hat{\rho}(\vec{r}) - \rho(\vec{r}) \quad (2.121)$$

und der Tatsache, dass sich alle Einelektronenterme gegenseitig wegheben, da die Gesamtdichte ρ unabhängig von der Kopplungsstärke α ist, vereinfacht sich der Integrand aus Gleichung (2.117) zu:

$$W^\alpha = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\langle \Theta_{2c,0}^\alpha | \Delta\hat{\rho}(\vec{r})\Delta\hat{\rho}(\vec{r}') | \Theta_{2c,0}^\alpha \rangle - \langle \Theta_{\Phi,0} | \Delta\hat{\rho}(\vec{r})\Delta\hat{\rho}(\vec{r}') | \Theta_{\Phi,0} \rangle}{|\vec{r}-\vec{r}'|} . \quad (2.122)$$

Unter Zuhilfenahme der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_n |\Theta_{2c,n}^\alpha\rangle\langle\Theta_{2c,n}^\alpha| = [\mathbf{1}_1 \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_N] , \quad (2.123)$$

die für alle α gilt, kann der Erwartungswert des Produkts $\Delta\hat{\rho}(\vec{r})\Delta\hat{\rho}(\vec{r}')$, das insgesamt einen Zweielektronenoperator darstellt, als Summe über Produkte von Übergangsdichten

$$\rho_n^\alpha(\vec{r}) = \langle \Theta_{2c,0}^\alpha | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Theta_{2c,n}^\alpha \rangle = \langle \Theta_{2c,0}^\alpha | \Delta\hat{\rho}(\vec{r}) | \Theta_{2c,n}^\alpha \rangle \quad (2.124)$$

umgeschrieben werden. Letztere sind dabei lediglich Einelektronengrößen. Der exakte Ausdruck für die Grundzustandskorrelationsenergie aus Gleichung (2.116) vereinfacht sich dann zu

$$E^{\text{Corr}} = \int_0^1 d\alpha \sum_{n \neq 0} \left(E^{\text{C}}[\rho_n^\alpha] - E^{\text{C}}[\rho_n^0] \right) , \quad (2.125)$$

wobei ausgenutzt wurde, dass der Grundzustandserwartungswert von $\Delta\hat{\rho}$ verschwindet. Der Ausdruck

$$E^C[\rho_n^\alpha] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho_n^\alpha(\vec{r}) [\rho_n^\alpha(\vec{r}')]^*}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.126)$$

stellt in Analogie zu Gleichung (2.47) das reellwertige Coulomb-Funktional dar. Schließlich wird an dieser Stelle nochmals betont, dass die exakte Grundzustandskorrelationsenergie unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung über Gleichung (2.125) vollständig durch Eielektronengrößen, nämlich der Gesamtheit *aller* Übergangsdichten, dargestellt werden kann. Diese Übergangsdichten sind näherungsweise im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT bzw. TDH-Methode verfügbar und können über Gleichung (2.102) bzw. (2.103) berechnet werden, worauf in Abschnitt 2.3.2 eingegangen wird.

Die enge Verknüpfung der in diesem Abschnitt betrachteten Grundzustandskorrelationsenergie mit zweikomponentigen Responsemethoden wird auch über eine alternative Darstellung deutlich. Dabei wird das Fluktuations-Dissipations-Theorem am absoluten Temperaturnullpunkt^[132]

$$\sum_{n \neq 0} \rho_n^\alpha(\vec{r}) [\rho_n^\alpha(\vec{r}')]^* = - \int_0^\infty d\nu \frac{1}{\pi} \Im [\chi^\alpha(\vec{r}, \vec{r}', \nu)] \quad (2.127)$$

verwendet. χ^α ist die Responsefunktion bei Kopplungsstärke α , deren Lehmann-Darstellung aus Gleichung (2.104) bekannt ist. Dies erlaubt schließlich die exakte Darstellung der Grundzustandskorrelationsenergie aus Gleichung (2.125) über ein Frequenzintegral:^[129,133]

$$E^{\text{Corr}} = -\frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \int_0^\infty d\nu \int d^3r \int d^3r' \frac{1}{\pi} \frac{\Im [\chi^\alpha(\vec{r}, \vec{r}', \nu) - \chi^0(\vec{r}, \vec{r}', \nu)]}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.128)$$

2.3.2. Verknüpfung mit der zeitabhängigen Hartree-Methode

Im Rahmen der RPA wird die Grundzustandskorrelationsenergie über die aus der TDH-Methode – hier in ihrer zweikomponentigen Formulierung – verfügbaren Übergangsdichten $\rho_n^{\alpha, \text{TDH}}$ oder alternativ die Responsefunktion $\chi^{\alpha, \text{TDH}}$ näherungsweise berechnet. Das zweikomponentige TDH-Verfahren unter Berücksichtigung der Kopplungsstärke α ist in der allgemeinsten Variante über das nichthermitesche Eigenwertproblem aus Gleichung (2.70) definiert, wobei die Elemente der Orbitalrotationshessematrizen durch

$$A_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'}^{\alpha, \text{TDH}} = (\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}) \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}'} \delta_{\bar{\tau}\bar{\tau}'} + \alpha \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle, \quad (2.129)$$

$$B_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'}^{\alpha, \text{TDH}} = \alpha \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{b\bar{\tau}'} \rangle \quad (2.130)$$

2. Theoretische Grundlagen

gegeben sind. Dabei wurde die Kopplungsmatrix C , die nur den Coulomb-Term enthält, mit der Kopplungsstärke α skaliert. Mit den entsprechenden Übergangsdichten aus Gleichung (2.102) ergibt sich für die Grundzustandskorrelationsenergie aus Gleichung (2.125) unter Verwendung von Gleichung (2.126) im Rahmen der RPA zunächst:

$$\begin{aligned}
 E^{\text{Corr, RPA}} = & \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \sum_{n \neq 0} \sum_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}} \sum_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} \\
 & \left\{ \left(\left[X_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n}^{\alpha, \text{TDH}} \right]^* X_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}^{\alpha, \text{TDH}} - \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\tau}} \delta_{\bar{\sigma}'\bar{\tau}'} \right) \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \right. \\
 & + \left(\left[Y_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n}^{\alpha, \text{TDH}} \right]^* X_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}^{\alpha, \text{TDH}} - \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\tau}} \delta_{\bar{\sigma}'\bar{\tau}'} \right) \langle \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \\
 & + \left(\left[X_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n}^{\alpha, \text{TDH}} \right]^* Y_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}^{\alpha, \text{TDH}} - \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\tau}} \delta_{\bar{\sigma}'\bar{\tau}'} \right) \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{b\bar{\tau}'} \rangle \\
 & \left. + \left(\left[Y_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n}^{\alpha, \text{TDH}} \right]^* Y_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}^{\alpha, \text{TDH}} - \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\tau}} \delta_{\bar{\sigma}'\bar{\tau}'} \right) \langle \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} | \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} \rangle \right\}. \quad (2.131)
 \end{aligned}$$

Die Anwendung des Hellmann-Feynman-Theorems^[134] auf das nichthermitesche Eigenwertproblem aus Gleichung (2.70) und Vergleich mit Gleichungen (2.131) und (2.126) liefert dann die Beziehung

$$\frac{d\omega_n^{\alpha, \text{TDH}}}{d\alpha} = 2E^{\text{C}}[\rho_n^{\alpha, \text{TDH}}], \quad (2.132)$$

wodurch sich der Ausdruck für die Korrelationsenergie des elektronischen Grundzustands zu

$$E^{\text{Corr, RPA}} = \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \sum_{n \neq 0} \left(\frac{d\omega_n^{\alpha, \text{TDH}}}{d\alpha} - \frac{d\omega_n^{\alpha, \text{TDH}}}{d\alpha} \Big|_{\alpha=0} \right) \quad (2.133)$$

vereinfacht. Die Integration über die Kopplungsstärke kann nun analytisch ausgeführt werden, wobei sich schließlich für die Grundzustandskorrelationsenergie im Rahmen der zweikomponentigen RPA die sogenannte Plasmonformel

$$E^{\text{Corr, RPA}} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq 0} \left(\omega_n^{\text{TDH}} - \omega_n^{\text{TDA TDH}} \right) \quad (2.134)$$

ergibt.^[8,104] ω_n^{TDH} erhält man unter Verwendung von Gleichung (2.70) oder (2.91), wobei letztere im Falle der zweikomponentigen TDH-Theorie – im Gegensatz zur TDDFT – keine Näherung darstellt und erstere exakt reproduziert, siehe Abschnitt

2.3. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung

2.2.4.1. Dabei ist zu beachten, dass bei Verwendung von Gleichung (2.91) lediglich geschlossenschalige Systeme betrachtet werden können. $\omega_n^{\text{TDA TDH}}$ ist die TDH-Anregungsenergie unter Verwendung der TDA, Gleichung (2.94). Die Summe läuft über *alle* elektronischen Anregungen. Dieses Ergebnis ist analog zum nicht- bzw. skalarrelativistischen Resultat, jedoch werden die entsprechenden Anregungsenergien – bei voller Kopplungsstärke, d. h. $\alpha = 1$ – an dieser Stelle im Rahmen eines zweikomponentigen Formalismus berechnet. Dabei tritt in der Plasmonformel kein zusätzlicher Spin-Bahn-Beitrag auf.

Im Hinblick auf eine effiziente Implementierung einer zweikomponentigen RPA in das Modul `RIRPA`^[8,120] des Programmpakets `TURBOMOLE`,^[3] welche die bereits vorhandene Programmstruktur zur Behandlung der nicht- bzw. skalarrelativistischen Variante optimal ausnutzt, wird die Plasmonformel in

$$E^{\text{Corr, RPA}} = \frac{1}{2} \text{Sp} \left\{ \left[\Omega^{\text{TDH}} \right]^{1/2} - A^{\text{TDH}} \right\} \quad (2.135)$$

umgeschrieben. Die Grundzustandskorrelationsenergie in der RPA ist demnach mit der Spur der hermiteschen Matrizen Ω^{TDH} aus Gleichung (2.91) und A^{TDH} aus Gleichung (2.94) verknüpft. Gleichung (2.135) ist im zweikomponentigen Fall – im Gegensatz zur nicht- bzw. skalarrelativistischen Theorie – somit nur für geschlossenschalige Systeme gültig, da nur für solche die Matrix Ω^{TDH} aufgestellt werden kann, siehe Abschnitt 2.2.4.1.

Die Plasmonformel – und somit auch Gleichung (2.135) – besitzt offensichtlich das korrekte nicht- bzw. skalarrelativistische Limit, da die verwendeten zweikomponentigen Methoden bei Abwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung die nicht- bzw. skalarrelativistischen Anregungsenergien exakt reproduzieren, siehe Abschnitte 2.2.3 und 2.2.4.

Abschließend sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass auch eine Herleitung des vierkomponentigen Analogons der Plasmonformel auf Grundlage der Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung, Gleichung (2.16), möglich ist. Dabei bleibt die Form der Plasmonformel erhalten, lediglich die Anregungsenergien müssen auf Dirac-Coulomb-Breit-Niveau berechnet werden, siehe Anhang A.

2.4. Zweikomponentige GW-Methode

Experimentell messbare Größen wie Ionisierungsenergien, Elektronenaffinitäten und Bindungsenergien von Rumpfelektronen – beobachtbar im Rahmen der XPS – werden in quantenchemischen Rechnungen üblicherweise mit Einelektronenenergien – „Orbitalenergien“, z. B. $\epsilon_{i\bar{\sigma}}$ aus Gleichung (2.57) – in Verbindung gebracht. Im Rahmen der statischen HF-Theorie wird nach dem Theorem von Koopmans die erste vertikale Ionisierungsenergie mit dem Negativen der Energie des energetisch am höchsten liegenden besetzten Molekülorbitals (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) identifiziert.^[135] Trotz dieser formalen Rechtfertigung bleibt der Nachteil bestehen, dass die HF-Methode den Effekt der Elektronenkorrelation gänzlich unberücksichtigt lässt. Dagegen beschreibt die statische DFT innerhalb des in der Praxis relevanten KS-Formalismus einerseits näherungsweise, aber unsystematisch diesen Effekt über das XC-Funktional, andererseits führt die Verwendung dieser genähernten XC-Funktionale dazu, dass das Negative der HOMO-Energie in vielen Fällen nur schlecht mit der ersten Ionisierungsenergie aus dem Experiment übereinstimmt, obwohl ein DFT-Analogon zum Theorem von Koopmans existiert. Dabei bereitet insbesondere die genäherte Beschreibung des Austauschbeitrags, der im Rahmen der HF-Theorie exakt behandelt wird, Probleme.^[10,136,137] Dennoch werden die aus der DFT erhaltenen Einelektronenenergien oft mit vertikalen Ionisierungsenergien, Elektronenaffinitäten und Bindungsenergien von Elektronen im Allgemeinen in Verbindung gebracht.^[138–140]

Die Methode der Green-Funktion (G) mit dynamisch abgeschirmter Wechselwirkung (W) – die GW-Methode – behebt die Mängel der HF-Theorie und DFT bei der Beschreibung von Einelektronenenergien weitgehend:^[9,10] Sie geht von den aus einer statischen KS-Rechnung erhaltenen Einelektronenenergien aus, subtrahiert den XC-Beitrag und addiert stattdessen den HF-Austauschterm sowie einen systematisch abgeleiteten Anteil der Elektronenkorrelation. Die zentrale Größe im Rahmen der GW-Methode ist die Einelektronen-Green-Funktion, die direkt mit den Prozessen der Photoabsorption und Photoemission in Verbindung gebracht werden kann. Die Pole der Funktion definieren per Konstruktion die Einelektronenenergien. Die GW-Methode ist dabei eng verwandt mit der RPA, welche die Auswirkung der Elektronenkorrelation auf die Gesamtenergie systematisch berücksichtigt, siehe Abschnitt 2.3. Sie greift ebenfalls auf Größen – nämlich die Übergangsdichten bzw. Responsefunktion – zurück, die im Rahmen der TDH-Methode berechnet werden.^[141,142] Insgesamt stellt das GW-Verfahren schon seit langer Zeit eine bewährte Vorgehensweise zur Berechnung von Bandstrukturen, d. h. Einelektronenenergien,

von Festkörpern und Oberflächen dar, da die so bestimmten Eielektronenenergien signifikant besser mit experimentellen Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten übereinstimmen als die im Rahmen der HF-Theorie oder DFT erhaltenen.^[10,143,144] Bei finiten – d. h. isolierten – Systemen bietet sich zur Berechnung der *ersten* Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten die sogenannte Δ -SCF-Methode (*self-consistent field, SCF*) als weitaus weniger rechenintensive Alternative von vergleichbarer Genauigkeit an. Diese beschreibt die ersten Ionisierungsenergien (Elektronenaffinitäten) über die Differenzen der selbstkonsistent berechneten Gesamtenergien der Kationen (Anionen) und der neutralen Systeme.

Während die GW-Methode daher vielfach im Rahmen eines auf ebenen Wellen basierenden Formalismus betrachtet und implementiert wurde, gibt es nur sehr wenige Formulierungen, die auf eine Behandlung von isolierten molekularen Systemen abzielen.^[11,145] Erst vor Kurzem wurde die nichtiterative G_0W_0 -Variante von van Setten, Weigend und Evers in das Programmpaket TURBOMOLE,^[3] das lokalisierte Basisfunktionen verwendet, implementiert.^[11] Mit Hilfe dieser Implementierung konnte gezeigt werden, dass die GW-Methode auch im Falle molekularer Systeme der HF-Theorie und DFT überlegen ist: Für einen Testsatz mit 27 Molekülen wurde eine signifikant bessere Übereinstimmung der berechneten Eielektronenenergien mit den Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten aus dem Experiment erhalten. Im Falle der ersten vertikalen Ionisierungsenergie beträgt der absolute Fehler maximal 1.2 eV und üblicherweise weniger als 0.6 eV.

Die bisherigen, auf eine Behandlung von isolierten molekularen Systemen ausgelegten Formulierungen der GW-Methode beschränken sich stets auf die nicht- bzw. skalarrelativistische Theorie.^[11,145] Da es insbesondere für schwere Elemente aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zu messbaren Aufspaltungen der Eielektronenenergien kommt, ist es jedoch wünschenswert, diesen Effekt auch im Rahmen der GW-Methode zu erfassen, die eine Verbesserung gegenüber der HF-Theorie sowie DFT hinsichtlich der Berechnung von Eielektronenenergien darstellt. Dies geschah bisher lediglich im Rahmen von Formulierungen auf Basis ebener Wellen,^[146–150] weshalb in den nachfolgenden Abschnitten die Herleitung einer zweikomponentigen Variante der GW-Methode skizziert wird, welche die routinemäßige Behandlung molekularer Systeme erlaubt und erstmals im Rahmen dieser Arbeit publiziert wurde, siehe Referenz [151]. Dabei kann – wie im Falle der zweikomponentigen RPA – auf die in Abschnitt 2.2 erbrachten Vorarbeiten zurückgegriffen werden. In Abschnitt 2.4.1 erfolgt zunächst die Verallgemeinerung der sogenannten Hedin-Gleichungen auf einen zweikomponentigen Formalismus sowie die Einführung der

2. Theoretische Grundlagen

G_0W_0 -Näherung. Anschließend werden in Abschnitt 2.4.2 unter Verwendung der Responsefunktion aus der zweikomponentigen TDH-Theorie die sogenannten Quasiteilchengleichungen zur Berechnung der Eielektronenenergien im Rahmen der zweikomponentigen G_0W_0 -Methode aufgestellt.

2.4.1. Hedin-Gleichungen und G_0W_0 -Näherung

In enger Anlehnung an die Herleitung der Eielektronenenergien im Rahmen der nicht- bzw. skalarrelativistischen GW-Methode von van Setten, Weigend und Evers^[11] wird zunächst die Bewegungsgleichung der zweikomponentigen Eielektronen-Green-Funktion \mathbf{G} betrachtet:^[9]

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} - \hat{t}_1 \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} - \hat{v}^{\text{Ke}}(\vec{r}_1) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} - \hat{h}^{\text{SR}}(\vec{r}_1) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} - \vec{\sigma} \hat{h}^{\text{SO}}(\vec{r}_1) \otimes \mathbf{1} \right. \\ & \quad \left. - \hat{v}^{\text{C}}(\vec{r}_1) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \right] \mathbf{G}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) - \int d^3r_3 dt_3 \hat{\Sigma}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_3, t_3) \mathbf{G}(\vec{r}_3, t_3, \vec{r}_2, t_2) \\ & = \delta^3(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} . \end{aligned} \quad (2.136)$$

Die Eielektronenoperatoren in der eckigen Klammer wurden bereits in den vorhergehenden Abschnitten definiert: \hat{t} stellt den Operator der kinetischen Energie aus Gleichung (2.11) dar, \hat{v}^{Ke} ist das Kern-Elektron-Potential aus Gleichung (2.19), \hat{h}^{SR} der skalarrelativistische Beitrag, siehe Gleichung (2.25), und $\vec{\sigma} \hat{h}^{\text{SO}}$ der im Spinraum eines Elektrons am Ort \vec{r}_1 nichtdiagonale Spin-Bahn-Term, siehe Gleichung (2.26). \hat{v}^{C} beschreibt das Coulomb-Potential aus Gleichung (2.53). Die linke Seite des Tensorprodukts bezieht sich auf ein Elektron am Ort \vec{r}_1 , die rechte Seite auf ein Elektron bei \vec{r}_2 . Bei der Integration über mehrere Variablen wird im Folgenden aus Gründen der Uberblicklichkeit lediglich ein Integralzeichen angeführt. Die zweikomponentige Eielektronen-Green-Funktion $\mathbf{G}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeitsamplitude, dass ein Elektron, welches bei (\vec{r}_2, t_2) erzeugt wurde, bei (\vec{r}_1, t_1) aufgefunden wird – hier unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Wie bereits erwähnt, ist \mathbf{G} dabei offensichtlich mit den Prozessen der Photoabsorption und Photoemission verknüpft. Die Eielektronenenergien – sowie Eielektronenlebensdauern – ergeben sich direkt aus den Polen von \mathbf{G} . Auf die Berechnung des sogenannten Selbstenergieoperators $\hat{\Sigma}$, der den Einfluss des Austauschs und der Elektronenkorrelation beschreibt, wird an späterer Stelle eingegangen. Die Anwesenheit des Spin-Bahn-Terms $\vec{\sigma} \hat{h}^{\text{SO}}$ in Gleichung (2.136) bedingt, dass \mathbf{G} und $\hat{\Sigma}$ im Gegensatz zur nicht- bzw. skalarrelativistischen Beschreibung durch (2×2) -Matrizen im Spinraum dargestellt werden müssen.

Die Lösung von Gleichung (2.136), beschrieben durch die wechselwirkende Green-Funktion \mathbf{G} , kann aus der nichtwechselwirkenden Green-Funktion \mathbf{G}^0 über die Dyson-Gleichung

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) &= \mathbf{G}^0(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) \\ &+ \int d^3r_3 dt_3 d^3r_4 dt_4 \mathbf{G}^0(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_3, t_3) \hat{\Sigma}(\vec{r}_3, t_3, \vec{r}_4, t_4) \mathbf{G}(\vec{r}_4, t_4, \vec{r}_2, t_2) \end{aligned} \quad (2.137)$$

berechnet werden. \mathbf{G}^0 ist dabei bezüglich des Hartree-Grundzustands zu bestimmen, d. h. über Gleichung (2.136) unter Vernachlässigung von $\hat{\Sigma}$. Gleichung (2.137) sowie die folgenden Gleichungen

$$\begin{aligned} \hat{\Sigma}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) &= i \int d^3r_3 dt_3 d^3r_4 dt_4 \mathbf{G}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_3, t_3 + \eta) \hat{\Gamma}(\vec{r}_3, t_3, \vec{r}_2, t_2, \vec{r}_4, t_4) \\ &\times \hat{\mathbf{W}}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_4, t_4), \end{aligned} \quad (2.138)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{W}}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) &= \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \delta(t_1 - t_2) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \\ &+ \int d^3r_3 dt_3 d^3r_4 dt_4 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} \delta(t_1 - t_3) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \\ &\times P(\vec{r}_3, t_3, \vec{r}_4, t_4) \hat{\mathbf{W}}(\vec{r}_4, t_4, \vec{r}_2, t_2), \end{aligned} \quad (2.139)$$

$$\begin{aligned} P(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) &= -i \int d^3r_3 dt_3 d^3r_4 dt_4 \mathbf{G}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_3, t_3) \hat{\Gamma}(\vec{r}_3, t_3, \vec{r}_2, t_2, \vec{r}_4, t_4) \\ &\times \mathbf{G}(\vec{r}_4, t_4, \vec{r}_1, t_1 + \eta) \end{aligned} \quad (2.140)$$

und

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2, \vec{r}_3, t_3) &= \delta^3(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2) \delta^3(\vec{r}_2 - \vec{r}_3) \delta(t_2 - t_3) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \\ &+ \int d^3r_4 dt_4 d^3r_5 dt_5 d^3r_6 dt_6 d^3r_7 dt_7 \frac{\delta \hat{\Sigma}(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2)}{\delta \mathbf{G}(\vec{r}_4, t_4, \vec{r}_5, t_5)} \\ &\times \mathbf{G}(\vec{r}_4, t_4, \vec{r}_6, t_6) \hat{\Gamma}(\vec{r}_6, t_6, \vec{r}_7, t_7, \vec{r}_3, t_3) \mathbf{G}(\vec{r}_7, t_7, \vec{r}_5, t_5) \end{aligned} \quad (2.141)$$

stellen die zweikomponentigen Hedin-Gleichungen dar.^[9,10] Sie geben eine Vorschrift an, wie die exakte wechselwirkende Green-Funktion unter der Annahme der nichtrelativistischen interelektronischen Coulomb-Wechselwirkung zu erhalten ist.^[149] Gleichung (2.138) definiert den zweikomponentigen Selbstenergieoperator $\hat{\Sigma}$ in Abhängigkeit von der dynamisch abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung $\hat{\mathbf{W}}$

2. Theoretische Grundlagen

und dem sogenannten Vertexoperator $\hat{\Gamma}$. η beschreibt eine infinitesimale Zahl, die reell und positiv ist. Gleichung (2.139) verknüpft $\hat{\mathbf{W}}$ mit dem im Spinraum beider Elektronen diagonalen Coulomb-Term und der Polarisationsfunktion P . Letztere ist über Gleichung (2.140) gegeben. Gleichung (2.141) stellt die zweikomponentige Bethe-Salpeter-Gleichung dar.

Durch Vernachlässigung des letzten Summanden in der Bethe-Salpeter-Gleichung gelangt man schließlich – in Analogie zum nicht- bzw. skalarrelativistischen Fall – zur GW-Näherung. Der energieabhängige zweikomponentige Selbstenergieoperator, der Austausch- und Korrelationseffekte beschreibt, ergibt sich dann aus Gleichung (2.138) zu:

$$\hat{\Sigma}[\mathbf{G}](\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\nu e^{-i\nu\eta} \mathbf{G}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E - \nu) \hat{\mathbf{W}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \nu). \quad (2.142)$$

Er ist ein Funktional von \mathbf{G} und muss deshalb in der Praxis iterativ berechnet werden. Dies ist ähnlich wie in der DFT, wo die XC-Energie bzw. das XC-Potential Funktionale der elektronischen Grundzustandsdichte darstellen, siehe Abschnitt 2.2.2. Im Gegensatz zum XC-Potential ist $\hat{\Sigma}$ jedoch wie das HF-Austauschpotential nichtlokal im Ortsraum. Des Weiteren ist $\hat{\Sigma}$ über die Fourier-Darstellung von \mathbf{G} energieabhängig.

Neben der aufwendigen selbstkonsistenten Berechnung von Gleichung (2.142) existieren weitere Schemata, über die genäherte Lösungen erhalten werden können.^[11] Im Falle des sogenannten GW_0 -Verfahrens wird die dynamisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung $\hat{\mathbf{W}}$ einmal für ein Referenzsystem berechnet und in den anschließenden Iterationen festgehalten. Wird Gleichung (2.142) insgesamt lediglich einmal ausgewertet, so spricht man von der G_0W_0 -Näherung, welche im Folgenden stets betrachtet wird. Üblicherweise liegen dabei die Ergebnisse, die unter Verwendung eines KS-Referenzsystems erhalten werden, nahe bei den vollständig selbstkonsistenten Lösungen, welche unabhängig vom gewählten Referenzsystem sind.^[11,152,153] Die zweikomponentige KS-Green-Funktion ist durch

$$\mathbf{G}^{\text{KS}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = \sum_{i\vec{\sigma}} \frac{\Phi_{i\vec{\sigma}}(\vec{r}_1) \Phi_{i\vec{\sigma}}^\dagger(\vec{r}_2)}{E - \epsilon_{i\vec{\sigma}} - i\eta} + \sum_{a\vec{\tau}} \frac{\Phi_{a\vec{\tau}}(\vec{r}_1) \Phi_{a\vec{\tau}}^\dagger(\vec{r}_2)}{E - \epsilon_{a\vec{\tau}} + i\eta} \quad (2.143)$$

gegeben, wobei die Spinoren und deren Energien aus den zweikomponentigen statischen KS-Gleichungen, Gleichung (2.57), erhalten werden.

Hinsichtlich der Behandlung molekularer Systeme ist es vorteilhaft, die dynamisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung $\hat{\mathbf{W}}$ aus Gleichung (2.139) in Abhängigkeit der Responsefunktion χ wie folgt auszudrücken

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{W}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \nu) &= \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \\ &+ \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \int d^3r_3 d^3r_4 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} \chi(\vec{r}_3, \vec{r}_4, \nu) \frac{1}{|\vec{r}_4 - \vec{r}_2|}, \end{aligned} \quad (2.144)$$

da letztere über quantenchemische Responsemethoden wie die zweikomponentige TDDFT bzw. TDH-Methode näherungsweise bestimmt werden kann, siehe Gleichung (2.104).

2.4.2. Einelektronenenergien aus den Quasiteilchengleichungen

Die Berechnung der Einelektronenenergien unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen der zweikomponentigen G_0W_0 -Methode erfolgt über die sogenannten Quasiteilchengleichungen. Diese sind analog zu den zweikomponentigen statischen KS-Gleichungen definiert, siehe Gleichung (2.57), wobei das XC-Potential \hat{v}_{XC} durch den Selbstenergieoperator $\hat{\Sigma}$ ersetzt wird. Anschließend geht man wie in der Arbeit von van Setten, Weigend und Evers für den nicht- bzw. skalarrelativistischen Fall beschrieben vor:^[11] Zunächst werden die in den zweikomponentigen Quasiteilchengleichungen auftretenden Spinoren durch die KS-Referenzspinoren approximiert. Danach wird die resultierende Gleichung linearisiert und nur der Realteil betrachtet. Daraus ergibt sich näherungsweise für die Einelektronenenergien im Rahmen der zweikomponentigen G_0W_0 -Methode:^[10,11]

$$\begin{aligned} \epsilon_{p\bar{v}}^{G_0W_0} &= \epsilon_{p\bar{v}} + \Re(Z_{p\bar{v}}) \left[(1 - c^X) \langle \Phi_{p\bar{v}} | \hat{\Sigma}^X | \Phi_{p\bar{v}} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \Re \left(\langle \Phi_{p\bar{v}} | \hat{\Sigma}^{\text{Corr}}(\epsilon_{p\bar{v}}) | \Phi_{p\bar{v}} \rangle \right) - \langle \Phi_{p\bar{v}} | \hat{v}^{\text{XC}} | \Phi_{p\bar{v}} \rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.145)$$

Dabei wird der XC-Beitrag von den Einelektronenenergien des KS-Referenzsystems subtrahiert und stattdessen der Beitrag des zweikomponentigen Selbstenergieoperators aus Gleichung (2.142) addiert. Letzterer lässt sich in zwei Beiträge unterteilen: Der Austauschterm $\hat{\Sigma}^X$ stammt vom ersten Summanden, der energieabhängige Korrelationsbeitrag $\hat{\Sigma}^{\text{Corr}}$ vom letzten Summanden in Gleichung (2.144). c^X ist der reelle Hybridmischungsparameter, der bereits in Abschnitt 2.2 eingesetzt wurde und den Anteil des HF-Austauschs bei der Berechnung des Referenzzustands wiedergibt.

2. Theoretische Grundlagen

Die Auswertung des Austauschbeitrags zu den Einelektronenenergien liefert^[11]

$$\langle \Phi_{p\bar{v}} | \hat{\Sigma}^X | \Phi_{p\bar{v}} \rangle = - \sum_{i\bar{\sigma}} \langle \Phi_{p\bar{v}} \Phi_{i\bar{\sigma}} | \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{p\bar{v}} \rangle, \quad (2.146)$$

was identisch zum HF-Austauschterm ist. Der energieabhängige Korrelationsbeitrag ergibt sich näherungsweise unter Verwendung der Responsefunktion χ^{TDH} aus Gleichung (2.104) im Rahmen der zweikomponentigen TDH-Methode – siehe auch Gleichungen (2.129) und (2.130) mit $\alpha = 1 - \text{zu}$:^[11]

$$\begin{aligned} \Re \left(\langle \Phi_{p\bar{v}} | \hat{\Sigma}^{\text{Corr}}(\epsilon_{p\bar{v}}) | \Phi_{p\bar{v}} \rangle \right) = \\ \sum_{n \neq 0} \left[\sum_{i\bar{\sigma}} \left| \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} 1 | \Phi_{p\bar{v}} \rho_n^{\text{TDH}} \rangle \right|^2 \frac{\epsilon_{p\bar{v}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}} + \omega_n^{\text{TDH}}}{(\epsilon_{p\bar{v}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}} + \omega_n^{\text{TDH}})^2 + 4\eta^2} \right. \\ \left. + \sum_{a\bar{\tau}} \left| \langle \Phi_{a\bar{\tau}} 1 | \Phi_{p\bar{v}} \rho_n^{\text{TDH}} \rangle \right|^2 \frac{\epsilon_{p\bar{v}} - \epsilon_{a\bar{\tau}} - \omega_n^{\text{TDH}}}{(\epsilon_{p\bar{v}} - \epsilon_{a\bar{\tau}} - \omega_n^{\text{TDH}})^2 + 4\eta^2} \right]. \quad (2.147) \end{aligned}$$

Der Vorfaktor

$$\Re(Z_{p\bar{v}}) = \left[1 - \Re \left(\left\langle \Phi_{p\bar{v}} \left| \frac{d\hat{\Sigma}^{\text{Corr}}(E)}{dE} \right|_{E=\epsilon_{p\bar{v}}} \Phi_{p\bar{v}} \right\rangle \right) \right]^{-1} \quad (2.148)$$

erscheint in Gleichung (2.145) aufgrund der Linearisierung, wobei:

$$\begin{aligned} \Re \left(\left\langle \Phi_{p\bar{v}} \left| \frac{d\hat{\Sigma}^{\text{Corr}}(E)}{dE} \right|_{E=\epsilon_{p\bar{v}}} \Phi_{p\bar{v}} \right\rangle \right) = \\ \sum_{n \neq 0} \left[\sum_{i\bar{\sigma}} \left| \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} 1 | \Phi_{p\bar{v}} \rho_n^{\text{TDH}} \rangle \right|^2 \frac{4\eta^2 - (\epsilon_{p\bar{v}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}} + \omega_n^{\text{TDH}})^2}{[(\epsilon_{p\bar{v}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}} + \omega_n^{\text{TDH}})^2 + 4\eta^2]^2} \right. \\ \left. + \sum_{a\bar{\tau}} \left| \langle \Phi_{a\bar{\tau}} 1 | \Phi_{p\bar{v}} \rho_n^{\text{TDH}} \rangle \right|^2 \frac{4\eta^2 - (\epsilon_{p\bar{v}} - \epsilon_{a\bar{\tau}} - \omega_n^{\text{TDH}})^2}{[(\epsilon_{p\bar{v}} - \epsilon_{a\bar{\tau}} - \omega_n^{\text{TDH}})^2 + 4\eta^2]^2} \right]. \quad (2.149) \end{aligned}$$

Für die Matrixelemente der Übergangsdichten ρ_n^{TDH} ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (2.102) bzw. (2.103)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{q\bar{i}} 1 | \Phi_{p\bar{v}} \rho_n^{\text{TDH}} \rangle = \sum_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} \left[\langle \Phi_{q\bar{i}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} | \Phi_{p\bar{v}} \Phi_{b\bar{\tau}'} \rangle X_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}^{\text{TDH}} \right. \\ \left. + \langle \Phi_{q\bar{i}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \Phi_{p\bar{v}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle Y_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}^{\text{TDH}} \right] \quad (2.150) \end{aligned}$$

$$\stackrel{\text{Ziegler}}{=} \sum_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} \langle \Phi_{q\bar{i}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \Phi_{p\bar{v}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \sqrt{\frac{\epsilon_{b\bar{\tau}'} - \epsilon_{j\bar{\sigma}'}}{\omega_n^{\text{TDH}}}} (X + Y)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}{}^{\text{TDH}} \quad (2.151)$$

abhängig davon, ob das nichthermitesche, Gleichung (2.70), oder das hermitesche Eigenwertproblem, Gleichung (2.91), im Rahmen der zweikomponentigen TDH-Methode gelöst wird. Beide Eigenwertprobleme führen an dieser Stelle zu identischen Ergebnissen, jedoch ist letzteres auf geschlossenschalige Systeme beschränkt. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Gleichungen zur Berechnung der Eielektronenenergien in der zweikomponentigen G_0W_0 -Theorie sind analog zu den nicht- bzw. skalarrelativistischen Ausdrücken, jedoch werden die auftretenden Referenzspinoren $\Phi_{p\bar{v}}$, deren Energien $\epsilon_{p\bar{v}}$ und die Gesamtheiten *aller* Übergangsdichten ρ_n^{TDH} sowie *aller* Anregungsenergien ω_n^{TDH} im Rahmen eines zweikomponentigen Formalismus berechnet. Es tritt kein zusätzlicher Spin-Bahn-Beitrag bei dem hier geschilderten Verfahren zur Berechnung der Eielektronenenergien auf.

Der Ausdruck für die Eielektronenenergien im Rahmen der zweikomponentigen G_0W_0 -Methode, Gleichung (2.145), besitzt offensichtlich das korrekte nicht- bzw. skalarrelativistische Limit, da die zur Beschreibung des Referenzzustands und der Anregungen verwendeten zweikomponentigen Methoden im nicht- bzw. skalarrelativistischen Grenzfall korrekt sind, siehe Abschnitt 2.2.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass Betrachtungen auf Basis der vierkomponentigen Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung, Gleichung (2.16), möglich sind, falls von entsprechend modifizierten Hedin-Gleichungen ausgegangen wird.^[146,147]

Wie im Falle der Grundzustandskorrelationsenergie im Rahmen der RPA, siehe Abschnitt 2.3, muss bei der Berechnung des Korrelationsbeitrags zu den Eielektronenenergien in der G_0W_0 -Methode über *alle* elektronischen Anregungen summiert werden. Dies rührt daher, dass der Effekt der Elektronenkorrelation unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung in beiden Methoden gleichermaßen über die Responsefunktion aus Gleichung (2.104) im Rahmen der zweikomponentigen TDH-Theorie beschrieben wird.^[141,142] Die Abhängigkeit der Grundzustandskorrelationsenergie im Rahmen der RPA von der Responsefunktion ist dabei über Gleichung (2.128) gegeben, während der Korrelationsbeitrag zu den Eielektronenenergien in der G_0W_0 -Methode, Gleichung (2.145), über den Selbstenergieoperator, Gleichung (2.142), von der dynamisch abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung und somit der Responsefunktion abhängt, siehe Gleichung (2.144).

3. Implementierung

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Implementierungen der zweikomponentigen Varianten der TDDFT, RPA sowie GW-Methode in das Programmpaket TURBOMOLE^[3] gegeben. In Abschnitt 3.1 wird kurz auf die zugrundeliegende Entwicklung der Gleichungen in einer finiten Basis eingegangen sowie eine Methode zur effizienten Berechnung der Coulomb-Integrale vorgestellt. Nach diesen vorbereitenden Überlegungen folgen in Abschnitt 3.2 die detaillierten Beschreibungen der Implementierung der zweikomponentigen TDDFT unter Verwendung der Ziegler-Näherung sowie der Behandlung des HF-Austauschs im Rahmen der TDA. Im Anschluss wird die Funktionsweise eines Skripts zur Visualisierung von Differenzdichten kurz erläutert. Abschließend werden in den Abschnitten 3.3 und 3.4 die Programmabläufe im Falle der zweikomponentigen Varianten der RPA sowie des GW-Verfahrens diskutiert.

3.1. Vorbereitungen

3.1.1. Entwicklung in einer finiten Basis

Die Kopplungsmatrix C aus Gleichung (2.65) zusammen mit dem nichtkollinearen XC-Kern für geschlossenschalige Systeme aus Gleichung (2.74) stellen die zentralen Größen dar, die bei der Implementierung der zweikomponentigen TDDFT im Rahmen der Ziegler-Näherung, siehe Abschnitt 2.2.4.1, sowie der zweikomponentigen TDA, siehe Abschnitt 2.2.4.2, zu betrachten sind. Der Ausdruck

$$C_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} = J_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} + R_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} + \sum_{k=x,y,z} S_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}',k} - c^X K_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} \quad (3.1)$$

ergibt sich unter Verwendung der in Gleichung (2.80) vorgestellten Unterteilung des XC-Beitrags in einen zeitumkehrsymmetrischen (R) und einen zeitumkehrantisymmetrischen Anteil ($\sum_{k=x,y,z} S_k$). J beschreibt den Coulomb-Term und K den HF-Austauschbeitrag. Wie in den Abschnitten 2.3 und 2.4 geschildert wurde, hängen die zweikomponentigen Korrelationsmethoden der RPA und der GW-Näherung

3. Implementierung

ebenfalls eng mit dieser Kopplungsmatrix zusammen. Hierbei muss lediglich der Coulomb-Term berücksichtigt werden, was zur zweikomponentigen TDH-Methode führt.

Zur effizienten Behandlung molekularer Systeme werden die in den Kopplungsmatrixelementen auftretenden zweikomponentigen Spinoren

$$\Phi_{p\bar{v}}(\vec{r}) = \sum_{\mu} \begin{pmatrix} c_{\mu p\bar{v}}^{\alpha} \\ c_{\mu p\bar{v}}^{\beta} \end{pmatrix} \xi_{\mu}(\vec{r}) \quad (3.2)$$

in einer endlichen Basis von reellen atomzentrierten Gauß-Funktionen ξ_{μ} , den sogenannten Atomorbitalen (*atomic orbitals*, AOs), entwickelt. Die Summation läuft dabei über alle Basisfunktionen (bf), $\mu = 1, 2, \dots, N^{\text{bf}}$. $c_{\mu p\bar{v}}^{\alpha}$ und $c_{\mu p\bar{v}}^{\beta}$ stellen die komplexen Entwicklungskoeffizienten dar. Einsetzen der obigen Entwicklung ergibt für den Coulomb-Term

$$\begin{aligned} J_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} &= \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \\ &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} \left[c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} \right. \\ &\quad \left. + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\beta*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} \right] J_{\mu\nu\kappa\lambda}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

wobei

$$J_{\mu\nu\kappa\lambda} = \langle \xi_{\mu} \xi_{\kappa} | \xi_{\nu} \xi_{\lambda} \rangle \quad (3.4)$$

das reelle Coulomb-Matrixelement in der AO-Basis beschreibt. Der zeitumkehrsymmetrische XC-Anteil, der die zweiten Ableitungen des XC-Funktional nach der Gesamtdichte enthält, siehe Gleichung (2.81), wird zu

$$\begin{aligned} R_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} &= \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, sy}} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \\ &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} \left[c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} \right. \\ &\quad \left. + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\beta*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} \right] R_{\mu\nu\kappa\lambda}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

mit dem reellen Matrixelement

$$R_{\mu\nu\kappa\lambda} = \langle \xi_{\mu} \xi_{\kappa} | \hat{f}^{\text{XC, sy}} | \xi_{\nu} \xi_{\lambda} \rangle. \quad (3.6)$$

Entsprechend ergeben sich die drei Komponenten des zeitumkehrantisymmetrischen XC-Anteils zu

$$\begin{aligned} S_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', x} &= \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\sigma_x \Phi_{a\bar{\tau}}) (\sigma_x \Phi_{j\bar{\sigma}'}) \rangle \\ &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} \left[c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\beta*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} \right. \\ &\quad \left. + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\beta*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} \right] S_{\mu\nu\kappa\lambda}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned}
 S_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', y} &= \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\boldsymbol{\sigma}_y \Phi_{a\bar{\tau}}) (\boldsymbol{\sigma}_y \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \\
 &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} \left[-c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\beta*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} \right. \\
 &\quad \left. + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} - c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\beta*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} \right] S_{\mu\nu\kappa\lambda} , \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', z} &= \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | (\boldsymbol{\sigma}_z \Phi_{a\bar{\tau}}) (\boldsymbol{\sigma}_z \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle \\
 &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} \left[c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} - c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\beta*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} \right. \\
 &\quad \left. - c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\beta*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} \right] S_{\mu\nu\kappa\lambda} . \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

Dabei ist

$$S_{\mu\nu\kappa\lambda} = \langle \xi_{\mu} \xi_{\kappa} | \hat{f}^{\text{XC, as}} | \xi_{\nu} \xi_{\lambda} \rangle \quad (3.10)$$

das reelle Matrixelement der zweiten Ableitungen des XC-Funktional nach der nichtkollinearen Spindichte in der AO-Basis, siehe Gleichung (2.82). Der letzte Beitrag in Gleichung (3.1) ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
 K_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} &= \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \Phi_{j\bar{\sigma}'} \Phi_{a\bar{\tau}} \rangle \\
 &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} \left[c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\alpha*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} \right. \\
 &\quad \left. + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\beta*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\alpha} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\beta*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\beta} \right] K_{\mu\nu\kappa\lambda} , \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

wobei

$$K_{\mu\nu\kappa\lambda} = \langle \xi_{\mu} \xi_{\kappa} | \xi_{\lambda} \xi_{\nu} \rangle \quad (3.12)$$

das reelle HF-Austauschmatrixelement in der AO-Basis beschreibt.

Insgesamt folgt daraus die kompakte Darstellung der Kopplungsmatrix in Abhängigkeit der komplexen Entwicklungskoeffizienten sowie der reellen Zweielektronenintegrale in der AO-Basis:

$$\begin{aligned}
 C_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} &= \sum_{\mu\sigma\nu\tau} \sum_{\kappa\tau'\lambda\sigma'} c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\sigma*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\tau} c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\tau'*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\sigma'} \\
 &\quad \left\{ \left[J_{\mu\nu\kappa\lambda} + R_{\mu\nu\kappa\lambda} + S_{\mu\nu\kappa\lambda} (2\delta_{\sigma\sigma'} - 1) \right] \delta_{\sigma\tau} \delta_{\sigma'\tau'} \right. \\
 &\quad \left. + \left[2S_{\mu\nu\kappa\lambda} (1 - \delta_{\sigma\tau}) - c^X K_{\mu\nu\kappa\lambda} \right] \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\tau\tau'} \right\} . \quad (3.13)
 \end{aligned}$$

Eine schematische Übersicht ist in Tabelle 3.1 gegeben. Hierbei ist insbesondere die blockdiagonale Struktur bezüglich der Indexpaare $\sigma\tau$ und $\sigma'\tau'$ bemerkenswert.

3. Implementierung

Tab. 3.1.: Schematische Darstellung der Entwicklung der Kopplungsmatrix C in der AO-Basis, Gleichung (3.13). Nach rechts ist das Indexpaar $\sigma'\tau'$ aufgetragen, nach unten $\sigma\tau$.

	$\alpha\alpha$	$\beta\beta$	$\alpha\beta$	$\beta\alpha$
$\alpha\alpha$	$J + R + S - c^X K$	$J + R - S$	0	0
$\beta\beta$	$J + R - S$	$J + R + S - c^X K$	0	0
$\alpha\beta$	0	0	$2S - c^X K$	0
$\beta\alpha$	0	0	0	$2S - c^X K$

Im nicht- bzw. skalarrelativistischen Grenzfall, in dem die komplexen Spinoren aus Gleichung (3.2) zu reellen Eigenfunktionen von \hat{s}_z werden, stellt der linke obere Block ($\sigma = \tau$ und $\sigma' = \tau'$) ein Schema zur Implementierung von Singulettanregungen dar, während der vollständig davon entkoppelte rechte untere Block ($\sigma \neq \tau$ und $\sigma' \neq \tau'$) die zu implementierenden Gleichungen im Falle von Triplettanregungen beschreibt.^[2] Sind die Spinoren aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung keine Eigenfunktionen von \hat{s}_z , wie hier angenommen, so kommt es über die Entwicklungskoeffizienten aus Gleichung (3.2) zu einer Kopplung der beiden beschriebenen Blöcke bzw. Anregungsklassen.

3.1.2. RI-Näherung

Die sogenannte *resolution of the identity* (RI) Näherung zur Auswertung der Coulomb-Integrale $J_{\mu\nu\kappa\lambda}$ ermöglicht in Berechnungen ohne HF-Austauschbeitrag, d.h. $c^X = 0$, eine Verkürzung der Rechenzeit um etwa eine Größenordnung.^[154–159] Dabei ist die zugrundeliegende Idee, die direkte Berechnung der vierfach indizierten Zweielektronenintegrale $J_{\mu\nu\kappa\lambda}$ zu umgehen und stattdessen diese Größen näherungsweise über eine Summe dreifach indizierter Zweielektronenintegrale auszuwerten. Dazu werden Produkte der Basisfunktionen ξ_μ in einer geringen Anzahl sogenannter Auxiliärbasisfunktionen ζ_P entwickelt, die ebenfalls durch reelle atomzentrierte Gauß-Funktionen gegeben sind. Die Entwicklungskoeffizienten können über die Bedingung, dass der Fehler in der Coulomb-Energie minimal wird, bestimmt werden. Der durch diese Entwicklung entstehende Fehler in den elektronischen Anregungsenergien, Grundzustandsgesamtenergien oder Einelektronenenergien ist bei Verwendung sorgfältig optimierter Auxiliärbasisätze – sowohl im Rahmen einer nicht-

bzw. skalarrelativistischen Behandlung als auch bei Einsatz eines zweikomponentigen Formalismus – im Allgemeinen viel kleiner als der Methoden- und Basisfehler und daher vernachlässigbar. ^[4,8,11,120,160]

Letztendlich gelangt man im Rahmen der RI-Näherung zu folgendem Ausdruck für das Coulomb-Matrixelement aus Gleichung (3.4):

$$\begin{aligned} J_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{RI}} &= \langle \xi_\mu \xi_\kappa | \xi_\nu \xi_\lambda \rangle^{\text{RI}} = \sum_T \left[\underbrace{\sum_P \langle \xi_\mu 1 | \xi_\nu \zeta_P \rangle (L^{-1})_{PT}}_{=O_{\mu\nu,T}} \right] \left[\underbrace{\sum_R (L^{-1})_{TR} \langle \zeta_R \xi_\kappa | 1 \xi_\lambda \rangle}_{=O_{T,\kappa\lambda}} \right] \\ &= \sum_T O_{\mu\nu,T} O_{T,\kappa\lambda} . \end{aligned} \quad (3.14)$$

Die Summationen laufen dabei über alle Auxiliärbasisfunktionen (auxbf), $P = 1, 2, \dots, N^{\text{auxbf}}$. Die Matrix L wird aus der Cholesky-Zerlegung der zweifach indizierten Zweielektronenintegrale

$$\langle \zeta_P 1 | 1 \zeta_R \rangle = \sum_T L_{PT} L_{TR} \quad (3.15)$$

gewonnen. ^[161] Der Effizienzgewinn besteht schließlich darin, dass die Kontraktion des Coulomb-Matrixelements mit einer zweifach indizierten, dichteartigen Größe nun nicht mehr wie $\mathcal{O}([N^{\text{bf}}]^4)$ skaliert, sondern über Gleichung (3.14) durch zwei $\mathcal{O}([N^{\text{bf}}]^2 N^{\text{auxbf}})$ -Schritte ersetzt wird. In Analogie zu Gleichung (3.14) lässt sich der Coulomb-Term in der Basis der Spinoren, siehe Gleichung (3.3), im Rahmen der RI-Näherung darstellen als

$$J_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'}^{\text{RI}} = \langle \Phi_{i\bar{\sigma}} \Phi_{b\bar{\tau}'} | \Phi_{a\bar{\tau}} \Phi_{j\bar{\sigma}'} \rangle^{\text{RI}} = \sum_T O_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau},T} O_{T, b\bar{\tau}' j\bar{\sigma}'} , \quad (3.16)$$

wobei

$$O_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau},T} = \sum_{\mu\nu} \left[c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\alpha*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\alpha} + c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\beta*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\beta} \right] O_{\mu\nu,T} . \quad (3.17)$$

3.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Die Implementierung der zweikomponentigen TDDFT im Rahmen der Ziegler-Näherung, siehe Abschnitt 2.2.4.1, sowie der TDA, siehe Abschnitt 2.2.4.2, erfolgte in das Modul `ESCF`,^[2,4,98,99,159] wobei die Änderungen an der bereits vorhandenen Struktur des Programms zur nicht- bzw. skalarrelativistischen Behandlung so gering wie möglich gehalten wurden. Der Programmcode kann im zweikomponentigen Modus zur Berechnung von elektronischen Anregungsenergien sowie diversen Übergangsmomenten und daraus ableitbaren Größen wie Oszillatorstärken und strahlenden Lebensdauern verwendet werden. Die Anwendung der erfolgten Implementierung ist auf Systeme mit einem geschlossenschaligen Grundzustand beschränkt. Da Spin-Bahn-Effekte lediglich über die zuvor berechneten zweikomponentigen statischen Spinoren und deren Energien in die Anregungsrechnung eingehen, sind alle im zweikomponentigen DFT- bzw. HF-Grundzustandsmodul `RIDFT`^[20] verfügbaren Beschreibungen, wie beispielsweise der ECP-Ansatz oder die X2C-Methode, einsetzbar. Im Rahmen der Ziegler-Näherung ist die Verwendung von reinen Dichtefunktionalen, die zu den Klassen der LDA und GGA gehören, möglich. Bei Einsatz der TDA kann zusätzlich der HF-Austausch behandelt werden, wodurch Hybrid-Funktionale und die CIS-Methode zugänglich sind. Um die Rechenzeit zu verkürzen, wird bei Verwendung reiner Dichtefunktionale standardmäßig auf die RI-Näherung zur Berechnung der Coulomb-Integrale zurückgegriffen. Außerdem wurde der Programmcode nach der von van Wüllen vorgeschlagenen Technik in Analogie zur nicht- bzw. skalarrelativistischen Behandlung parallelisiert.^[162] Zur Beschreibung von Lösungsmittel- und Umgebungseffekten wurde das *conductor-like screening model* (COSMO)^[163,164] an die zweikomponentige Programmstruktur angepasst. Eine Auflistung der wichtigsten, im Rahmen der zweikomponentigen Behandlung eingelesenen *keywords* befindet sich in Tabelle 3.2.

Neben der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE existieren weitere Programme, die in der Lage sind, Anregungen im Kontext einer zweikomponentigen TDDFT basierend auf einem nichtkollinearen XC-Kern zu berechnen. Dabei sind alle bisher bekannten Implementierungen auf die Behandlung geschlossenschaliger Systeme beschränkt. Wang, Ziegler, van Lenthe, van Gisbergen und Baerends^[30] stellten im Jahre 2005 den Einbau der Ziegler-Näherung in das Amsterdam Density Functional (ADF) Programmpaket^[165] vor. Kurz darauf berichteten Peng, Zou und Liu^[31] von der Integration

Tab. 3.2.: Auflistung der wichtigsten *keywords* zur Steuerung der zweikomponentigen (2c) TDDFT/TDA-Implementierung.

<i>keyword</i>	Beschreibung
\$soghf	Allgemeine Aktivierung des 2c Verfahrens
\$kramers	Behandlung geschlossenschaliger Systeme
\$scfinstab	soghf 2c Ziegler-Näherung: LDA/GGA mit RI <i>oder</i>
	tdasoghf 2c TDA: LDA/GGA mit RI, Hybrid/HF(CIS) ohne RI
\$soes all <i>p</i>	Berechnung der ersten <i>p</i> Anregungen

dieses Verfahrens in das Beijing Density Functional (BDF) Programm,^[166–168] welche auf der Grundlage eines kurz zuvor entwickelten vierkomponentigen Verfahrens geschah.^[169,170] Sowohl die Implementierung in das ADF-Programmpaket als auch die Behandlung im BDF-Programm basieren auf dem ZORA-Modell und umfassen einen nichtkollinearen XC-Kern, der nur in Kombination mit LDA-Funktionalen korrekt ist und bei Verwendung von GGA-Funktionalen lediglich eine grobe Näherung darstellt, da die zusätzlichen, von der Ableitung nach dem Dichtegradienten abhängenden Terme unberücksichtigt bleiben. Im Jahre 2009 erklärten Bast, Jensen und Saue,^[171] dass ihre vierkomponentige TDDFT-Implementierung in das Programmpaket DIRAC^[172] auch im zweikomponentigen Rahmen unter Verwendung der X2C-Methode einsetzbar ist. Bei dieser Implementierung wird das nichthermitesche Eigenwertproblem aus Gleichung (2.70) direkt gelöst. Neben der Verwendung der korrekten nichtkollinearen XC-Kerne für LDA- und GGA-Funktionale ist dabei die Berechnung des HF-Austauschbeitrags im Rahmen von klassischen sowie langreichweitig korrigierten (*long-range corrected*) Hybridfunktionalen möglich. Eine ähnlich große Verfügbarkeit an verschiedenen Funktionalen – allerdings unter Verwendung des ZORA-Ansatzes – besitzt die im Jahre 2011 dokumentierte Integration der zweikomponentigen TDA in das Programmpaket GAMESS (US)^[173] von Nakata, Tsuneda und Hirao.^[174] Im Vergleich zu diesen Programmen stellt die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Implementierung bei einer breiten Verfügbarkeit verschiedener Funktionalitäten, siehe Tabelle 3.2, wobei die Implementierung des korrekten XC-Kerns im Rahmen von GGA-Funktionalen zu betonen ist, die derzeit effizienteste zweikomponentige Methode zur Berechnung von elektronischen Anregungen dar.^[98,99,175] Hierauf wird in Abschnitt 4.1 genauer eingegangen. Dabei wurde von den bereits in TURBOMOLE vorhandenen effizienten Routinen zur In-

3. Implementierung

tegralauswertung sowie der Möglichkeit, neben Allelektronenansätzen auch ECPs zur Beschreibung der relativistischen Beiträge einzusetzen, profitiert.

Die Überprüfung des Codes erfolgte über den Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Resultaten, die mit Hilfe der anderen erwähnten Implementierungen gewonnen wurden, sowie experimentellen Daten, siehe ebenfalls Abschnitt 4.1. Des Weiteren wurde sichergestellt, dass die berechneten Größen invariant unter Rotationen im Spin- sowie Ortsraum sind und der Code in allen Fällen die korrekten nicht- bzw. skalarrelativistischen Grenzwerte liefert.

Im Folgenden wird näher auf die Programmstruktur eingegangen. Ein Überblick über die wichtigsten Routinen befindet sich in Abbildung 3.1. Während einige Routinen im Rahmen der zweikomponentigen Erweiterung neu erstellt werden mussten, so genügte es in vielen Fällen, die vorhandenen nicht- bzw. skalarrelativistischen Routinen, denen eine reelle einkomponentige Theorie zugrunde liegt, konsequent dem komplexen zweikomponentigen Formalismus anzupassen. In Abschnitt 3.2.1 wird die Funktion der einzelnen Routinen für den Fall der Ziegler-Näherung detailliert beschrieben, während in Abschnitt 3.2.2 auf die Arbeitsweise dieser Routinen bei Verwendung des HF-Austauschs im Rahmen der TDA eingegangen wird. Die Erläuterung des zugrundeliegenden Algorithmus^[103,176] lehnt sich an die Darstellungen der nicht- bzw. skalarrelativistischen Behandlung in den Referenzen [100] und [4] an.

3.2.1. Ziegler-Näherung

Ausgangspunkt für die Implementierung der Ziegler-Näherung ist das hermitesche Eigenwertproblem aus Gleichung (2.91) unter Verwendung des Ausdrucks der in einer atomzentrierten Basis entwickelten Kopplungsmatrix, Gleichung (3.13), mit $c^X = 0$. Die in Abbildung 3.1 gezeigten Routinen übernehmen dementsprechend die folgenden Funktionen:

rSPINOR:

Einlesen der zweikomponentigen statischen Spinoren und deren Energien, welche zuvor im Rahmen einer zweikomponentigen DFT-Grundzustandsrechnung erhalten wurden. Dieses Unterprogramm konnte aus dem zweikomponentigen DFT- bzw. HF-Grundzustandsmodul RIDFT übernommen werden.

3.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

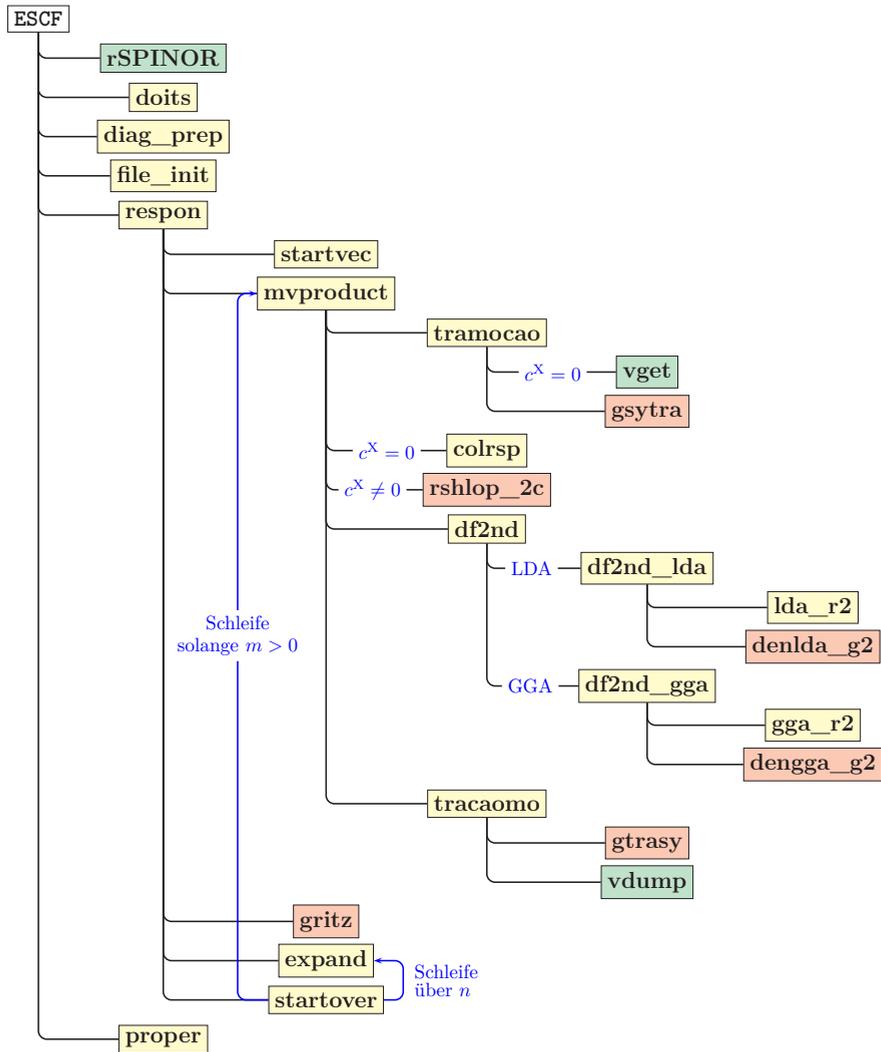


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung der wichtigsten Routinen zur Berechnung elektronischer Anregungen im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT/TDA. Unverändert übernommene Routinen sind grün, modifizierte gelb und neu erstellte rot markiert. m beschreibt die Anzahl nichtkonvergierender Eigenpaare bzw. Anregungen. n nummeriert die zu berechnenden Anregungen.

3. Implementierung

doits:

Bestimmung der Größe bzw. Dimension \dim der komplexen Übergangsvektoren $(X + Y)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'}$:

$$\dim = 2 N^{\text{occ}} \cdot N^{\text{virt}}. \quad (3.18)$$

Der Faktor zwei tritt aufgrund der nötigen Erfassung von Real- und Imaginärteilen auf.

diag_prep:

Aufstellung des reellen Energiedifferenzterms:

$$(\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}) . \quad (3.19)$$

file_init:

Berechnung der anfänglichen Unterraumdimension q aus der Anzahl der zu bestimmenden Anregungen p :

$$q = \min(2p, p + 8, \dim) . \quad (3.20)$$

Des Weiteren werden die temporären Dateien `vfile_a`, `vfile_i_a`, `wfile_a` und `wfile_i_a` initialisiert.

respon:

Treiberoutine zur Steuerung des Davidson-Algorithmus,^[100,103,176] wobei die Unterprogramme `startvec`, `mvproduct`, `gritz`, `expand` sowie `startover` aufgerufen werden. Dabei befinden sich all diese Routinen bis auf erstere innerhalb einer Schleife, die abgebrochen wird, sobald die Zahl der nichtkonvergierten Eigenpaare bzw. Anregungen m verschwindet, und daher das iterative Verfahren konvergiert ist.

startvec:

Generierung der Startwerte für die Übergangsvektoren

$$(X + Y)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k} , \quad k = 1, \dots, q , \quad (3.21)$$

welche durch die Eigenvektoren gegeben sind, die zu den q energetisch am tiefsten liegenden Eigenwerten der reellen Vorkonditionierungsmatrix

$$Z_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} = (\epsilon_{b\bar{\tau}'} - \epsilon_{j\bar{\sigma}'}) \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}'} \delta_{\bar{\tau}\bar{\tau}'} \quad (3.22)$$

gehören. Dabei enthält die diagonale Vorkonditionierungsmatrix Z die Anregungsenergien in nullter Ordnung. Die Eigenvektoren sind daher durch reelle Einheitsvektoren gegeben. Diese werden in die Dateien `vfile_a` (Realteil) und `vfile_i_a`

3.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

(Imaginärteil) geschrieben. Abschließend wird vor dem Beginn des iterativen Verfahrens die Zahl der nichtkonvergierten Eigenpaare m gleich der anfänglichen Unterraumdimension q gesetzt:

$$m = q . \quad (3.23)$$

mvproduct:

Produktbildung der hermiteschen Matrix Ω mit den noch nicht konvergierten Übergangsvektoren $(X + Y)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k}$

$$(U + V)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, k} = \sum_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}' } \Omega_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} (X + Y)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k} , \quad k = q - m + 1, \dots, q \quad (3.24)$$

in der AO-Basis unter Verwendung der Unterprogramme **tramocao**, **colrsp**, **df2nd** sowie **tracaomo**. Dies stellt den die Rechenzeit bestimmenden Schritt dar (Routinen **colrsp** und **df2nd**), der formal und ohne Einsatz der RI-Näherung wie $\mathcal{O}([N^{\text{bf}}]^4 m)$ skaliert. Abhängig von der Größe des zur Verfügung stehenden Arbeitsspeichers werden alle oder nur ein Teil der noch nicht konvergierten Übergangsvektoren aus **vfile_a** bzw. **vfile_i_a** eingelesen und gleichzeitig verarbeitet. Die Kontraktion der Integrale mit den Übergangsvektoren in der AO-Basis wird integraldirekt durchgeführt, d. h. es werden keine Integrale auf der Festplatte gespeichert. Hierbei müssen die Integrale für alle simultan im Arbeitsspeicher gehaltenen Übergangsvektoren nur *einmal* berechnet werden. Somit besteht die Möglichkeit, Arbeitsspeicher gegen Rechenzeit einzutauschen: Werden beispielsweise alle m Übergangsvektoren simultan behandelt, so müssen alle Integrale nur einmal berechnet werden, jedoch skaliert der Speicherbedarf wie $\mathcal{O}([N^{\text{bf}}]^2 m)$. Dagegen kann der benötigte Arbeitsspeicher auf bis zu $\mathcal{O}([N^{\text{bf}}]^2)$ reduziert werden, falls nur ein einziger Übergangsvektor im Speicher gehalten wird, wobei es dann allerdings der m -maligen Berechnung aller Integrale bedarf.

vget:

Einlesen der komplexen Übergangsvektoren aus **vfile_a** bzw. **vfile_i_a** und Multiplikation mit der Wurzel des reellen Energiedifferenzterms:

$$(X + Y)_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k} = \sqrt{\epsilon_{b\bar{\tau}'} - \epsilon_{j\bar{\sigma}'}} (X + Y)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k} . \quad (3.25)$$

3. Implementierung

gsytra:

Transformation von $(X + Y)_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k}$ in die kartesische AO-Basis liefert

$$(X + Y)_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau'} = \frac{1}{2} \sum_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} (X + Y)_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k} \left(c_{\kappa j\bar{\sigma}'}^{\sigma'} c_{\lambda b\bar{\tau}'}^{\tau'*} + c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\tau'*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\sigma'} \right), \quad (3.26)$$

wobei $\sigma'\tau' \in \{\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta\}$. Da die reellen Matrixelemente in der AO-Basis, mit denen die $(X + Y)_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau'}$ im Folgenden kontrahiert werden, symmetrisch bezüglich Vertauschung der Indizes μ und ν sowie κ und λ sind, wurde die Transformation so konstruiert, dass die komplexen $(X + Y)_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau'}$ ebenfalls symmetrisch sind.

colrsp:

Kontraktion des Coulomb-Terms in der AO-Basis aus Gleichung (3.13) mit $(X + Y)_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau'}$ unter Verwendung der RI-Näherung, siehe Abschnitt 3.1.2:

$$\begin{aligned} (\tilde{U} + \tilde{V})_{\mu\nu, k}^{\sigma\tau, J} &= 2 \sum_{\kappa\sigma'\lambda\tau'} J_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{RI}} \delta_{\sigma\tau} \delta_{\sigma'\tau'} (X + Y)_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau'} \\ &= 2 \sum_{\kappa\lambda} J_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{RI}} \left[(X + Y)_{\kappa\lambda, k}^{\alpha\alpha} + (X + Y)_{\kappa\lambda, k}^{\beta\beta} \right] \quad \text{für } \sigma = \tau. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Der Faktor zwei stammt aus Gleichung (2.92).

df2nd_lda/df2nd_gga:

Kontraktion der XC-Beiträge in der AO-Basis aus Gleichung (3.13) mit $(X + Y)_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau'}$

$$\begin{aligned} (\tilde{U} + \tilde{V})_{\mu\nu, k}^{\sigma\tau, RS} &= 2 \sum_{\kappa\sigma'\lambda\tau'} \left\{ \left[R_{\mu\nu\kappa\lambda} + S_{\mu\nu\kappa\lambda} (2\delta_{\sigma\sigma'} - 1) \right] \delta_{\sigma\tau} \delta_{\sigma'\tau'} \right. \\ &\quad \left. + 2S_{\mu\nu\kappa\lambda} (1 - \delta_{\sigma\tau}) \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\tau\tau'} \right\} (X + Y)_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau'} \end{aligned} \quad (3.28)$$

unter Verwendung eines numerischen Integrationsschemas.^[159,177] Dabei wird abhängig davon, ob LDA- oder GGA-Funktionale verwendet werden, die Routine **df2nd_lda** bzw. **df2nd_gga** aufgerufen. Die zur Berechnung von $R_{\mu\nu\kappa\lambda}$ und $S_{\mu\nu\kappa\lambda}$ benötigten Funktionalableitungen $\hat{f}^{\text{XC, sy}}$ und $\hat{f}^{\text{XC, as}}$, siehe Gleichungen (2.81) und (2.82), werden in den Unterprogrammen **lda_r2** bzw. **gga_r2** bestimmt. Die neu erstellten Routinen **denlda_g2** bzw. **dengga_g2** verarbeiten dann Gleichung (3.28).

gtrasy:

Symmetrische Rücktransformation von

$$(\tilde{U} + \tilde{V})_{\mu\nu, k}^{\sigma\tau} = (\tilde{U} + \tilde{V})_{\mu\nu, k}^{\sigma\tau, J} + (\tilde{U} + \tilde{V})_{\mu\nu, k}^{\sigma\tau, RS} \quad (3.29)$$

3.2. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

in die Basis der Spinoren:

$$\left(\tilde{U} + \tilde{V}\right)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, k} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\sigma\nu\tau} \left(\tilde{U} + \tilde{V}\right)_{\mu\nu, k}^{\sigma\tau} \left(c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\sigma*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\tau} + c_{\mu a\bar{\tau}}^{\tau} c_{\nu i\bar{\sigma}}^{\sigma*}\right). \quad (3.30)$$

vdump:

Multiplikation und Addition des reellen Energiedifferenzterms:

$$(U + V)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, k} = \sqrt{\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}} \left(\tilde{U} + \tilde{V}\right)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, k} + (\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}})^2 (X + Y)'_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, k}. \quad (3.31)$$

Schließlich werden die Ergebnisse in die Dateien `wfile_a` (Realteil) und `wfile_i_a` (Imaginärteil) geschrieben.

gritz:

Konstruktion der hermiteschen $(q \times q)$ -Rayleigh-Matrix

$$(a + b)_{kl} = \sum_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}} (X + Y)'_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, k}^* (U + V)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, l}, \quad k, l = 1, \dots, q \quad (3.32)$$

aus den in `vfile_a`, `vfile_i_a`, `wfile_a` und `wfile_i_a` zwischengespeicherten Größen. Die anschließende $\mathcal{O}(q^3)$ -Diagonalisierung liefert den zur n ten elektronischen Anregung gehörenden Ritz-Wert ω_n^2 :

$$\sum_l (a + b)_{kl} (x + y)_{l, n} = \omega_n^2 (x + y)_{k, n}, \quad n = 1, \dots, p. \quad (3.33)$$

Schließlich wird die Anzahl nichtkonvergierter Eigenpaare bzw. Anregungen m auf Null gesetzt:

$$m = 0. \quad (3.34)$$

expand:

In dieser Routine wird eine Schleife über alle zu bestimmenden Anregungen n durchlaufen, siehe Abbildung 3.1. Zunächst erfolgt die Berechnung der Ritz-Vektoren

$$(L + M)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} = \sum_k (X + Y)'_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, k} (x + y)_{k, n}^*, \quad (3.35)$$

worüber die Residuen

$$(R + S)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} = \sum_k (U + V)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, k} (x + y)_{k, n}^* - \omega_n^2 (L + M)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} \quad (3.36)$$

sowie deren Euklid-Norm

$$r_n = \sqrt{\sum_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}} (R + S)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n}^* (R + S)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n}} \quad (3.37)$$

3. Implementierung

bestimmt werden. Falls r_n eine wählbare Schranke überschreitet, die im Programm standardmäßig als 10^{-5} angenommen wird, so ist die n te zu bestimmende Anregung noch nicht konvergiert. Es folgt dann die Vorkonditionierung:

$$(R + S)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n} = \sum_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}} \left(\omega_n^2 \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}'} \delta_{\bar{\tau}\bar{\tau}'} - Z_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}}^2 \delta_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} \right)^{-1} (R + S)_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} . \quad (3.38)$$

Dabei ist das Invertieren des Ausdrucks in Klammern trivial, da es sich um eine reelle Diagonalmatrix handelt. Für den Fall, dass diese Matrix singulär ist, wird die numerische Stabilität des Verfahrens durch die Einführung eines Abschneideparameters garantiert.

startover:

Durchführung einer komplexen Gram-Schmidt-Orthogonalisierung der nichtkonvergierten, vorkonditionierten Residuen

$$(R + S)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n} \quad (3.39)$$

gegen

$$(X + Y)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k} , \quad k = 1, \dots, q + m . \quad (3.40)$$

Anschließend erfolgt die Normierung

$$(X + Y)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', q+m} = \frac{1}{r_n} (R + S)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n} \quad (3.41)$$

sowie die Erhöhung der Zahl der nichtkonvergierten Eigenpaare bzw. Anregungen um eins:

$$m = m + 1 . \quad (3.42)$$

Nach Beendigung der Schleife über n wird dementsprechend der Unterraum erweitert:

$$q = q + m . \quad (3.43)$$

Abschließend werden alle $(X + Y)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k}$ in `vfile_a` bzw. `vfile_i_a` geschrieben.

proper:

Berechnung der Übergangsmomente, Beiträge der Einelektronenanregungen, Oszillatorstärken und Lebensdauern, siehe Abschnitte 2.2.5 und 2.2.6.1.

3.2.2. Tamm-Dancoff-Näherung und Hartree-Fock-Austausch

Zur Implementierung der TDA in Kombination mit dem HF-Austausch wird das hermitesche Eigenwertproblem aus Gleichung (2.94) unter Berücksichtigung der in einer atomzentrierten Basis entwickelten Kopplungsmatrix, Gleichung (3.13), betrachtet. Im Folgenden wird auf die von **mvproduct** aufgerufenen Unterprogramme eingegangen, da diese im Vergleich zu dem im vorherigen Abschnitt geschilderten Verfahren nun leicht modifizierte Funktionen übernehmen. Alle anderen Routinen arbeiten wie bisher beschrieben, wobei zu berücksichtigen ist, dass nach der Diagonalisierung die Anregungsenergien ω_n^{TDA} selbst und nicht deren Quadrate erhalten werden.

mvproduct:

Produktbildung der hermiteschen Matrix A mit den noch nicht konvergierten Übergangsvektoren $X_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k}$:

$$U_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, k} = \sum_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} A_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} X_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k}, \quad k = q - m + 1, \dots, q. \quad (3.44)$$

gsytra:

Transformation von $X_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k}$ in die kartesische AO-Basis:

$$X_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau', \text{sy/as}} = \frac{1}{2} \sum_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} X_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', k} \left(c_{\kappa j\bar{\sigma}'}^{\sigma'} c_{\lambda b\bar{\tau}'}^{\tau'*} \pm c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\tau'*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\sigma'} \right). \quad (3.45)$$

Da die reellen Matrixelemente des HF-Austauschs in der AO-Basis im Gegensatz zu den Matrixelementen des Coulomb- sowie des XC-Beitrags keine Symmetrie besitzen, jedoch in eine Summe aus einem symmetrischen und einem antisymmetrischen Anteil zerlegt werden können, ist es nötig, sowohl eine symmetrische (sy, +) als auch eine antisymmetrische (as, -) Transformation auszuführen. Im Folgenden werden dabei die $X_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau', \text{sy}}$ mit den Coulomb- bzw. XC-Matrixelementen sowie dem symmetrischen Anteil des HF-Austauschs kontrahiert, während die $X_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau', \text{as}}$ entsprechend mit dem antisymmetrischen Anteil des HF-Beitrags verarbeitet werden. Ist $c^{\text{X}} = 0$, so reicht es auch im Rahmen der TDA aus, nur die symmetrisch transformierten Übergangsvektoren in der AO-Basis zu erzeugen.

3. Implementierung

rshlop_2c:

Kontraktion des Coulomb-Terms in der AO-Basis aus Gleichung (3.13) mit $X_{\kappa\lambda,k}^{\sigma'\tau',\text{sy}}$

$$\begin{aligned}\tilde{U}_{\mu\nu,k}^{\sigma\tau,J\text{sy}} &= 2 \sum_{\kappa\sigma'\lambda\tau'} J_{\mu\nu\kappa\lambda} \delta_{\sigma\tau} \delta_{\sigma'\tau'} X_{\kappa\lambda,k}^{\sigma'\tau',\text{sy}} \\ &= 2 \sum_{\kappa\lambda} J_{\mu\nu\kappa\lambda} \left[X_{\kappa\lambda,k}^{\alpha\alpha,\text{sy}} + X_{\kappa\lambda,k}^{\beta\beta,\text{sy}} \right], \quad \text{für } \sigma = \tau, \quad (3.46)\end{aligned}$$

wobei *kein* Gebrauch von der RI-Näherung gemacht wird, da der Coulomb-Term zusammen mit dem HF-Austauschbeitrag berechnet wird. Der Faktor zwei erscheint hier aufgrund des Vorfaktors in Gleichung (3.51). Gleichermaßen wird die Kontraktion des symmetrischen bzw. antisymmetrischen Anteils des HF-Austauschs in der AO-Basis mit $X_{\kappa\lambda,k}^{\sigma'\tau',\text{sy}}$ bzw. $X_{\kappa\lambda,k}^{\sigma'\tau',\text{as}}$ durchgeführt:

$$\begin{aligned}\tilde{U}_{\mu\nu,k}^{\sigma\tau,K\text{sy/as}} &= -c^X \sum_{\kappa\sigma'\lambda\tau'} [K_{\mu\nu\kappa\lambda} \pm K_{\mu\nu\lambda\kappa}] \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\tau\tau'} X_{\kappa\lambda,k}^{\sigma'\tau',\text{sy/as}} \\ &= -c^X \sum_{\kappa\lambda} [K_{\mu\nu\kappa\lambda} \pm K_{\mu\nu\lambda\kappa}] X_{\kappa\lambda,k}^{\sigma\tau,\text{sy/as}}. \quad (3.47)\end{aligned}$$

gtrasy:

Symmetrische Rücktransformation von

$$\tilde{U}_{\mu\nu,k}^{\sigma\tau,\text{sy}} = \tilde{U}_{\mu\nu,k}^{\sigma\tau,J\text{sy}} + \tilde{U}_{\mu\nu,k}^{\sigma\tau,RS\text{sy}} + \tilde{U}_{\mu\nu,k}^{\sigma\tau,K\text{sy}} \quad (3.48)$$

bzw. antisymmetrische Rücktransformation von

$$\tilde{U}_{\mu\nu,k}^{\sigma\tau,\text{as}} = \tilde{U}_{\mu\nu,k}^{\sigma\tau,K\text{as}} \quad (3.49)$$

in die Basis der Spinoren:

$$\tilde{U}_{i\bar{\sigma}a\bar{\tau},k}^{\text{sy/as}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\sigma\nu\tau} \tilde{U}_{\mu\nu,k}^{\sigma\tau,\text{sy/as}} \left(c_{\mu i\bar{\sigma}}^{\sigma*} c_{\nu a\bar{\tau}}^{\tau} \pm c_{\mu a\bar{\tau}}^{\tau} c_{\nu i\bar{\sigma}}^{\sigma*} \right). \quad (3.50)$$

vdump:

Addition des symmetrischen und antisymmetrischen Beitrags sowie des reellen Energiedifferenzterms:

$$U_{i\bar{\sigma}a\bar{\tau},k} = \frac{1}{2} \left[\tilde{U}_{i\bar{\sigma}a\bar{\tau},k}^{\text{sy}} + \tilde{U}_{i\bar{\sigma}a\bar{\tau},k}^{\text{as}} \right] + (\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}) X_{i\bar{\sigma}a\bar{\tau},k}. \quad (3.51)$$

3.2.3. Visualisierung von Differenzdichten

Zur Analyse der im Rahmen der zweikomponentigen sowie der nicht- bzw. skalarrelativistischen TDDFT berechneten elektronischen Anregungen wurde das Python-Skript PANAMA (*Peak ANALyzing MAchine*) erstellt. Dieses Skript erlaubt neben der Simulation des elektronischen Spektrums unter Annahme einer endlichen Linienbreite insbesondere die Berechnung der in Abschnitt 2.2.6.2 definierten unrelaxierten Differenzdichten.

Dazu werden zunächst die nach Beendigung des Moduls ESCF in der Ausgabe-datei dokumentierten Anregungsenergien, Oszillatorstärken sowie die Beiträge der Einelektronenanregungen von dem Skript eingelesen. Nach der Auswahl eines Energiebereichs sowie der Eingabe einer Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM) wird eine Datei generiert, über die sich das elektronische Spektrum unter der Annahme Gauß-verbreiteter Linien darstellen lässt. Zur Bestimmung der unrelaxierten Differenzdichte wird nach der in Abschnitt 2.2.6.2 beschriebenen Prozedur vorgegangen. Zunächst wird vom Benutzer ein Energiebereich ausgewählt, in dem sich beispielsweise eine Gruppe von Anregungen befindet, die im simulierten elektronischen Spektrum eine Bande darstellt. Anschließend berechnet das Skript die mit diesen ausgewählten Übergängen verbundene Ab- bzw. Zunahme in der Besetzungszahl der besetzten bzw. unbesetzten statischen Einelektronenzustände, siehe Gleichungen (2.110) und (2.111). Die auf diese Weise gewonnenen Pseudobesetzungszahlen werden im folgenden Schritt zur Bestimmung der entsprechenden Gesamtdichte auf einem kartesischen Gitter verwendet, siehe Gleichung (2.113), wobei das Modul RIDFT mit der Option „-proper“ aufgerufen wird. Dabei wird eine Datei angelegt, über welche die berechnete Dichte anschließend veranschaulicht werden kann. Das beschriebene Vorgehen erlaubt die Bestimmung und Visualisierung der unrelaxierten Differenzdichte nahezu ohne zusätzlichen Rechenaufwand.

3.3. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung

Die Implementierung der zweikomponentigen RPA zur Berechnung der Grundzustandskorrelationsenergie, siehe Abschnitt 2.3, erfolgte in das Modul `RIRPA`.^[8,120] Dabei wurden die Änderungen an dem bereits vorhandenen Programmcode, der die nicht- bzw. skalarrelativistische Behandlung umfasst, so gering wie möglich gehalten. Die Anwendung der zweikomponentigen RPA ist auf Systeme mit einem geschlossenschaligen Referenz- bzw. Grundzustand beschränkt, da die der Implementierung zugrundeliegende Gleichung (2.135) im zweikomponentigen Fall ausschließlich für solche gültig ist. Da die Spin-Bahn-Kopplung sowie der Einfluss des XC-Funktional lediglich über die zuvor bestimmten zweikomponentigen Spinoren und deren Energien in die Korrelationsrechnung eingehen, können alle im zweikomponentigen DFT- bzw. HF-Grundzustandsmodul `RIDFT` verfügbaren relativistischen Methoden (z. B. der ECP-Ansatz oder die X2C-Methode) sowie alle dort einsetzbaren Dichtefunktionale zur Beschreibung des Referenzzustands verwendet werden. Zur effizienten Behandlung der RPA wird standardmäßig auf die RI-Näherung zurückgegriffen, worauf an späterer Stelle näher eingegangen wird. Die wichtigsten, im Rahmen der zweikomponentigen Behandlung eingelesenen *keywords* sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Neben der hier beschriebenen Implementierung in das Programmpaket `TURBOMOLE` existiert ein zur gleichen Zeit von Krause und Klopper erstelltes Programm zur Berechnung der RPA-Grundzustandskorrelationsenergie auf Basis der zweikomponentigen rCCD-Theorie.^[128]

Die Überprüfung der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Implementierung erfolgte hauptsächlich über den Vergleich der berechneten Grundzustandskorrelationsenergien mit den von Krause und Klopper erhaltenen Ergebnissen. Des Weiteren ist die erhaltene Korrelationsenergie invariant unter Rotationen im Spin- sowie

Tab. 3.3.: Auflistung der wichtigsten *keywords* zur Steuerung der zweikomponentigen (2c) RPA-Implementierung.

<i>keyword</i>	Beschreibung
<code>\$soghf</code>	Allgemeine Aktivierung des 2c Verfahrens
<code>\$kramers</code>	Behandlung geschlossenschaliger Systeme
<code>\$rirpa</code>	
<code>nohxx</code>	Keine Berechnung der Gesamtenergie, nur Korrelationsenergie

3.3. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung

Ortsraum und geht in allen geprüften Fällen in den korrekten nicht- bzw. skalarrelativistischen Grenzwert über.

Wie bereits erwähnt, bildet Gleichung (2.135) die Grundlage der Implementierung einer zweikomponentigen Variante der RPA für geschlossenschalige Systeme. Zur Vermeidung der vollständigen Diagonalisierung von Ω^{TDH} , welche den zeitbestimmenden $\mathcal{O}([N^{\text{occ}}N^{\text{virt}}]^3)$ -Schritt darstellen würde, kann – in Analogie zu der nicht- bzw. skalarrelativistischen Behandlung – die von Eshuis, Yarkony und Furche vorgeschlagene Technik angewandt werden.^[8,120] Dazu wird die Grundzustandskorrelationsenergie in der zweikomponentigen RPA ausgehend von Gleichung (2.135) unter Verwendung der RI-Näherung, siehe Abschnitt 3.1.2, durch ein Integral über eine imaginäre Frequenz dargestellt:^[178]

$$E^{\text{Corr, RPA}} = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\nu \text{Sp} \left\{ \ln [1 + Q(\nu)] - Q(\nu) \right\}. \quad (3.52)$$

Die zentrale ($N^{\text{auxbf}} \times N^{\text{auxbf}}$)-Matrix Q wird in der Auxiliärbasis dargestellt über:

$$Q_{PR}(\nu) = 2 \sum_{i\bar{\sigma}} \sum_{a\bar{\tau}} \sum_{j\bar{\sigma}'} \sum_{b\bar{\tau}'} O_{P, b\bar{\tau}' j\bar{\sigma}'} G_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'}(\nu) O_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, R}. \quad (3.53)$$

Mit dem reellen und frequenzabhängigen

$$G_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'}(\nu) = \frac{\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}}{(\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}})^2 + \nu^2} \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}'} \delta_{\bar{\tau}\bar{\tau}'} \quad (3.54)$$

ergibt sich dann der vereinfachte Ausdruck

$$\begin{aligned} Q_{PR}(\nu) &= 2 \sum_{i\bar{\sigma}} \sum_{a\bar{\tau}} O_{P, a\bar{\tau} i\bar{\sigma}} \frac{\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}}{(\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}})^2 + \nu^2} O_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, R} \\ &= 2 \sum_{i\bar{\sigma}} \sum_{a\bar{\tau}} \left[\Re(O_{P, a\bar{\tau} i\bar{\sigma}}) \frac{\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}}{(\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}})^2 + \nu^2} \Re(O_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, R}) \right. \\ &\quad \left. + \Im(O_{P, a\bar{\tau} i\bar{\sigma}}) \frac{\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}}{(\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}})^2 + \nu^2} \Im(O_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, R}) \right], \end{aligned} \quad (3.55)$$

der offensichtlich reell für alle P und R ist. Durch die Darstellung der Korrelationsenergie über Gleichung (3.52) lässt sich unter Zuhilfenahme einer effizienten Clenshaw-Curtis-Quadratur zur Integraalauswertung^[179] in Analogie zur nicht- bzw. skalarrelativistischen Behandlung ein effizientes $\mathcal{O}(N^{\text{occ}}N^{\text{virt}}[N^{\text{auxbf}}]^2N^{\text{s}})$ -skalierendes Verfahren formulieren. Die Anzahl N^{s} der benötigten Stützstellen liegt dabei typischerweise im zweistelligen Bereich, falls der durch die numerische Integration bedingte Fehler der Korrelationsenergie weniger als $10^{-3} E_{\text{h}}$ betragen soll.^[120]

3. Implementierung

Ein Überblick über die wichtigsten Routinen befindet sich in Abbildung 3.2. Sie übernehmen entsprechend dem hier beschriebenen Verfahren die folgenden Funktionen:

twocmos:

Einlesen der zweikomponentigen Spinoren und deren Energien, welche zuvor im Rahmen einer zweikomponentigen DFT-Grundzustandsrechnung mit dem Modul RIDFT erhalten wurden. Diese Routine kommt aus dem Modul RICC2, das u. a. die Implementierung einer zweikomponentigen Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)^[22] umfasst, übernommen werden.

riecrpa:

Steuerung der Berechnung der Grundzustandskorrelationsenergie im Rahmen der RPA.

doits2:

Berechnung der Anzahl \dim der komplexen $O_{P, a\bar{\tau} i\bar{\sigma}}$, die pro Auxiliärbasisfunktion berechnet werden müssen:

$$\dim = 2N^{\text{occ}} \cdot N^{\text{virt}} . \quad (3.56)$$

Der Faktor zwei tritt aufgrund der Berücksichtigung von Real- und Imaginärteilen auf.

eigdiag2:

Aufstellung des reellen Energiedifferenzterms:

$$(\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}) . \quad (3.57)$$

cc3idxget:

Stellt die komplexen Dreiindexgrößen $O_{P, a\bar{\tau} i\bar{\sigma}}$ zur Verfügung.

qbuild:

Berechnung der reellen $(N^{\text{auxbf}} \times N^{\text{auxbf}})$ -Matrix Q nach Gleichung (3.55) auf einem Quadratgitter.

rpaintln:

Diagonalisierung der Matrix Q , anschließende Auswertung des Integranden in Gleichung (3.52) sowie Berechnung des Integrals unter Verwendung der Clenshaw-Curtis-Quadratur.

3.4. Zweikomponentige GW-Methode

Die zweikomponentige G_0W_0 -Methode zur Bestimmung der Einelektronenenergien, siehe Abschnitt 2.4, wurde in das Modul ESCF implementiert. Dies erfolgte auf Basis der zweikomponentigen TDDFT-Implementierung, siehe Abschnitt 3.2, sowie des bereits vorhandenen nicht- bzw. skalarrelativistischen Programmcodes.^[11] Die Anwendung dieser zweikomponentigen G_0W_0 -Methode ist auf Systeme mit einem geschlossenschaligen Referenz- bzw. Grundzustand beschränkt, da die Implementierung von den über die zweikomponentige TDH-Methode berechneten Übergängen, siehe Abschnitt 3.2, ausgeht. Dabei ist es nötig, *alle* möglichen Anregungen im Rahmen der verwendeten Basis zu berechnen, was den rechenintensivsten Schritt der gesamten G_0W_0 -Prozedur darstellt, welcher wie $\mathcal{O}([N^{\text{occ}}N^{\text{virt}}]^3)$ skaliert. Der Einsatz der zweikomponentigen TDH-Methode zur Bestimmung der G_0W_0 -Einelektronenenergien ermöglicht neben der Verwendung aller im zweikomponentigen DFT- bzw. HF-Grundzustandsmodul RIDFT zugänglichen relativistischen Methoden (z. B. der ECP-Ansatz oder die X2C-Methode) auch die Verwendung aller verfügbaren XC-Funktionale (LDA-, GGA-, meta-GGA- oder Hybridfunktionale) bzw. der HF-Theorie zur Beschreibung des Referenzzustands, da diese relativistischen Methoden und XC-Funktionale *nur* bei der Berechnung des Referenzzustands zum Einsatz kommen, *nicht* jedoch in der anschließenden TDH-Rechnung. Aus Gründen der Effizienz wird im Rahmen der G_0W_0 -Methode standardmäßig auf die RI-Näherung zurückgegriffen. Eine Übersicht der wichtigsten, im Rahmen der zweikomponentigen Behandlung eingelesenen *keywords* befindet sich in Tabelle 3.4.

Tab. 3.4.: Auflistung der wichtigsten *keywords* zur Steuerung der zweikomponentigen (2c) G_0W_0 -Implementierung.

<i>keyword</i>	Beschreibung
\$soghf	Allgemeine Aktivierung des 2c Verfahrens
\$kramers	Behandlung geschlossenschaliger Systeme
\$scfinstab soghf	2c TDDFT/TDH-Methode
\$soes all	Berechnung aller $N^{\text{occ}} \cdot N^{\text{virt}}$ Anregungen
\$gw	Aktivierung des G_0W_0 -Verfahrens
rpa	Verwendung der TDH-Methode statt TDDFT

3. Implementierung

Neben der hier beschriebenen zweikomponentigen Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE, die auf die Behandlung von isolierten molekularen Systemen abzielt, existieren lediglich zwei- und vierkomponentige Programme, welche auf Basis ebener Wellen arbeiten und daher nur eingeschränkte Studien an molekularen Systemen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erlauben.^[146–150] So ist im Rahmen dieser auf ebenen Wellen basierenden Programme beispielsweise keine effiziente Berechnung der Bindungsenergien der inneren elektronischen Niveaus möglich.

Zur Überprüfung des Codes wurde sichergestellt, dass die erhaltenen Einelektronenenergien invariant unter Rotationen im Spin- sowie Ortsraum sind und in allen Fällen die korrekten nicht- bzw. skalarrelativistischen Grenzwerte erhalten werden.

Im Folgenden wird näher auf die Programmstruktur der zweikomponentigen G_0W_0 -Implementierung eingegangen. Dies erfolgt auf Basis der in Abschnitt 2.4.2 vorgestellten Gleichungen unter Berücksichtigung des in einer atomzentrierten Basis entwickelten Coulomb-Terms, Gleichung (3.3). Ein Überblick über die wichtigsten Routinen befindet sich in Abbildung 3.3. Sie übernehmen die folgenden Funktionen:

gw:

Treiberoutine zur Berechnung der G_0W_0 -Einelektronenenergien $\epsilon_{p\bar{v}}^{G_0W_0}$. Der Aufruf dieses Unterprogramms erfolgt nach abgeschlossener Bestimmung *aller* $N^{\text{occ}} \cdot N^{\text{virt}}$ Anregungen im Rahmen der zweikomponentigen TDH-Methode, d. h. *aller* ω_n^{TDH} sowie $(X + Y)_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}^{\text{TDH}}$, siehe Abschnitt 3.2.1. Die bereits in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Routinen **vget**, **gsytra**, **colrsp** und **gtrasy** umfassen anschließend die Aufstellung der zentralen Größen $\langle \Phi_{q\bar{i}} | 1 | \Phi_{p\bar{v}} \rho_n^{\text{TDH}} \rangle$ zur Beschreibung des Korrelationsbeitrags zu den Einelektronenenergien, siehe Gleichung (2.151).

hf_k:

Berechnung des HF-Austauschbeitrags

$$\langle \Phi_{p\bar{v}} | \hat{\Sigma}^X | \Phi_{p\bar{v}} \rangle, \quad (3.58)$$

siehe Gleichung (2.146). Diese Größe wird auch im Rahmen einer HF-Grundzustandsrechnung bestimmt. Daher konnte die Routine aus dem zweikomponentigen DFT- bzw. HF-Grundzustandsmodul RIDFT übernommen werden.

xcurhf/xcrhf:

Berechnung der XC-Korrektur

$$\langle \Phi_{p\bar{v}} | \hat{V}^{\text{XC}} | \Phi_{p\bar{v}} \rangle, \quad (3.59)$$

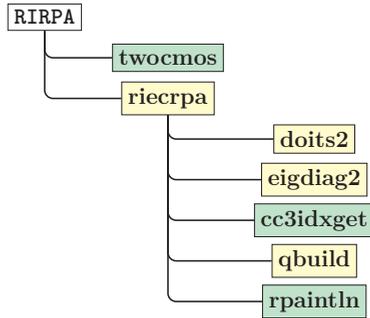


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung der wichtigsten Routinen zur Berechnung der elektronischen Grundzustandskorrelationsenergie im Rahmen der zweikomponentigen RPA. Unverändert übernommene Routinen sind grün und modifizierte gelb markiert.

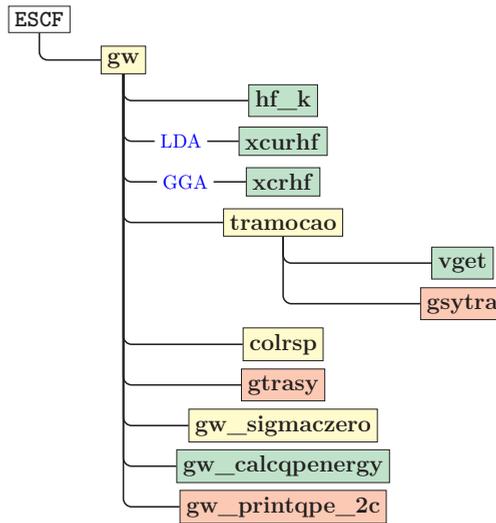


Abb. 3.3.: Schematische Darstellung der wichtigsten Routinen zur Berechnung der Ein-elektronenenergien im Rahmen der zweikomponentigen G_0W_0 -Methode. Unverändert übernommene Routinen sind grün, modifizierte gelb und neu erstellte rot markiert.

3. Implementierung

siehe Gleichung (2.145). Dabei wird abhängig davon, ob LDA- oder GGA-Funktionale zur Beschreibung des Referenzzustands verwendet werden, die Routine **xcurhf** oder **xcrhf** aufgerufen. Beide Unterprogramme stammen aus dem Modul **RIDFT**, da der XC-Beitrag auch bei einer DFT-Grundzustandsrechnung bestimmt wird.

vget:

Multiplikation *aller* Übergangsvektoren mit dem Wurzelausdruck aus Gleichung (2.151):

$$(X + Y)_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}^{\text{TDH}} = \sqrt{\frac{\epsilon_{b\bar{\tau}'} - \epsilon_{j\bar{\sigma}'}}{\omega_n^{\text{TDH}}}} (X + Y)'_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}{}^{\text{TDH}}, \quad n = 1, \dots, N^{\text{occ}} \cdot N^{\text{virt}}. \quad (3.60)$$

gsytra:

Transformation von $(X + Y)_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}^{\text{TDH}}$ in die kartesische AO-Basis:

$$(X + Y)_{\kappa\lambda, n}^{\sigma'\sigma' \text{TDH}} = \frac{1}{2} \sum_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'} (X + Y)_{j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}', n}^{\text{TDH}} \left(c_{\kappa j\bar{\sigma}'}^{\sigma'} c_{\lambda b\bar{\tau}'}^{\sigma'*} + c_{\kappa b\bar{\tau}'}^{\sigma'*} c_{\lambda j\bar{\sigma}'}^{\sigma'} \right). \quad (3.61)$$

colrsp:

Kontraktion des Coulomb-Terms in der AO-Basis mit $(X + Y)_{\kappa\lambda, n}^{\sigma'\sigma' \text{TDH}}$ unter Verwendung der RI-Näherung:

$$(U + V)_{\mu\nu, n}^{\sigma\sigma \text{TDH}} = \sum_{\kappa\lambda} J_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{RI}} \left[(X + Y)_{\kappa\lambda, n}^{\alpha\alpha \text{TDH}} + (X + Y)_{\kappa\lambda, n}^{\beta\beta \text{TDH}} \right]. \quad (3.62)$$

gtrasy:

Rücktransformation von $(U + V)_{\mu\nu, n}^{\sigma\sigma \text{TDH}}$ in die Basis der Spinoren liefert die linke Seite von Gleichung (2.151):

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{q\bar{i}} 1 | \Phi_{p\bar{v}} \rho_n^{\text{TDH}} \rangle &= (U + V)_{q\bar{i} p\bar{v}, n}^{\text{TDH}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left[(U + V)_{\mu\nu, n}^{\alpha\alpha \text{TDH}} \left(c_{\mu q\bar{i}}^{\alpha*} c_{\nu p\bar{v}}^{\alpha} + c_{\mu p\bar{v}}^{\alpha} c_{\nu q\bar{i}}^{\alpha*} \right) \right. \\ &\quad \left. + (U + V)_{\mu\nu, n}^{\beta\beta \text{TDH}} \left(c_{\mu q\bar{i}}^{\beta*} c_{\nu p\bar{v}}^{\beta} + c_{\mu p\bar{v}}^{\beta} c_{\nu q\bar{i}}^{\beta*} \right) \right]. \quad (3.63) \end{aligned}$$

gw_sigmaczero:

Berechnung der Korrelationsbeiträge zu den Einelektronenenergien, d. h. Auswertung der Gleichungen (2.147) und (2.149).

gw_calcqpenery:

Bestimmung der Einelektronenenergien im Rahmen der G_0W_0 -Methode über Gleichung (2.145).

gw_printqpe_2c:

Ausgabe der berechneten Einelektronenenergien.

4. Genauigkeit und Effizienz

In diesem Kapitel erfolgt eine Untersuchung aller im Rahmen dieser Arbeit implementierten zweikomponentigen Verfahren hinsichtlich ihrer Genauigkeit und Effizienz. Zur Bewertung der Genauigkeit werden kleine Systeme, d. h. Atome und zweiatomige Moleküle, untersucht. Die Qualität der erhaltenen Ergebnisse wird dann über den Vergleich mit experimentellen Daten und – sofern verfügbar – Resultaten beurteilt, die mit Hilfe anderer zwei- und vierkomponentiger TDDFT-Implementierungen gewonnen wurden. Die Demonstration der Effizienz erfolgt über die Betrachtung der Rechenzeiten für die größten bisher mit zweikomponentigen Verfahren dieser Art untersuchten Systeme. Abschnitt 4.1 geht dabei auf die Berechnung von elektronischen Anregungen unter Verwendung der zweikomponentigen TDDFT – sowohl im Rahmen der Ziegler-Näherung als auch unter Einsatz eines Hybridfunktionals in Kombination mit der TDA – ein. Die Abschnitte 4.2 und 4.3 beschreiben die Anwendung der zweikomponentigen RPA sowie des zweikomponentigen GW-Verfahrens.

4.1. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

In diesem Abschnitt werden die $s \rightarrow p$ -Anregungen im Cadmium- und Quecksilberatom, die $d \rightarrow s$ -Übergänge im Goldkation sowie die niedrigsten zwölf bzw. fünf elektronischen Anregungen in den zweiatomigen Molekülen I_2 und TlH unter Einsatz der implementierten zweikomponentigen TDDFT diskutiert. Die erhaltenen Anregungsenergien werden – sofern verfügbar – mit den Resultaten aus anderen zwei- und vierkomponentigen TDDFT-Verfahren^[30,170,171,174] sowie experimentellen Daten verglichen. Die entsprechenden Ergebnisse unter Verwendung eines Hybridfunktionals im Rahmen der TDA werden gesondert in Abschnitt 4.1.1 vorgestellt. Zur Demonstration der Effizienz wurden die niedrigsten elektronischen Anregungen des tetraedrischen Au_{20} -Clusters (57 Anregungen, $N^{bf} = 2620$) sowie, unter Verwendung eines Hybridfunktionals, der bekannten OLED-Modellverbindung

4. Genauigkeit und Effizienz

fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)phenyl- κC]-iridium – kurz Ir(ppy)₃ – (10 Anregungen, $N^{\text{bf}} = 1501$) berechnet. Diese beiden Systeme stellen, gemessen an der Zahl der Basisfunktionen, die größten bisher mit zwei- bzw. vierkomponentigen TDDFT-Algorithmen berechneten Verbindungen dar.

Details der Rechnungen

Alle Grundzustandsstrukturen der zweiatomigen Moleküle wurden unter Verwendung der einkomponentigen (*one-component*, 1c), skalarrelativistischen DFT mit dem GGA-Funktional BP86,^[89,90] siehe Abschnitt 2.2.2, und polarisierten Quadruple- ζ -Valenz-Basissätzen (dhf-QZVP-2c)^[56] erhalten. Diese dhf-Basissätze sind optimiert für den Gebrauch in Verbindung mit Dirac-Hartree-Fock-ECPs (dhf-ECPs), welche in einkomponentigen Rechnungen skalarrelativistische Effekte beschreiben und zusätzlich die Spin-Bahn-Kopplung in zweikomponentigen (*two-component*, 2c) Berechnungen berücksichtigen. Für I wurde ein ECP, welches die innersten 28 Elektronen abdeckt (dhf-ECP-28),^[180] und für Tl ein ECP, das die innersten 60 Elektronen beschreibt (dhf-ECP-60),^[62] verwendet. Die Grundzustandsstruktur von Au₂₀ wurde unter Annahme von T_d -Symmetrie mit Hilfe des meta-GGA-Funktionals TPSS^[92] und doppelt polarisierten Quadruple- ζ -Valenz-Basissätzen (dhf-QZVPP-2c)^[56] im Rahmen der skalarrelativistischen DFT optimiert. Dabei wurde ein ECP, welches die innersten 60 Elektronen abdeckt (dhf-ECP-60),^[61] eingesetzt. Für Ir(ppy)₃ wurde von der Struktur des niedrigsten angeregten Triplettzustands ausgegangen, die im Rahmen der skalarrelativistischen DFT unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP^[77] und polarisierten Triple- ζ -Valenz-Basissätzen (def2-TZVP)^[181] optimiert wurde. Dabei kam für Ir ein Wood-Boring-ECP (mwb-ECP-60) zum Einsatz,^[182] das die innersten 60 Elektronen abdeckt und lediglich skalarrelativistische Effekte beschreibt.

Die Berechnung der vertikalen elektronischen Anregungsenergien erfolgte ausgehend von dem geschlossenschaligen Grundzustand im Rahmen der skalarrelativistischen und zweikomponentigen TDDFT bzw. TDA. Dabei wurden das LDA-Funktional LSDA,^[88] das GGA-Funktional BP86 sowie das Hybridfunktional B3LYP verwendet. Für die Untersuchung an Atomen und zweiatomigen Molekülen wurden dhf-QZVP-2c-Basissätze, für die Betrachtung der Rechenzeiten von Au₂₀ und Ir(ppy)₃ dhf-QZVPP-2c- bzw. dhf-TZVP-2c-Basissätze eingesetzt.^[56] Für Cd wurde ein ECP, welches die innersten 28 Elektronen abdeckt (dhf-ECP-28),^[61] für Au, Hg und Ir ECPs, die die innersten 60 Elektronen modellieren (dhf-ECP-60),^[60,61] verwendet.

In allen Berechnungen, die unter Verwendung von reinen Dichtefunktionalen durchgeführt wurden, kam die RI-Näherung zum Einsatz. Die verwendeten Auxiliärbasis-sätze^[183] können zusammen mit den dhf-ECPs eingesetzt werden.^[160] Die Energien und Dichtematrizen der Referenzzustände, die als Ausgangspunkte für die Anregungsrechnungen dienen, wurden bis auf 10^{-7} a. u. konvergiert. In allen Rechnungen wurden DFT-Quadraturgitter der Größe m4 verwendet.^[177]

Genauigkeit

Der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit berechneten elektronischen Anregungsenergien (ECPs, Gauß-artige Basisfunktionen) kleiner Systeme unter Einsatz reiner Dichtefunktionale mit den Resultaten von Wang *et al.*^[30] (ZORA, Slater-artige Basisfunktionen) sowie vierkomponentigen Ergebnissen^[170,171] zeigt, dass die Abweichungen dieser verschiedenen Methoden untereinander üblicherweise weniger als 0.1 eV betragen. Damit sind sie wesentlich kleiner als die entsprechenden Differenzen zum Experiment.^[184–187]

Im Rahmen einer detaillierten Analyse erfolgt zunächst der Vergleich der Anregungsenergien für die $s \rightarrow p$ -Übergänge in atomarem Cadmium und Quecksilber mit Literaturdaten für die gemittelte Anregungsenergie des Triplettzustands 3P , für die dazugehörigen Feinstrukturaufspaltungen sowie für die Anregungsenergie des Singulettzustands 1P_1 , siehe Tabelle 4.1. Die Literaturdaten wurden unter Verwendung eines LDA-Funktional mit Slater-Dirac-Austausch und Vosko-Wilk-Nusair-Korrelation (SVWN)^[188–190] in Kombination mit Allelektronenmethoden und Quadruple- ζ -Valenz-^[30] sowie Triple- ζ -Valenz-Basis-sätzen^[170,171] erhalten. Die im Rahmen dieser Arbeit mit dem LSDA-Funktional berechneten (mit den Entartungen gewichteten) Mittelwerte bzw. Aufspaltungen der Triplettanregungen stimmen mit den entsprechenden Literaturdaten typischerweise innerhalb einer Abweichung von 0.1 bzw. 0.01 eV überein. Die größte Abweichung wird für den 3P_0 -Zustand von Hg beobachtet, 0.028 eV im Vergleich zu Referenz [170]. Die Singulettanregungsenergien (1P_1) sind ähnlich zu den Literaturdaten, die maximalen Abweichungen betragen etwa 0.1 eV sowohl für Cd als auch Hg. Der Vergleich mit experimentellen Daten zeigt einerseits eine exzellente Übereinstimmung der Aufspaltungen der Triplettsubniveaus (Fehler von maximal 0.02 eV), andererseits jedoch verhältnismäßig große Fehler für die Mittelwerte des Triplettzustands sowie die Anregungsenergien des Singulettzustands 1P_1 (etwa 0.3 eV). Dies ist nicht auf das Versagen der hier betrachteten zwei- bzw. vierkomponentigen Formalismen zurückzuführen, sondern auf TDDFT selbst. Die Energie des Triplettzustands sowie die des energetisch höher lie-

Tab. 4.1.: Zweikomponentige Anregungsenergien für die $s \rightarrow p$ -Übergänge von Cd und Hg. Die Feinstrukturaufspaltungen sind relativ zu dem gewichteten Mittelwert des Triplettzustands angegeben. Die Werte wurden unter Einsatz der Funktionale BP86 und LSDA in Kombination mit dhf-QZVP-2c-Basisätzen sowie dhf-ECPs erhalten. Die skalarrelativistischen Ergebnisse für die 3P - und 1P -Zustände sind in Klammern angegeben. Die Entartungen $g_J = (2J + 1)$ werden ebenfalls aufgeführt. Die zweikomponentigen Resultate von Wang *et al.* sind in der Spalte „[30]“, die vierkomponentigen von Gao *et al.* in der Spalte „[170]“ und die von Bast *et al.* in der Spalte „[171]“ aufgeführt. In allen Referenzen wurde das SVWN-Funktional verwendet. Die experimentellen Daten stammen aus Referenz [184]. Alle Energien sind in eV angegeben.

Atom		g_J	BP86	LSDA	[30]	[170]	[171]	Exp.
Cd	Mittelwert des Triplets		3.804 (3.808)	4.195 (4.199)	4.098	4.12	4.10	3.874
	Aufspaltung von 3P_0	1	-0.142	-0.141	-0.148	-0.15	-0.15	-0.140
	Aufspaltung von 3P_1	3	-0.073	-0.074	-0.077	-0.08	-0.08	-0.073
	Aufspaltung von 3P_2	5	0.072	0.072	0.076	0.07	0.07	0.072
	1P_1	3	5.338 (5.336)	5.466 (5.464)	5.349	5.50	5.34	5.417
Hg	Mittelwert des Triplets		5.058 (5.114)	5.411 (5.470)	5.387	5.41	5.38	5.181
	Aufspaltung von 3P_0	1	-0.489	-0.492	-0.516	-0.52	-0.51	-0.514
	Aufspaltung von 3P_1	3	-0.275	-0.287	-0.301	-0.29	-0.30	-0.295
	Aufspaltung von 3P_2	5	0.263	0.270	0.284	0.28	0.29	0.280
	1P_1	3	6.446 (6.426)	6.567 (6.542)	6.531	6.66	6.53	6.704

4.1. Zweikomponentige zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

genden Singulettzustands sind auch im Rahmen der skalarrelativistischen TDDFT zugänglich. Die so erhaltenen Ergebnisse weichen um weniger als 0.05 eV von den zweikomponentigen Resultaten ab. Die Verwendung des GGA-Funktional BP86 führt zu einer signifikanten Verbesserung der Genauigkeit bezüglich des Mittelwerts des Triplettzustands und zu einer leichten Verschlechterung der Anregungsenergie des Singulettzustands. Die Fehler für Cd sind dann kleiner als 0.1 eV und für Hg unter 0.15 eV. Die Triplettaufspaltungen bleiben nahezu unverändert.

Betrachtet man die $d \rightarrow s$ -Übergänge im Goldkation Au^+ , so stellt man fest, dass die Unterschiede in den Anregungsenergien zwischen der hier vorgestellten Implementierung und der von Wang *et al.*^[30] sehr klein sind. Sie betragen höchstens 0.07 eV, siehe Tabelle 4.2. Der Vergleich mit experimentellen Daten zeigt einige Probleme auf. Die mittlere Anregungsenergie des Triplettzustands wird um etwa 0.8 eV unterschätzt und die Aufspaltung des 3D_2 -Zustands ergibt sich in den Rechnungen zu -0.020 eV (hier vorgestellte Implementierung) bzw. -0.028 eV (Referenz [30]), wogegen das Experiment -0.101 eV liefert. Die Verwendung des BP86-Funktional liefert keine Verbesserung, die Abweichung wird sogar etwas größer. Im Falle von Au^+ ergeben sich signifikante Unterschiede zwischen der zweikomponentigen und der skalarrelativistischen Behandlung. Im Rahmen einer zweikomponentigen Rechnung ist der Mittelwert des Triplettzustands etwa 0.15 eV kleiner und die Singulettanregungsenergie etwa 0.5 eV größer als bei der skalarrelativistischen Behandlung. Dies ist eine Folge der Aufspaltung des voll besetzten $5d$ -Niveaus aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung, die im Rahmen einer skalarrelativistischen Theorie unberücksichtigt bleibt. Bei der Triplettanregung ist hauptsächlich das $d_{5/2}$ -Niveau (im

Tab. 4.2.: Zweikomponentige Anregungsenergien für die $d \rightarrow s$ -Übergänge von Au^+ .

Für weitere Informationen siehe Tabelle 4.1. Die skalarrelativistischen Ergebnisse für die 3D - und 1D -Zustände sind in Klammern angegeben. Alle Energien sind in eV angegeben.

	g_J	BP86	LSDA	[30]	Exp.
Mittelwert des Triplett		1.429 (1.576)	1.498 (1.642)	1.501	2.288
Aufspaltung von 3D_3	7	-0.506	-0.454	-0.481	-0.423
Aufspaltung von 3D_2	5	-0.027	-0.020	-0.028	-0.101
Aufspaltung von 3D_1	3	1.136	1.092	1.168	1.155
1D_2	5	3.092 (2.594)	3.029 (2.500)	3.110	3.673

4. Genauigkeit und Effizienz

zweikomponentigen Fall) beteiligt, dessen Energie etwas über der des d -Niveaus im skalarrelativistischen Fall liegt. Deshalb ist die Energiedifferenz zum unbesetzten $6s$ -Niveau, welche die Anregungsenergie in nullter Ordnung beschreibt, im zweikomponentigen Fall kleiner als bei der skalarrelativistischen Behandlung. Die Singulettanregung umfasst hauptsächlich das $d_{3/2}$ -Niveau, das eine geringere Energie als das d -Niveau im skalarrelativistischen Fall besitzt. Dies führt zu einer größeren Energiedifferenz zum $6s$ -Niveau und daher zu einer größeren Anregungsenergie.

Im Folgenden werden die zweiatomigen Moleküle I_2 und TIH näher betrachtet. Für I_2 sind die in dieser Arbeit berechneten Anregungsenergien sowohl im Rahmen der zweikomponentigen als auch der skalarrelativistischen Behandlung etwas kleiner (etwa 0.1 eV) als diejenigen in Referenz [30], siehe Tabelle 4.3. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass von unterschiedlichen Abständen zwischen den beiden Iodatomen ausgegangen wurde (skalarrelativistisch BP86/QZVP-optimierter Bindungsabstand von 269.3 pm hier, experimenteller Bindungsabstand von 266.6 pm^[187,191] in Referenz [30]). Wird hier derselbe Bindungsabstand wie in Referenz [30] angenommen, so beträgt die Abweichung in den Anregungsenergien weniger als 0.04 eV, was auf die Verwendung anderer Basissätze (Quadruple- ζ hier, Triple- ζ in Referenz [30]), verschiedener relativistischer Ansätze (dhf-ECs hier, ZORA in Referenz [30]) und geringfügig unterschiedlicher Dichtefunktionale (LSDA hier, SVWN in Referenz [30]) zurückzuführen ist. Der Vergleich mit den experimentell verfügbaren Daten zeigt, dass die niedrigsten fünf berechneten Anregungsenergien unter Verwendung des LSDA-Funktional systematisch um etwa 0.4 eV zu klein sind. Im Gegensatz dazu wird die Energie der Anregung in das 1_u -Subniveau des energetisch höherliegenden $^3\Sigma_u^+$ -Zustands um 0.1 eV überschätzt. Die unter Verwendung des BP86-Funktional erhaltenen Anregungsenergien sind typischerweise etwas kleiner (um bis zu 0.25 eV) als die auf Basis des LSDA-Funktional berechneten.

Für das zweiatomige System TIH stimmen die hier berechneten Anregungsenergien sowohl im skalarrelativistischen Fall als auch im Rahmen der zweikomponentigen Theorie mit den in Referenz [30] erhaltenen innerhalb von 0.02 eV überein, siehe Tabelle 4.4. Auch hier können die Abweichungen auf die Verwendung verschiedener Abstände zwischen den beiden Atomen (skalarrelativistisch BP86/QZVP-optimierter Bindungsabstand von 192.3 pm hier, experimenteller Bindungsabstand von 187.0 pm^[187] in Referenz [30]) sowie unterschiedliche Basissätze, relativistische Ansätze und Dichtefunktionale (siehe oben) zurückgeführt werden. Diese Abweichungen sind kleiner als die Unterschiede, die bei Verwendung des BP86- an Stelle

des LSDA-Funktionalen entstehen (bis zu 0.1 eV). Sie sind auch deutlich kleiner als der Fehler im Vergleich zum Experiment (bis zu 0.4 eV).

Tab. 4.3.: Elektronische Anregungsenergien von I_2 unter Verwendung skalarrelativistischer (Zustände in Λ - Σ -Notation) sowie zweikomponentiger (Zustände in Ω -Notation) TDDFT. Die Werte wurden unter Einsatz der Funktionale BP86 und LSDA in Kombination mit dem dhf-QZVP-2c-Basissatz sowie dem dhf-ECP erhalten. Die Entartungen g werden ebenfalls angegeben. Die zweikomponentigen Resultate von Wang *et al.* unter Verwendung des SVWN-Funktionalen sind in der Spalte „[30]“ aufgeführt. Alle Energien sind in eV angegeben.

Zustand	Beiträge/Zugehörigkeit	g	BP86	LSDA	[30]	Exp.
Skalarrelativistisch						
$^3\Pi_u$	$0_u^+, 0_u^-, 1_u, 2_u$	6	1.43	1.50	1.57	—
$^1\Pi_u$	1_u	2	2.04	2.00	2.08	—
$^3\Pi_g$	$0_g^+, 0_g^-, 1_g, 2_g$	6	2.98	3.07	3.20	—
$^1\Pi_g$	1_g	2	3.58	3.56	3.71	—
$^3\Sigma_u^+$	$0_u^-, 1_u$	3	4.29	4.55	4.69	—
Zweikomponentig						
2_u	$^3\Pi_u$	2	1.15	1.22	1.28	1.69 ^[185]
1_u	$^3\Pi_u$	2	1.33	1.38	1.44	1.84 ^[185]
0_u^-	$^3\Pi_u$	1	1.75	1.84	1.91	2.13 ^[185]
0_u^+	$^3\Pi_u$	1	1.87	1.94	2.01	2.37 ^[186]
1_u	$^1\Pi_u$	2	2.15	2.14	2.23	2.49 ^[185]
2_g	$^3\Pi_g$	2	2.75	2.84	2.96	—
1_g	$^3\Pi_g$	2	2.93	2.99	3.12	—
0_g^-	$^3\Pi_g$	1	3.40	3.49	3.63	—
0_g^+	$^3\Pi_g$	1	3.42	3.51	3.65	—
1_g	$^1\Pi_g$	2	3.80	3.81	3.97	—
0_u^-	$^3\Sigma_u^+$	1	4.43	4.69	4.83	—
1_u	$^3\Sigma_u^+$	2	4.46	4.71	4.85	4.57 ^[187]

4. Genauigkeit und Effizienz

Tab. 4.4.: Elektronische Anregungsenergien von TIH unter Verwendung skalarrelativistischer (Zustände in Λ - Σ -Notation) sowie zweikomponentiger (Zustände in Ω -Notation) TDDFT. Für weitere Informationen siehe Tabelle 4.3. Die experimentellen Daten stammen aus Referenz [187]. Alle Energien sind in eV angegeben.

Zustand	Beiträge/Zugehörigkeit	g	BP86	LSDA	[30]	Exp.
Skalarrelativistisch						
$^3\Pi$	$0^+, 0^-, 1, 2$	6	2.11	2.14	2.13	–
$^1\Pi$	1	2	2.65	2.54	2.55	–
Zweikomponentig						
0^-	$^3\Pi$	1	1.83	1.89	1.88	–
1	$^3\Pi$	2	2.02	2.05	2.05	–
0^+	$^3\Pi$	1	2.03	2.09	2.08	2.20
1	$^1\Pi$	2	2.58	2.64	2.63	3.02
2	$^3\Pi$	2	2.90	2.86	2.88	3.00

Für alle bisher betrachteten Systeme führt der Einsatz der TZVP- oder QZVPP-Basis an Stelle der QZVP-Basis zu kleinen Abweichungen von typischerweise weniger als 0.02 eV. Als einzige Ausnahme ist die Anregung in den 1P_1 -Zustand von Cd zu erwähnen, bei der die unter Verwendung der TZVP-Basis berechneten zweikomponentigen und skalarrelativistischen Anregungsenergien um etwa 0.2 eV größer sind als die mit den QZVP- oder QZVPP-Basissätzen berechneten. Dies lässt sich auf das Fehlen von diffusen p -Funktionen im TZVP-Basissatz für Cd zurückführen. Im Gegensatz dazu sind diese Funktionen im entsprechenden TZVP-Basissatz für Hg enthalten. Fügt man eine p -Funktion mit einem Exponenten von 0.02 zu der TZVP-Basis von Cd hinzu, so kann der Fehler in der 1P_1 -Anregungsenergie auf weniger als 0.01 eV reduziert werden.

Effizienz

Der zeitbestimmende Schritt in einer TDDFT-Rechnung unter Verwendung des hier vorgestellten Programms ist durch die Kontraktion der Integrale in der AO-Basis mit den transformierten Übergangsvektoren $(X + Y)_{\kappa\lambda, k}^{\sigma'\tau'}$ gegeben, welche in jeder Iteration wie $\mathcal{O}([N^{\text{bf}}]^4 m)$ skaliert. Dabei beschreibt m die Anzahl der noch nicht konvergierten Übergangsvektoren. Bei Anwendung der RI-Näherung ist die

Verarbeitung des XC-Beitrags maßgeblich, siehe Gleichung (3.28). Nimmt man an, dass m im skalarrelativistischen und zweikomponentigen Fall identisch ist, so ergibt sich anhand von Gleichung (3.28) eine Vergrößerung der Rechenzeit um einen Faktor von acht im zweikomponentigen Formalismus gegenüber der skalarrelativistischen geschlossenschaligen Behandlung. Dies rührt daher, dass sich die Zahl der zu behandelnden Übergangsvektoren in der AO-Basis verachtfaht aufgrund des Einsatzes von zweikomponentigen komplexen Spinoren mit α - und β -Anteilen an Stelle von der halben Anzahl an einkomponentigen reellen Molekülorbitalen, siehe Tabelle 4.5. Hierbei sei angemerkt, dass im zweikomponentigen Fall aufgrund der korrekten Erfassung der Substruktur der angeregten Triplettzustände – was bei der üblichen geschlossenschaligen Formulierung der skalarrelativistischen TDDFT nicht der Fall ist – in der Praxis meist eine größere Anzahl an Anregungen berechnet werden muss als im Rahmen der skalarrelativistischen Behandlung. Damit ist auch m größer und effektiv nimmt die Rechenzeit pro Iteration um einen Faktor von mehr als acht zu.

Zur Demonstration der Effizienz der im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Implementierung der zweikomponentigen TDDFT, siehe Abschnitt 3.2.1, wurden die niedrigsten 57 elektronischen Anregungen des Au_{20} -Clusters, siehe Abbildung 5.1 in Abschnitt 5.1.1.1, unter Verwendung des BP86-Funktional in Kombination mit dem QZVPP-Basissatz ($N^{\text{bf}} = 2620$) auf einem Prozessor (Intel Xeon X5650 2.67 GHz) berechnet. Dieser Cluster übertrifft hinsichtlich seiner Größe sowie der Anzahl an berechneten Anregungen deutlich die Verbindung TaAu_{12}^- , die das größte bisher mit der – im Verhältnis zu den anderen erwähnten zwei- und vierkomponentigen Programmen effizienten – Implementierung von Wang *et al.*^[30] behandelte System darstellt.^[192] Im Falle von TaAu_{12}^- wurden lediglich die niedrigsten 35 Anregungen unter Verwendung von polarisierten Triple- ζ -Valenz-Basissätzen berechnet und alle Elektronen bis zu den atomaren $4f$ -Niveaus nicht explizit berücksichtigt. Au_{20} stellt daher – gemessen an der Zahl der Basisfunktionen – das größte bisher mit einem zwei- bzw. vierkomponentigen TDDFT-Programm berechnete System dar. Die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse befindet sich in Abschnitt 5.1.1.1. Des Weiteren wird in Abschnitt 5.1.1.2 ein Goldcluster vorgestellt, der – gemessen an der Zahl der Atome – die größte bisher behandelte Verbindung darstellt.

Vergleicht man die skalarrelativistischen und zweikomponentigen Gesamtrechenzeiten zur Berechnung von Au_{20} unter Berücksichtigung der Anzahl der Iterationen, siehe Tabelle 4.5, so ergibt sich in Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen eine um einen Faktor von 8.2 längere Rechenzeit im Rahmen der zweikomponenti-

4. Genauigkeit und Effizienz

gen Behandlung. Unter Verwendung des TZVP-Basissatzes ($N^{\text{bf}} = 1220$) reduzieren sich die Rechenzeiten von 10 d 8 h auf 1 d 15 h im zweikomponentigen Fall sowie von 22 h 15 min auf 3 h 32 min im Rahmen der skalarrelativistischen Behandlung. Dies spiegelt eine Abhängigkeit der zweikomponentigen Rechenzeit von der Anzahl der Basisfunktionen wie $[N^{\text{bf}}]^{2.45}$ wider, was fast identisch zum skalarrelativistischen Fall ($[N^{\text{bf}}]^{2.42}$) ist. Abschließend sei noch angemerkt, dass unter Verwendung der parallelen Implementierung auf vier Prozessoren die Rechenzeit um einen Faktor von 2.8 im zweikomponentigen Fall bzw. 3.0 im Rahmen der skalarrelativistischen Theorie verkürzt werden kann.

Tab. 4.5.: Vergleich der Größe der Übergangsvektoren in der AO-Basis im Rahmen der zweikomponentigen (2c) sowie skalarrelativistischen (1c) geschlossenschaligen TDDFT und des daher zu erwartenden Faktors in der Rechenzeit pro Iteration. Die Anzahl der nichtkonvergierten Übergangsvektoren m wird in beiden Fällen als identisch angenommen. Des Weiteren sind die Rechenzeiten unter Verwendung eines Prozessors (Intel Xeon X5650 2.67 GHz) sowie die Anzahl der benötigten Iterationen für die Behandlung von Au_{20} (57 Anregungen, BP86/dhf-QZVPP-2c, RI, $N^{\text{bf}} = 2620$) aufgelistet.

$(\mathbf{X} + \mathbf{Y})_{\kappa \lambda, k}^{\sigma' \tau'}$	Faktor	Gesamtzeit	Iter.
2c $\in \mathbb{C}$; $\sigma' \tau' = \alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$	$2 \cdot 4 = 8$	10 d 7 h 58 min	15
1c $\in \mathbb{R}$; $\sigma' \tau' = \alpha\alpha$	1	22 h 15 min	11

Zusammenfassung

Zusammenfassend sei gesagt, dass die in dieser Arbeit unter Verwendung des LSDA-Funktionalen berechneten Anregungsenergien ausgewählter Atome und zweiatomiger Moleküle in sehr guter Übereinstimmung mit den in Referenz [30] dokumentierten sind. Die Unterschiede sind kleiner als die Abweichungen, die durch die Verwendung des BP86- an Stelle des LSDA-Funktionalen entstehen, und sehr viel kleiner als der Fehler zum Experiment. Das vorgestellte zweikomponentige TDDFT-Programm ermöglicht erstmals die routinemäßige Behandlung von Systemen mit einigen tausend Basisfunktionen auf einem einzelnen Prozessor unter Verwendung reiner Dichtefunktionale, was anhand der Berechnung der niedrigsten 57 elektronischen Anregungen von Au_{20} mit einem QZVPP-Basissatz demonstriert wurde.

4.1.1. Hybridfunktionale: Einfluss des Hartree-Fock-Austauschs

In diesem Abschnitt erfolgt die Berechnung der elektronischen Anregungen aller bisher betrachteten Atome und zweiatomigen Moleküle unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP im Rahmen der TDA. Anschließend wird die Effizienz der zweikomponentigen TDA-Implementierung über die Bestimmung der niedrigsten zehn Anregungen von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ – ebenfalls unter Verwendung des B3LYP-Funktional – gezeigt.

Genauigkeit

Für alle bisher berechneten Atome und zweiatomigen Moleküle wird der Einfluss des HF-Austauschs bei Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP über den Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Resultaten, die unter Einsatz des reinen Dichtefunktional BP86 gewonnen wurden, untersucht. Der Unterschied zwischen den B3LYP- und den BP86-Ergebnissen wird dann in Relation zu dem Einfluss der Gradientenkorrektur und der TDA gesetzt. Dazu werden Berechnungen mit dem LSDA-Funktional im Rahmen der TDA durchgeführt, welche anschließend mit den bereits diskutierten Resultaten des vollen TDDFT-Formalismus verglichen werden. Daneben erfolgt der Vergleich der berechneten Werte mit experimentellen Daten^[184–187] und im Falle der Atome Cd und Hg mit den zweikomponentigen TDA-Ergebnissen von Nakata *et al.*^[174] (ZORA) sowie vierkomponentigen TDDFT-Resultaten.^[171]

Zuerst werden die $s \rightarrow p$ -Anregungen in Cd und Hg im Detail untersucht, siehe Tabelle 4.6. Für beide Atome sind die Unterschiede in den gemittelten Anregungsenergien des Triplettzustands 3P , den Feinstrukturaufspaltungen sowie den Anregungsenergien des Singulettzustands 1P_1 klein, wenn man das Hybridfunktional B3LYP mit dem reinen Dichtefunktional BP86 vergleicht. Die maximale Abweichung wird für die Anregungsenergie des Singulettzustands 1P_1 im Falle von Hg beobachtet (etwa 0.15 eV). Die Aufspaltungen der Triplettsubniveaus sind für diese beiden Funktionale sowie für das LSDA-Funktional und bei Verwendung des vollen TDDFT-Formalismus im Wesentlichen identisch. Für die gemittelten Anregungsenergien des Triplettzustands 3P ergibt sich ein verhältnismäßig großer Unterschied zwischen BP86 und LSDA, der etwa 0.3 eV beträgt. Die Verwendung des vollen TDDFT-Formalismus an Stelle der TDA (auf LSDA-Niveau) führt zu geringfügig kleineren Anregungsenergien (um weniger als 0.1 eV für die Mittelwerte der Triplettzustände und um bis zu 0.2 eV für die Singulettanregungsenergien). Des Weiteren sind die Mittelwerte der Triplettzustände und die entsprechenden

Tab. 4.6.: Zweikomponentige Anregungsenergien für die $s \rightarrow p$ -Übergänge von Cd und Hg. Die Feinstrukturaufspaltungen sind relativ zu dem gewichteten Mittelwert des Triplettzustands angegeben. Sofern nicht anderweitig angemerkt, erfolgte die Berechnung im Rahmen der TDA. Die Werte wurden unter Einsatz der Funktionale B3LYP, BP86 und LSDA in Kombination mit dhf-QZVP-2c-Basisätzen sowie dhf-ECPs erhalten. Die skalarrelativistischen Ergebnisse für die 3P - und 1P -Zustände sind in Klammern angegeben. Die zweikomponentigen TDA-Resultate von Nakata *et al.* sind in der Spalte „[174]“ und die vierkomponentigen TDDFT-Ergebnisse von Bast *et al.* in der Spalte „[171]“ aufgeführt. In beiden Referenzen wurde das B3LYP-Funktional verwendet. Die experimentellen Daten stammen aus Referenz [184]. Alle Energien sind in eV angegeben.

Atom	B3LYP	BP86	LSDA	LSDA (TDDFT)	[174]	[171]	Exp.
Cd							
Mittelwert des Triplets	3.921 (3.924)	3.909 (3.912)	4.236 (4.240)	4.195 (4.199)	3.91	3.81	3.874
Aufspaltung von 3P_0	-0.134	-0.136	-0.139	-0.141	-0.14	-0.15	-0.140
Aufspaltung von 3P_1	-0.069	-0.070	-0.072	-0.074	-0.07	-0.08	-0.073
Aufspaltung von 3P_2	0.068	0.069	0.071	0.072	0.07	0.07	0.072
1P_1	5.435 (5.434)	5.529 (5.528)	5.661 (5.660)	5.466 (5.464)	5.54	5.14	5.417
Hg							
Mittelwert des Triplets	5.073 (5.119)	5.151 (5.201)	5.452 (5.506)	5.411 (5.470)	5.17	5.03	5.181
Aufspaltung von 3P_0	-0.482	-0.483	-0.491	-0.492	-0.41	-0.52	-0.514
Aufspaltung von 3P_1	-0.268	-0.266	-0.277	-0.287	-0.23	-0.30	-0.295
Aufspaltung von 3P_2	0.257	0.256	0.264	0.270	0.22	0.28	0.280
1P_1	6.431 (6.414)	6.587 (6.573)	6.703 (6.688)	6.567 (6.542)	6.62	6.27	6.704

Tab. 4.7.: Zweikomponentige Anregungsenergien für die $d \rightarrow s$ -Übergänge von Au^+ . Sofern nicht anderweitig angemerkt, erfolgte die Berechnung im Rahmen der TDA. Für weitere Informationen siehe Tabelle 4.6. Die skalarrelativistischen Ergebnisse für die 3D - und 1D -Zustände sind in Klammern angegeben. Alle Energien sind in eV angegeben.

	B3LYP	BP86	LSDA	LSDA (TDDFT)	Exp.
Mittelwert des Triplettts	1.766 (1.903)	1.546 (1.677)	1.554 (1.687)	1.498 (1.642)	2.288
Aufspaltung von 3D_3	-0.451	-0.459	-0.442	-0.454	-0.423
Aufspaltung von 3D_2	-0.015	-0.007	-0.020	-0.020	-0.101
Aufspaltung von 3D_1	1.077	1.083	1.065	1.092	1.155
1D_2	3.347 (2.844)	3.167 (2.666)	3.104 (2.593)	3.029 (2.500)	3.673

4. Genauigkeit und Effizienz

skalarrelativistischen Anregungsenergien in allen Fällen sehr ähnlich mit einer maximalen Abweichung von 0.03 eV. Die im Rahmen dieser Arbeit unter Verwendung des B3LYP-Funktionalen berechneten Energien sind in sehr guter Übereinstimmung mit den zweikomponentigen TDA-Ergebnissen von Nakata *et al.*^[174] (ZORA) und den vierkomponentigen TDDFT-Resultaten auf Dirac-Coulomb-Niveau von Bast *et al.*^[171] Im Falle von Hg liegen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit berechneten Werte immer zwischen den beiden in der Literatur dokumentierten, während sie für Cd ähnlicher den in Referenz [174] dargestellten sind. Auch die Übereinstimmung der B3LYP-Werte mit den experimentellen Daten ist sehr gut; die Abweichungen der Aufspaltungen der Triplettsubniveaus sind kleiner als 0.03 eV, die der (gemittelten) Anregungsenergien betragen bis zu 0.25 eV. Hierbei muss angemerkt werden, dass dies jedoch keine Verbesserung gegenüber der Behandlung mit dem deutlich weniger rechenintensiven BP86-Funktional darstellt.

Für die $d \rightarrow s$ -Übergänge in Au^+ ergibt sich hinsichtlich der Feinstrukturaufspaltung des Triplettzustands 3D für alle Verfahren ein ähnliches Bild, siehe Tabelle 4.7; mit allen vier Methoden werden näherungsweise identische Ergebnisse erzielt, die des Weiteren gut mit dem Experiment übereinstimmen. Ein deutlicher Unterschied zu Cd und Hg ergibt sich für den Mittelwert des Triplettzustands: Im Falle von Cd und Hg sind die Werte für B3LYP und BP86 annähernd identisch und die LSDA-Ergebnisse deutlich davon verschieden, während im Falle von Au^+ die Resultate für BP86 und LSDA sehr ähnlich und die B3LYP-Werte um etwa 0.2 eV größer und deshalb näher am Experiment sind; dennoch ist die Abweichung von der experimentellen Anregungsenergie mit etwa 0.5 eV signifikant. Bezüglich eines Wechsels des Funktionalen ergeben sich bei der skalarrelativistischen Betrachtung dieselben Trends, jedoch sind alle 3D -Anregungsenergien um etwa 0.15 eV größer. Dieser Unterschied kann – wie bereits bei der Diskussion von Tabelle 4.2 beschrieben – auf die Aufspaltung des d -Niveaus im zweikomponentigen Formalismus zurückgeführt werden.

Für die zweiatomigen Moleküle I_2 und TIH , siehe Tabellen 4.8 und 4.9, sind die Anregungsenergien für die Π -Zustände (bzw. für ihre zweikomponentigen Analoga, d. h. die niedrigsten zehn angeregten Zustände im zweikomponentigen Formalismus) unter Verwendung des B3LYP-Funktionalen etwas größer (0.1 bis 0.2 eV) als die mit dem BP86-Funktional berechneten. Dieser Unterschied ist deutlicher als die resultierende Differenz in den Anregungsenergien, wenn von dem BP86-Funktional zu dem LSDA-Funktional übergegangen wird oder von der TDA zum vollen TDDFT-Formalismus (weniger als 0.1 eV). Die Anregungsenergie des $^3\Sigma_u^+$ -Zustands von I_2

ist sehr ähnlich für die beiden Funktionale B3LYP und BP86, während ein größerer Unterschied (etwa 0.2 eV) beim Übergang von BP86 zu LSDA beobachtet wird. Dies gilt sowohl im Rahmen der skalarrelativistischen als auch der zweikomponentigen Betrachtung. Der Fehler im Vergleich zu den verfügbaren experimentellen Anregungsenergien ist in allen Fällen bei Verwendung des B3LYP-Funktional am kleinsten; die Anregungsenergien für die Π -Zustände von I_2 und TIH werden um bis zu 0.4 eV unterschätzt, während der experimentelle Wert für den 1_u ($^3\Sigma_u^+$) Zustand von I_2 fast exakt reproduziert wird (-0.03 eV).

Tab. 4.8.: Elektronische Anregungsenergien von I_2 unter Verwendung der skalarrelativistischen (Zustände in Λ - Σ -Notation) sowie zweikomponentigen (Zustände in Ω -Notation) TDA. Die Werte wurden unter Verwendung der Funktionale B3LYP, BP86 und LSDA in Kombination mit dem dhf-QZVP-2c-Basissatz sowie dem dhf-ECP erhalten. Alle Energien sind in eV angegeben.

Zustand	B3LYP	BP86	LSDA	LSDA (TDDFT)	Exp.
Skalarrelativistisch					
$^3\Pi_u$	1.60	1.49	1.52	1.50	—
$^1\Pi_u$	2.21	2.11	2.08	2.00	—
$^3\Pi_g$	3.21	3.03	3.08	3.07	—
$^1\Pi_g$	3.80	3.63	3.61	3.56	—
$^3\Sigma_u^+$	4.35	4.39	4.59	4.55	—
Zweikomponentig					
2_u	1.32	1.22	1.25	1.22	1.69 ^[185]
1_u	1.49	1.39	1.41	1.38	1.84 ^[185]
0_u^-	1.90	1.81	1.86	1.84	2.13 ^[185]
0_u^+	2.03	1.93	1.97	1.94	2.37 ^[186]
1_u	2.30	2.22	2.21	2.14	2.49 ^[185]
2_g	2.97	2.80	2.86	2.84	—
1_g	3.14	2.97	3.01	2.99	—
0_g^-	3.63	3.44	3.51	3.49	—
0_g^+	3.65	3.46	3.53	3.51	—
1_g	4.03	3.85	3.86	3.81	—
0_u^-	4.51	4.53	4.73	4.69	—
1_u	4.54	4.56	4.75	4.71	4.57 ^[187]

4. Genauigkeit und Effizienz

Tab. 4.9.: Elektronische Anregungsenergien von TIH unter Verwendung skalarrelativistischer (Zustände in Λ - Σ -Notation) sowie zweikomponentiger (Zustände in Ω -Notation) TDA. Für weitere Informationen siehe Tabelle 4.8. Die experimentellen Daten stammen aus Referenz [187]. Alle Energien sind in eV angegeben.

Zustand	B3LYP	BP86	LSDA	LSDA (TDDFT)	Exp.
Skalarrelativistisch					
$^3\Pi$	2.24	2.17	2.15	2.14	–
$^1\Pi$	2.75	2.69	2.59	2.54	–
Zweikomponentig					
0^-	1.97	1.91	1.92	1.89	–
1	2.15	2.08	2.08	2.05	–
0^+	2.17	2.10	2.14	2.09	2.20
1	2.69	2.63	2.65	2.64	3.02
2	2.99	2.95	2.90	2.86	3.00

Effizienz

Der zeitbestimmende Schritt in einer TDA-Rechnung ist – in Analogie zu den Betrachtungen, die im Rahmen der TDDFT gemacht wurden – durch die Kontraktion der Integrale in der AO-Basis mit den transformierten Übergangsvektoren $X_{\kappa\lambda,k}^{\sigma'\tau',sy/as}$ gegeben. Bei Verwendung von reinen Dichtefunktionalen kommt im Rahmen der hier vorgestellten TDA-Implementierung die RI-Näherung zum Einsatz, wodurch – wie im Falle der TDDFT – die Verarbeitung des XC-Beitrags die Rechenzeit dominiert. Wird der HF-Austausch in der Rechnung berücksichtigt, so stellt dessen Verarbeitung den mit Abstand rechenintensivsten Schritt dar, siehe Gleichung (3.47). In allen Fällen wird eine Zunahme der Rechenzeit um einen Faktor von acht im zweikomponentigen Formalismus gegenüber der skalarrelativistischen geschlossenschalen Behandlung erwartet, siehe auch Tabelle 4.5.

Zur Demonstration der Effizienz der vorgestellten zweikomponentigen TDA-Implementierung, siehe Abschnitt 3.2.2, wurden die niedrigsten zehn elektronischen Anregungen von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, siehe Abbildung 5.8 in Abschnitt 5.2.1, unter Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP sowie des reinen Dichtefunktionals BP86 in Kombination mit TZVP-Basissätzen ($N^{\text{bf}} = 1501$) auf einem Prozessor (Intel Xeon X5650 2.67 GHz) berechnet. Diese Verbindung ist weitaus größer als das größte

zuvor mit zwei- bzw. vierkomponentigen TDDFT/TDA-Algorithmen unter Berücksichtigung des HF-Austauschs berechnete System, $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$.^[193] Im letzteren Fall wurden die niedrigsten 15 Anregungen unter Verwendung der Implementierung von Bast *et al.*^[171] mit dem B3LYP-Funktional in Kombination mit Allelektronenbassätzen von polarisierter Triple- ζ -Valenz-Qualität bestimmt. Die Diskussion der Ergebnisse für $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ erfolgt in Abschnitt 5.2.2.2.

Die zweikomponentige Behandlung von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ unter Einsatz des Hybridfunktionals B3LYP benötigt insgesamt etwa 30 d 16 h an Rechenzeit, wobei 18 Iterationen durchgeführt werden, siehe Tabelle 4.10. Dies ist wesentlich aufwendiger als die zweikomponentige Berechnung auf BP86-Niveau. Diese benötigt 18 h 25 min für elf Iterationen, wodurch sich die Rechenzeit pro Iteration zwischen BP86 und B3LYP um einen Faktor von 24.4 vergrößert. Eine ähnlich große Zunahme in der Rechenzeit pro Iteration wird auch im Rahmen einer skalarrelativistischen Behandlung beobachtet. Hier beträgt der Faktor 23.2, wobei 14 Iterationen bis zur Konvergenz der B3LYP-Rechnung und neun im Falle von BP86 benötigt werden. Das Verhältnis der Rechenzeiten pro Iteration beim Übergang von einer skalarrelativistischen zu einer zweikomponentigen Behandlung beträgt 8.2 im Falle des B3LYP-Funktional und 7.8 für BP86. Beide Zahlen stimmen sehr gut mit dem erwarteten Faktor von acht überein. Abschließend sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Rechenzeiten für BP86 unter Einsatz der TDA und bei Verwendung des vollen TDDFT-Formalismus nahezu identisch sind.

Tab. 4.10.: Auflistung der Rechenzeiten der zweikomponentigen (2c) und skalarrelativistischen (1c) geschlossenschaligen Behandlung von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (61 Atome, 10 Anregungen, dhf-TZVP-2c, $N^{\text{bf}} = 1501$) unter Einsatz der TDA. Die Berechnung erfolgte auf einem Prozessor (Intel Xeon X5650 2.67 GHz) unter Verwendung von B3LYP (kein RI) sowie BP86 (RI). Die Anzahl der benötigten Iterationen ist ebenfalls aufgeführt. Der zu erwartende Faktor in der Rechenzeit pro Iteration wird wie in Tabelle 4.5 dargestellt bestimmt.

		B3LYP		BP86	
	Faktor	Gesamtzeit	Iter.	Gesamtzeit	Iter.
2c	8	30 d 15 h 38 min	18	18 h 25 min	11
1c	1	2 d 21 h 51 min	14	1 h 56 min	9

Zusammenfassung

Die Anregungsenergien kleiner Systeme, die mit der in dieser Arbeit vorgestellten zweikomponentigen TDA-Implementierung erhalten wurden, sind bei Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP in sehr guter Übereinstimmung mit den in den Referenzen [174] und [171] aufgeführten, wobei sie im Allgemeinen zwischen den beiden Literaturwerten liegen. Eine deutliche Verbesserung bezüglich des Fehlers zum Experiment gegenüber der Behandlung mit reinen Dichtefunktionalen wird hauptsächlich für die gemittelten zweikomponentigen (und skalarrelativistischen) Anregungsenergien von Au^+ sowie für die Energien der Π -Zustände der zweiatomigen Moleküle beobachtet. Dagegen sind die erhaltenen Feinstrukturaufspaltungen für B3LYP die anderen Funktionale sehr ähnlich. Die Effizienz des Programms wurde durch die Berechnung der niedrigsten zehn elektronischen Anregungen von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (61 Atome) mit TZVP-Basissätzen demonstriert. Die Rechenzeit auf B3LYP-Niveau beträgt etwa 31 d, was – ähnlich wie bei der skalarrelativistischen Behandlung – einer Zunahme um einen Faktor von etwa 25 gegenüber BP86 entspricht.

4.2. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung

In diesem Abschnitt erfolgt die Bestimmung der Gleichgewichtsabstände und harmonischen Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands von einigen zweiatomigen Molekülen (I_2 , HI, HCs, TIH, AgH, AuH, At_2) unter Verwendung der im Rahmen der zweikomponentigen RPA-Implementierung berechneten Korrelationsenergien. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit Resultaten verglichen, die aus dem Experiment sowie unter Einsatz anderer zweikomponentiger und skalarrelativistischer Methoden gewonnen wurden. Die Demonstration der Effizienz der vorgestellten zweikomponentigen RPA-Implementierung erfolgt anhand der Berechnung der Grundzustandskorrelationsenergie des D_{4h} -symmetrischen Isomers von Pb_6 .

Details der Rechnungen

Die Grundzustandsstruktur von Pb_6 wurde unter Verwendung der skalarrelativistischen DFT mit dem GGA-Funktional PBE^[91] und dhf-QZVPP-2c-Basissätzen optimiert. Für Pb wurde ein ECP, welches die innersten 60 Elektronen modelliert (dhf-ECP-60),^[62] eingesetzt.

Die Grundzustandsenergien der geschlossenschaligen zweiatomigen Moleküle sowie Pb_6 wurden im skalarrelativistischen sowie zweikomponentigen Rahmen unter Einsatz des GGA-Funktionals PBE, des Hybridfunktionals B3LYP, des HF-Verfahrens, der MP2-Theorie basierend auf dem HF-Referenzzustand und der RPA unter Verwendung des PBE-Referenzzustands bestimmt. In allen Rechnungen wurden dhf-QZVPP-2c-Basissätze verwendet, welche groß genug für die hier durchgeführten Untersuchungen im Rahmen der beiden korrelierten Methoden MP2 und RPA sind.^[194] Für I und Ag kamen ECPs zum Einsatz, die die innersten 28 Elektronen abdecken (dhf-ECP-28),^[61,63] für Cs ein ECP, das die innersten 46 Elektronen modelliert (dhf-ECP-46),^[57] und für Tl, Au und At ECPs, welche die innersten 60 Elektronen beschreiben (dhf-ECP-60).^[61-63]

In allen Berechnungen mit reinen Dichtefunktionalen kam die RI-Näherung für den Coulomb-Beitrag zum Einsatz. Zusätzlich wurde in den B3LYP- und HF-Rechnungen die RI-Näherung für den Austauschterm verwendet.^[195] Bei den Berechnungen auf MP2- und RPA-Niveau kamen die entsprechenden, für korrelierte Methoden optimierten (dekontrahierten) Auxiliärbasissätze (def2-QZVPP) zum Einsatz.^[196-199] Die Energien und Dichtematrizen der Referenzzustände wurden bis auf 10^{-10} a. u. konvergiert. In allen DFT-Rechnungen wurden Quadraturgitter der Größe 5 verwendet.^[177] In MP2- und RPA-Rechnungen wurden alle Orbita-

4. Genauigkeit und Effizienz

le/Spinoren mit einer Energie unterhalb von -81.63 eV ($-3 E_h$) von der Korrelationsprozedur ausgeschlossen. Die Clenshaw-Curtis-Quadratur im Rahmen der RPA-Rechnung wurde unter Verwendung von mindestens 200 Stützstellen durchgeführt. In manchen Fällen wurde diese Zahl erhöht, sodass die numerische Integration zu einem Fehler in der Korrelationsenergie führt, der immer kleiner als etwa 10^{-7} eV ($10^{-8} E_h$) geschätzt werden kann.^[120]

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsabstände und harmonischen Schwingungsfrequenzen der zweiatomigen Moleküle wurden die Gesamtenergien für 60 verschiedene Grundzustandsstrukturen (Erhöhung des interatomaren Abstandes in Schritten von $0.01 a_0$) bestimmt und anschließend ein Polynom neunten Grades unter Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate daran angepasst.

Genauigkeit

Die mit den verschiedenen skalarrelativistischen und zweikomponentigen Methoden erhaltenen Gleichgewichtsabstände und harmonischen Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands von sechs zweiatomigen Molekülen sind in Tabelle 4.11 (für At_2 , siehe Tabelle B.1 im Anhang) dargestellt. Die Abweichungen der skalarrelativistischen Methoden untereinander (Gleichgewichtsabstände: $< 14 \text{ pm}$, Schwingungsfrequenzen: $< 445 \text{ cm}^{-1}$) sind größer als die absoluten Fehler bezogen auf das Experiment^[187] (Gleichgewichtsabstände: $< 10 \text{ pm}$, Schwingungsfrequenzen: $< 225 \text{ cm}^{-1}$) und viel größer als der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung. Wird ebendiese miteinbezogen, so verändern sich die Gleichgewichtsabstände um weniger als 3 pm und die Schwingungsfrequenzen um weniger als 30 cm^{-1} . Alle eingesetzten Methoden zeigen ein sehr ähnliches Verhalten, wenn man von der skalarrelativistischen zu der zweikomponentigen Formulierung übergeht. Die skalarrelativistischen sowie zweikomponentigen RPA-, MP2- und PBE-Ergebnisse für HI, AgH und AuH sind in vernünftiger Übereinstimmung (Gleichgewichtsabstände innerhalb 1.3 pm , Schwingungsfrequenzen innerhalb 70 cm^{-1}) mit den entsprechenden von Krause und Klopfer unter Einsatz der X2C-Methode gewonnenen Resultaten.^[128]

Im Falle des homoatomaren I_2 und des heteroatomaren HI führt die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zu einer Vergrößerung der Gleichgewichtsabstände (I_2 : $1.2\text{--}2.1 \text{ pm}$, HI: $0.2\text{--}0.4 \text{ pm}$) sowie zu einer Verkleinerung der Schwingungsfrequenzen (I_2 : $7\text{--}11 \text{ cm}^{-1}$, HI: $17\text{--}24 \text{ cm}^{-1}$), was bedeutet, dass die entsprechenden Bindungen geschwächt werden.

Im Gegensatz dazu ergeben sich für HCs und TIH kürzere Bindungsabstände (HCs: etwa 0.1 pm , TIH: $1.5\text{--}2.8 \text{ pm}$) und größere Schwingungsfrequenzen (HCs:

4.2. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung

Tab. 4.11.: Gleichgewichtsabstände und harmonische Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands von sechs zweiatomigen Molekülen unter Verwendung skalarrelativistischer (1c) sowie zweikomponentiger (2c) Methoden. Es wurden dhf-QZVPP-2c-Basissätze und dhf-ECPs eingesetzt. Die experimentellen Daten stammen aus Referenz [187]. Die Gleichgewichtsabstände sind in pm, die Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} angegeben.

Molekül	Methode	Gleichgewichtsabstand			Schwingungsfrequenz		
		1c	2c	Exp.	1c	2c	Exp.
I ₂	RPA	268.3	269.7	266.6	213	206	215
	MP2	262.9	264.1		238	230	
	HF	266.0	267.3		237	229	
	B3LYP	269.6	271.7		212	201	
	PBE	268.7	270.7		213	202	
HI	RPA	160.7	160.9	160.9	2312	2294	2309
	MP2	159.3	159.6		2413	2396	
	HF	159.9	160.1		2449	2431	
	B3LYP	161.7	162.0		2291	2267	
	PBE	162.5	162.9		2248	2224	
HCs	RPA	248.1	248.0	249.4	871	872	891
	MP2	247.1	247.0		912	912	
	HF	258.6	258.5		854	855	
	B3LYP	250.4	250.3		875	876	
	PBE	248.5	248.4		869	870	
TIH	RPA	190.6	188.6	187.0	1353	1359	1391
	MP2	188.2	185.9		1420	1435	
	HF	189.5	186.7		1422	1451	
	B3LYP	191.7	189.2		1344	1357	
	PBE	192.5	190.1		1318	1327	
AgH	RPA	160.1	160.2	161.8	1779	1776	1760
	MP2	156.3	156.4		1939	1936	
	HF	169.7	169.8		1608	1606	
	B3LYP	161.6	161.7		1776	1773	
	PBE	160.4	160.5		1806	1803	
AuH	RPA	151.8	151.7	152.4	2296	2304	2305
	MP2	148.4	148.3		2527	2534	
	HF	157.2	156.9		2083	2101	
	B3LYP	154.0	154.0		2230	2238	
	PBE	153.6	153.6		2255	2259	

4. Genauigkeit und Effizienz

etwa 1 cm^{-1} , TIH: $9\text{--}29 \text{ cm}^{-1}$), wenn an Stelle der skalarrelativistischen eine zweikomponentige Formulierung der Methoden verwendet wird.

Im Falle von AgH sind die Effekte sehr klein (Gleichgewichtsabstand: Zunahme um etwa 0.1 pm , Schwingungsfrequenz: Verkleinerung um $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$), und für AuH ergibt sich eine Verkürzung des Gleichgewichtsabstands (bis zu 0.3 pm) sowie eine Vergrößerung der Schwingungsfrequenz ($4\text{--}18 \text{ cm}^{-1}$), wenn die Spin-Bahn-Kopplung in die Rechnung miteinbezogen wird. Die Vergrößerung des Gleichgewichtsabstands und die damit einhergehende Verkleinerung der Schwingungsfrequenz für AgH steht im Widerspruch zu den von Krause und Klopfer erhaltenen Resultaten, jedoch sind die Effekte sehr klein.^[128] Diese Abweichungen können auf die Verwendung von unterschiedlichen relativistischen Ansätzen sowie verschiedenen Basissätzen zurückgeführt werden.

Eine statistische Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass die RPA hinsichtlich des mittleren absoluten Fehlers (*mean absolute error*, MAE), der Standardabweichung (*standard deviation*, SD) sowie des maximalen absoluten Fehlers (*maximum absolute error*, MaxAE) von allen hier betrachteten Methoden die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liefert, siehe Tabelle 4.12. Im Mittel überschätzen die RPA, die HF-Theorie sowie die DFT (B3LYP und PBE) die Gleichgewichtsabstände, wogegen das MP2-Verfahren diese unterschätzt. Dementsprechend liefern erstere Methoden Schwingungsfrequenzen, die im Mittel zu klein sind, während die entsprechenden MP2-Ergebnisse zu groß sind. Der mittlere absolute Fehler (die Standardabweichung) der RPA beträgt 1.5 pm (2.0 pm) im Falle der Gleichgewichtsabstände und 15 cm^{-1} (20 cm^{-1}) bei den Schwingungsfrequenzen. Der maximale absolute Fehler in den Gleichgewichtsabständen tritt im Falle von I_2 und TIH auf (etwa 3.5 pm), der in den Schwingungsfrequenzen für TIH (etwa 35 cm^{-1}). Die RPA schneidet damit besser ab als die DFT (B3LYP und PBE). Letztere weist einen mittleren absoluten Fehler (eine Standardabweichung) von etwa 2.0 pm (2.7 pm) bei den Gleichgewichtsabständen sowie etwa 40 cm^{-1} (50 cm^{-1}) bei den Schwingungsfrequenzen auf. Sowohl im Rahmen der PBE- als auch der B3LYP-Behandlung treten die maximalen absoluten Fehler in den Gleichgewichtsabständen für I_2 und TIH auf (etwa 5 pm) – wie auch im Falle der RPA. Betrachtet man die Schwingungsfrequenzen, so ist der absolute Fehler im Falle von B3LYP für AuH und im Falle von PBE für HI und TIH maximal (etwa 80 cm^{-1}). Die RPA und die DFT liefern hinsichtlich aller statistischen Parameter eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als MP2 und die HF-Theorie. Der mittlere absolute Fehler (die Standardabweichung) in den Gleichgewichtsabständen beträgt

4.2. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung

etwa 3.0 pm (3.5 pm) für MP2 und etwa 4.0 pm (6.0 pm) im Falle des HF-Verfahrens. Beide Methoden weisen im Falle der Schwingungsfrequenzen einen mittleren absoluten Fehler (eine Standardabweichung) von etwa 100 cm^{-1} (140 cm^{-1}) auf. Der maximale absolute Fehler in den Gleichgewichtsabständen tritt im Falle von MP2 für AgH (5.5 pm) und im Falle der HF-Theorie für HCs (9.1 pm) auf. Beide Verfahren zeigen den maximalen absoluten Fehler in den Schwingungsfrequenzen für AuH (220 cm^{-1}).

Tab. 4.12.: Statistische Auswertung der Gleichgewichtsabstände und harmonischen Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands von sechs zweiatomigen Molekülen. Die experimentellen Daten werden dabei als Referenzwerte betrachtet. Für weitere Informationen siehe Tabelle 4.11. MAE bezeichnet den mittleren absoluten Fehler, SD die Standardabweichung und MaxAE den maximalen absoluten Fehler. Die Gleichgewichtsabstände sind in pm, die Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} angegeben.

Methode		Gleichgewichtsabstand		Schwingungsfrequenz	
		1c	2c	1c	2c
RPA	MAE	1.5	1.4	15	15
	SD	2.0	1.9	21	20
	MaxAE	3.6	3.1	38	32
MP2	MAE	3.1	2.8	96	96
	SD	3.7	3.5	137	137
	MaxAE	5.5	5.4	222	229
HF	MAE	4.3	3.9	101	99
	SD	6.0	5.8	138	131
	MaxAE	9.2	9.1	222	204
B3LYP	MAE	1.9	1.8	29	31
	SD	2.7	2.7	42	40
	MaxAE	4.7	5.1	75	67
PBE	MAE	2.1	2.1	42	45
	SD	2.9	2.6	53	57
	MaxAE	5.5	4.1	73	85

4. Genauigkeit und Effizienz

Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen der zweikomponentigen Erweiterungen der hier betrachteten Methoden führt zu einer geringfügigen Verkleinerung, d. h. Verbesserung, aller statistischen Parameter im Falle der Gleichgewichtsabstände. Sowohl der mittlere absolute Fehler als auch die Standardabweichung verringern sich im Mittel um etwa 0.2 pm, der maximale absolute Fehler im Mittel um etwa 0.3 pm. Im Falle der Schwingungsfrequenzen ist die Verkleinerung der statistischen Parameter weniger deutlich ausgeprägt. Der mittlere absolute Fehler bleibt etwa konstant, während im Mittel die Standardabweichung um 1 cm^{-1} und der maximale absolute Fehler um 3 cm^{-1} abnimmt.

Betrachtet man At_2 , so ist der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die Gleichgewichtsabstände (Zunahme von 10.4 pm für MP2 bis zu 16.6 pm für B3LYP) sowie Schwingungsfrequenzen (Verkleinerung von 35 cm^{-1} für MP2 bis zu 44 cm^{-1} für PBE und B3LYP) größer als die Differenzen der verschiedenen Methoden untereinander im Falle einer skalarrelativistischen Betrachtung (Gleichgewichtsabstände: $\leq 7.3 \text{ pm}$, Schwingungsfrequenzen: $< 20 \text{ cm}^{-1}$), siehe Tabelle B.1 im Anhang. Bei Verwendung der RPA vergrößert sich der Gleichgewichtsabstand um 13.0 pm bei gleichzeitiger Abnahme der Schwingungsfrequenz um 38 cm^{-1} , wenn von der skalarrelativistischen zu einer zweikomponentigen Formulierung übergegangen wird, was konsistent mit dem Verhalten der anderen Methoden ist. Mangels Verfügbarkeit experimenteller Daten wurde At_2 von der in Tabelle 4.12 präsentierten Statistik ausgeschlossen.

Effizienz

Der zeitbestimmende $\mathcal{O}(N^{\text{occ}}N^{\text{virt}}[N^{\text{auxbf}}]^2N^{\text{s}})$ -Schritt bei der Berechnung der Grundzustandskorrelationsenergie im Rahmen der hier vorgestellten RPA-Implementierung ist durch die Aufstellung der Matrix Q , siehe Gleichung (3.55), gegeben. Dabei ergibt sich eine Verlängerung der Rechenzeit um einen Faktor von acht, wenn von dem skalarrelativistischen geschlossenschaligen Formalismus zur zweikomponentigen Theorie übergegangen wird, da sich die Zahl der Dreiindexintegrale $O_{P,a\bar{\tau}i\bar{\sigma}}$ vervierfacht und diese zusätzlich komplex werden, siehe Tabelle 4.13.

Zur Demonstration der Effizienz der im Rahmen dieser Arbeit präsentierten zweikomponentigen RPA-Implementierung, siehe Abschnitt 3.3, wurde die Korrelationsenergie des elektronischen Grundzustands des D_{4h} -symmetrischen Isomers von Pb_6 , siehe Abbildung 5.7 in Abschnitt 5.1.2, auf einem Prozessor (Intel Xeon X5650 2.67 GHz) berechnet. Dazu wurde der QZVPP-Basissatz ($N^{\text{bf}} = 714$, $N^{\text{auxbf}} = 2424$) in Kombination mit 200 Stützstellen in der Clenshaw-Curtis-Quadratur ein-

4.2. Zweikomponentige Random-Phase-Näherung

gesetzt, wobei die 48 energetisch am tiefsten liegenden Elektronen (unterhalb einer Energie von -81.63 eV) in der Korrelationsrechnung nicht berücksichtigt wurden. Insgesamt wurden somit 84 Elektronen korreliert. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Abschnitt 5.1.2 diskutiert. Vergleicht man die zweikomponentige Rechenzeit von 4 h 38 min mit der skalarrelativistischen Zeit von 35 min, so ergibt sich in guter Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen ein Faktor von 7.9.

Tab. 4.13.: Vergleich der Anzahl der Dreindexintegrale im Rahmen der zweikomponentigen (2c) sowie skalarrelativistischen (1c) geschlossenschaligen RPA und des daher zu erwartenden Faktors in der Rechenzeit. Des Weiteren sind die Rechenzeiten unter Verwendung eines Prozessors (Intel Xeon X5650 2.67 GHz) für die Behandlung des D_{4h} -symmetrischen Isomers von Pb_6 (dhf-QZVPP-2c, $N^{\text{bf}} = 714$, $N^{\text{auxbf}} = 2424$, Behandlung der energetisch am höchsten liegenden 84 Elektronen, 200 Stützstellen) aufgelistet.

$O_{P, a\tilde{\tau} i\tilde{\sigma}}$	Faktor	Gesamtzeit
2c $\in \mathbb{C}$; $\tilde{\tau}\tilde{\sigma} = \tilde{\alpha}\tilde{\alpha}, \tilde{\alpha}\tilde{\beta}, \tilde{\beta}\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}\tilde{\beta}$	$2 \cdot 4 = 8$	4 h 38 min
1c $\in \mathbb{R}$; $\tau\sigma = \alpha\alpha$	1	35 min

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die im Rahmen der RPA erhaltenen Gleichgewichtsabstände und Schwingungsfrequenzen der hier untersuchten zweiatomigen Moleküle im Mittel näher an den experimentellen Werten liegen als die entsprechenden mit der DFT (B3LYP und PBE), der MP2-Theorie und dem HF-Verfahren berechneten Ergebnisse. Außerdem ist der Unterschied der untersuchten Größen, wenn von einer skalarrelativistischen zu einer zweikomponentigen Formulierung übergegangen wird, bei Verwendung der RPA klein, aber in guter Übereinstimmung mit den Differenzen, die im Rahmen der anderen Methoden erhalten wurden. Schließlich erfolgte die Demonstration der Effizienz des hier vorgestellten zweikomponentigen RPA-Programms über die Berechnung der Grundzustandskorrelationsenergie des D_{4h} -symmetrischen Isomers von Pb_6 unter Einsatz eines QZVPP-Basissatzes, welche etwa 5 h Rechenzeit in Anspruch nahm.

4.3. Zweikomponentige GW-Methode

In diesem Abschnitt werden die ersten Ionisierungsenergien und die ersten Elektronenaffinitäten einiger Atome sowie zweiatomiger Moleküle (Xe, Ba, Hg, I₂, Bi₂, AgI, CsI) unter Verwendung der in dieser Arbeit vorgestellten zweikomponentigen G_0W_0 -Implementierung berechnet. Des Weiteren werden die Bindungsenergien des $2p$ -Niveaus des Zinkatoms untersucht. Alle erhaltenen Resultate werden mit experimentellen Daten sowie den Ergebnissen aus anderen zweikomponentigen und skalarrelativistischen Verfahren verglichen. Die Diskussion der Rechenzeiten erfolgt im Rahmen der Behandlung von Bi₂.

Details der Rechnungen

Alle Grundzustandsstrukturen der geschlossenschaligen zweiatomigen Moleküle wurden unter Verwendung der skalarrelativistischen DFT mit dem GGA-Funktional BP86 und dhf-QZVP-2c-Basissätzen optimiert. Für I und Ag wurde jeweils ein dhf-ECP-28, für Cs ein dhf-ECP-46 und für Bi ein ECP, das die innersten 60 Elektronen modelliert (dhf-ECP-60),^[62] eingesetzt.

Die Einelektronenenergien aller hier betrachteten Systeme wurden im skalarrelativistischen sowie zweikomponentigen Rahmen unter Einsatz des GGA-Funktionals PBE, des Hybridfunktionals B3LYP, des HF-Verfahrens und der G_0W_0 -Methode berechnet. Bei Verwendung letzterer wurde von PBE-, B3LYP- sowie HF-Referenzzuständen ausgegangen und bei der Auswertung der Gleichungen (2.147) und (2.149) $\eta = 0.027$ eV ($0.001 E_h$) gewählt. Die ersten Ionisierungsenergien (Elektronenaffinitäten) wurden auch im Rahmen der Δ -SCF-Methode erhalten, d. h. über die Differenzen der selbstkonsistent berechneten Gesamtenergien der Kationen (Anionen) und der neutralen Systeme. Als Näherungsmethode wurde der Korrelationsbeitrag zu den G_0W_0 -Einelektronenenergien vernachlässigt, d. h. $\hat{\Sigma}^{\text{Corr}} = 0$ in Gleichung (2.145). In allen Rechnungen wurden dhf-QZVP-2c-Basissätze verwendet, welche groß genug für die hier durchgeführten Untersuchungen im Rahmen der korrelierten G_0W_0 -Methode sind.^[11] Für Xe kam ein ECP zum Einsatz, welches die innersten 28 Elektronen modelliert (dhf-ECP-28),^[63] für Ba ein ECP, das die innersten 46 Elektronen beschreibt (dhf-ECP-46),^[58] und für Hg ein dhf-ECP-60. Für die Untersuchung des $2p$ -Niveaus von Zn wurde die X2C-Methode^[23] verwendet, wobei ein relativistischer Allelektronenbasissatz von polarisierter Quadruple- ζ -Valenzqualität, siehe Tabelle B.2 im Anhang, zum Einsatz kam. Dieser wurde ausgehend von dem entsprechenden nichtrelativistischen Basissatz (def2-QZVP)^[181] erhalten,

wobei zunächst dessen Exponenten und Kontraktionskoeffizienten mit Hilfe des (numerischen) Gradienten der skalarrelativistischen X2C-HF-Energie optimiert und anschließend fünf p -Funktionen hinzugefügt wurden, deren Exponenten grob über die Minimierung der zweikomponentigen X2C-HF-Energie bestimmt wurden.

In allen Berechnungen mit reinen Dichtefunktionalen kam die RI-Näherung für den Coulomb-Beitrag zum Einsatz. Für die Behandlung von Zn im Rahmen der X2C-Methode wurde der def2-QZVP-Auxiliarbasissatz dekontrahiert. Die Energien und Dichtematrizen der Referenzzustände wurden bis auf 10^{-10} a. u. konvergiert. In allen DFT-Rechnungen wurden Quadraturgitter der Größe 5 verwendet.

Genauigkeit

Die zweikomponentige G_0W_0 -Methode basierend auf verschiedenen Referenzzuständen (PBE, B3LYP, HF) wurde zur Berechnung der ersten Ionisierungsenergien, siehe Tabelle 4.14, und der ersten Elektronenaffinitäten, siehe Tabelle 4.15, von einigen Atomen und zweiatomigen Molekülen eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Resultaten aus der skalarrelativistischen Behandlung, den Einelektronenenergien – d. h. Orbital- bzw. Spinorenenergien – der Referenzzustände, den Energien der Δ -SCF-Methode (PBE) sowie experimentellen Daten verglichen. Des Weiteren wurden zwei im Verhältnis zur (vollen) G_0W_0 -Prozedur weitaus weniger rechenintensive Näherungen (*approximations*) untersucht: (i) Vernachlässigung des Korrelationsbeitrags in der G_0W_0 -Prozedur, mit anderen Worten, die Berechnung des Erwartungswerts des Fock-Operators (siehe Gleichung (2.52) mit $c^X = 1$ und $\hat{v}^{XC} = 0$) unter Verwendung der PBE-Orbitale bzw. -Spinoren, im Folgenden „Approx.(PBE)“ genannt; (ii) Extrapolation der zweikomponentigen G_0W_0 (B3LYP)-Einelektronenenergien aus der Differenz der zweikomponentigen und skalarrelativistischen B3LYP-Ergebnisse, die zu dem skalarrelativistischen G_0W_0 (B3LYP)-Resultat addiert wird, im Folgenden als „Extrap.(B3LYP)“ bezeichnet.

Die in den Tabellen 4.14 und 4.15 dargestellten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden: Die G_0W_0 -Methode und das Δ -SCF-Verfahren sind von ähnlicher Genauigkeit, typische absolute Fehler der zweikomponentigen Varianten zum Experiment liegen zwischen 0 und 0.5 eV. Beide Methoden schneiden damit deutlich besser ab als die Orbital- bzw. Spinorenenergien aus der HF-Theorie (typische Fehler von mehr als 0.5 eV) und der DFT (mehr als 2 eV). Die Unterschiede zwischen den skalarrelativistischen und den zweikomponentigen Varianten aller hier betrachteten Methoden sind meistens kleiner als diese Fehler, siehe unten. Innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten G_0W_0 -Varianten

4. Genauigkeit und Effizienz

Tab. 4.14.: Erste Ionisierungsenergien von sieben Systemen unter Verwendung skalarrelativistischer (1c) sowie zweikomponentiger (2c) Methoden. Es wurden dhf-QZVP-2c-Basissätze und dhf-ECPs eingesetzt. Die G_0W_0 -Rechnungen wurden auf Basis verschiedener Referenzen durchgeführt. Die Δ -SCF-Ergebnisse wurden über die Unterschiede der selbstkonsistent berechneten Gesamtenergien der Kationen und neutralen Systeme bestimmt. In einem Näherungsverfahren, Approx.(PBE), wurde der Korrelationsbeitrag zu den G_0W_0 -Einelektronenenergien vernachlässigt. Des Weiteren wurde als Extrapolation, Extrap.(B3LYP), die Differenz zwischen den zweikomponentigen und skalarrelativistischen B3LYP-Werten zu dem skalarrelativistischen G_0W_0 (B3LYP)-Ergebnis addiert. MAE bezeichnet den mittleren absoluten Fehler und SD die Standardabweichung. Für jede Methode ist die Ionisierungsenergie mit der größten Abweichung zum Experiment fett markiert. Alle Energien sind in eV angegeben.

Methoden		Xe	Ba	Hg	I ₂	Bi ₂	AgI	CsI	MAE	SD
Exp.		12.1	5.2	10.4	9.3	7.3	8.4	7.2		
		[200]	[201]	[202]	[203]	[204]	[205]	[206]		
G_0W_0 (HF)	1c	12.6	5.1	9.9	9.9	8.2	8.9	7.7	0.5	0.6
	2c	12.1	5.1	9.9	9.5	7.4	8.6	7.4	0.2	0.3
G_0W_0 (B3LYP)	1c	12.2	5.0	10.1	9.4	8.0	8.8	7.2	0.2	0.4
	2c	11.8	5.0	10.1	9.1	7.3	8.5	7.0	0.2	0.2
G_0W_0 (PBE)	1c	12.0	5.0	10.1	9.3	7.9	8.7	7.1	0.2	0.3
	2c	11.6	5.0	10.1	8.9	7.2	8.4	6.8	0.3	0.3
Δ -SCF(PBE)	1c	12.3	5.2	10.4	9.2	8.1	9.0	7.7	0.3	0.5
	2c	11.9	5.2	10.4	8.9	7.3	8.7	7.3	0.2	0.2
HF	1c	12.4	4.4	8.9	9.8	7.5	8.9	7.7	0.6	0.8
	2c	12.0	4.4	8.9	9.4	6.7	8.6	7.3	0.5	0.7
B3LYP	1c	9.1	3.5	7.4	7.1	5.9	6.6	5.1	2.2	2.4
	2c	8.7	3.5	7.4	6.7	5.2	6.3	4.8	2.5	2.7
PBE	1c	8.2	3.2	6.8	6.3	5.4	5.9	4.4	2.8	3.1
	2c	7.8	3.2	6.8	5.9	4.7	5.6	4.2	3.1	3.4
Approx.(PBE)	1c	12.2	4.3	9.1	9.6	7.2	9.4	7.7	0.6	0.8
	2c	11.8	4.3	9.1	9.2	6.5	9.1	7.4	0.6	0.8
Extrap.(B3LYP)	2c	11.8	5.0	10.1	9.1	7.3	8.5	7.0	0.2	0.2

schneidet das zweikomponentige $G_0W_0(\text{B3LYP})$ -Verfahren am besten ab. Es liefert für die ersten Ionisierungsenergien eine Standardabweichung von 0.2 eV und einen maximalen absoluten Fehler von 0.3 eV, was eine deutliche Verbesserung gegenüber der skalarrelativistischen $G_0W_0(\text{B3LYP})$ -Behandlung (Standardabweichung: 0.4 eV, maximaler absoluter Fehler: 0.7 eV) darstellt. An diesem Punkt muss angemerkt werden, dass die wesentlich weniger rechenintensive $\Delta\text{-SCF(PBE)}$ -Methode – sowohl im zweikomponentigen als auch skalarrelativistischen Rahmen – nahezu identische Zahlen liefert. Ähnliches gilt für die Elektronenaffinitäten. Die noch weniger aufwendige Approx. (PBE) -Methode führt zu Ionisierungsenergien, die – wie erwartet – den HF-Ergebnissen recht ähnlich sind, aber zu Elektronenaffinitäten, die wesentlich schlechter sind als die im Rahmen des HF-Verfahrens erhaltenen. Letztere verschwinden fast für die drei betrachteten Verbindungen. Wird von den betragsmäßig deutlich zu großen Orbital- bzw. Spinorennergien (bis zu etwa 2 eV) unter Verwendung des PBE-Funktional ausgegangen, so überschätzt die Korrektur erster Ordnung in Richtung der entsprechenden HF-Energien, d. h. die Approx. (PBE) -Methode, offensichtlich die benötigte Gesamtkorrektur. Im Gegensatz dazu reproduziert das Extrap. (B3LYP) -Verfahren die Ergebnisse der (vollen) zweikomponentigen $G_0W_0(\text{B3LYP})$ -Prozedur fast exakt, da die Unterschiede zwischen der skalarrelativistischen und der zweikomponentigen Behandlung für B3LYP und $G_0W_0(\text{B3LYP})$ nahezu identisch sind. Dies bedeutet, dass der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die Einelektronenenergien im Rahmen der G_0W_0 -Methode – in sehr guter Näherung und mit verhältnismäßig wenig Rechenaufwand – über eine zusätzliche zweikomponentige DFT-Grundzustandsrechnung bestimmt werden kann. Auch für alle anderen Methoden sind die Differenzen zwischen den skalarrelativistischen und den zweikomponentigen Behandlungen nahezu gleich; die Unterschiede in diesen verschiedenen Differenzen betragen üblicherweise weniger als 0.1 eV. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die Ionisierungsenergien oft nicht sehr groß ist. Der maximale Unterschied zwischen der skalarrelativistischen und der zweikomponentigen Behandlung wird für Bi_2 beobachtet und beträgt 0.7 eV. Für Ba und Hg ist der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung dagegen vernachlässigbar, da lediglich s -Niveaus bei der ersten Ionisierung beteiligt sind. Werden die Elektronenaffinitäten betrachtet, so haben die Spin-Bahn-Effekte sogar noch weniger Bedeutung. Ihr Einfluss ist am größten für Bi_2 , etwa 0.1 eV. Nebenbei sei angemerkt, dass bei Verwendung des experimentellen Bindungsabstands von 266.6 pm^[187,191] an Stelle des skalarrelativistisch BP86/QZVP-optimierten Abstands von 269.3 pm für I_2 die erste Ionisierungsenergie

4. Genauigkeit und Effizienz

Tab. 4.15.: Erste Elektronenaffinitäten von drei zweiatomigen Molekülen unter Verwendung skalarrelativistischer (1c) sowie zweikomponentiger (2c) Methoden. Die Δ -SCF-Ergebnisse wurden über die Unterschiede der selbstkonsistent berechneten Gesamtenergien der Anionen und neutralen Systeme bestimmt. Für weitere Informationen siehe Tabelle 4.14. Alle Energien sind in eV angegeben.

Methode		I ₂	Bi ₂	CsI
Exp.		2.5 ^[207]	1.2 ^[208]	0.6 ^[209]
G ₀ W ₀ (HF)	1c	1.7	1.1	0.5
	2c	1.7	1.2	0.5
G ₀ W ₀ (B3LYP)	1c	1.9	1.2	0.3
	2c	1.9	1.3	0.3
G ₀ W ₀ (PBE)	1c	2.0	1.2	0.3
	2c	1.9	1.4	0.3
Δ -SCF(PBE)	1c	1.7	1.0	0.6
	2c	1.7	1.1	0.6
HF	1c	0.6	0.4	0.3
	2c	0.6	0.3	0.3
B3LYP	1c	3.8	2.9	1.5
	2c	3.8	3.0	1.5
PBE	1c	4.5	3.3	1.8
	2c	4.4	3.5	1.8
Approx.(PBE)	1c	0.3	0.1	-0.5
	2c	0.3	0.0	-0.5
Extrap.(B3LYP)	2c	1.9	1.3	0.3

gie (Elektronenaffinität) um etwa 0.02 eV (0.10 eV) im Rahmen der zweikomponentigen $G_0W_0(\text{B3LYP})$ - bzw. B3LYP-Behandlung verkleinert wird. Wird an Stelle der TDH-Methode die TDDFT zur Berechnung der in Gleichungen (2.147) und (2.149) eingehenden Übergangsdichten und Anregungsenergien verwendet – wie auch von van Setten *et al.* praktiziert^[11] – so verkleinert (vergrößert) sich die erste Ionisierungsenergie (Elektronenaffinität) um 0.03 eV (0.14 eV) im Rahmen der zweikomponentigen $G_0W_0(\text{PBE})$ -Behandlung von I_2 .

An dieser Stelle lässt sich zusammenfassend sagen, dass die zweikomponentige G_0W_0 -Methode in zukünftigen Anwendungen zur Berücksichtigung von Spin-Bahneffekten auf erste Ionisierungsenergien und erste Elektronenaffinitäten voraussichtlich lediglich zu Testzwecken eingesetzt werden wird, da die Δ -SCF-Methode sowie das hier vorgeschlagene Extrapolationsverfahren, Extrap.(B3LYP), nahezu identische Ergebnisse bei weitaus weniger Rechenaufwand liefern, siehe unten. Verglichen mit der am wenigsten aufwendigen Methode, Δ -SCF, besitzt die Extrap.(B3LYP)-Prozedur den Vorteil, dass bei der Untersuchung geschlossenschaliger Systeme die Berechnung von offenschaligen Ionen vermieden wird, welche im Rahmen einer zweikomponentigen Behandlung oft nicht einfach zur Konvergenz zu bringen sind.

Im Gegensatz zum Δ -SCF-Verfahren ist die G_0W_0 -Methode auch anwendbar bei der Berechnung der Bindungsenergien der inneren elektronischen Niveaus. Diese Energien werden mit dem Negativen der entsprechenden G_0W_0 -Einelektronenenergien identifiziert oder – ohne G_0W_0 -Korrektur – mit dem Negativen der entsprechenden Orbital- bzw. Spinorenenergien. Im Folgenden werden hierfür beispielhaft der mit den Entartungen gewichtete Mittelwert sowie die Spin-Bahn-Aufspaltung des $2p$ -Niveaus des Zinkatoms mit allen bisher verwendeten Methoden (außer Δ -SCF) berechnet und mit experimentellen Daten verglichen, siehe Tabelle 4.16. Wie bei der Untersuchung der ersten Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten liefert das zweikomponentige $G_0W_0(\text{B3LYP})$ -Verfahren das beste Ergebnis; die experimentellen Werte werden fast exakt reproduziert. Der Energieunterschied zwischen dem $2p_{3/2}$ - und dem $2p_{1/2}$ -Niveau beträgt 23.1 eV, genau wie im Experiment. Der gewichtete Mittelwert der Absolutenergien beider Subniveaus berechnet sich zu 1030.9 eV und weicht somit nur um 1.3 eV vom experimentellen Ergebnis ab. Ein sehr ähnliches Resultat wird im Rahmen der skalarrelativistischen $G_0W_0(\text{B3LYP})$ -Methode für die $2p$ -Energie erhalten, 1031.2 eV, wodurch die Zuverlässigkeit der Extrap.(B3LYP)-Prozedur bestätigt wird. Die Übereinstimmung der gemittelten zweikomponentigen Spinorenenergien mit den skalarrelativistischen Orbitalenergien innerhalb von etwa 1 eV ergibt sich auch für alle anderen hier betrachteten Verfah-

4. Genauigkeit und Effizienz

Tab. 4.16.: Zweikomponentige Bindungsenergien des $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Niveaus von Zn. Der gewichtete Mittelwert ist zusammen mit der Spin-Bahn-Aufspaltung angegeben. Die Werte wurden unter Verwendung der X2C-Methode in Kombination mit einem relativistischen Allelektronenbasissatz von polarisierter Quadruple- ζ -Valenz-Qualität erhalten. Die skalarrelativistischen Ergebnisse für das $2p$ -Niveau sind in Klammern angegeben. Für weitere Informationen siehe Tabelle 4.14. Die experimentellen Daten stammen aus Referenz [210]. Alle Energien sind in eV angegeben.

Methode	Mittelwert	Aufspaltung
Exp.	1029.6	23.1
G_0W_0 (HF)	1045.1 (1047.7)	27.6
G_0W_0 (B3LYP)	1030.9 (1031.2)	23.1
G_0W_0 (PBE)	1025.5 (1026.9)	20.7
HF	1065.1 (1064.9)	26.2
B3LYP	1016.5 (1016.4)	25.5
PBE	1003.8 (1003.6)	25.3
Approx.(PBE)	1067.1 (1067.0)	26.2

ren, jedoch sind die Fehler zum Experiment größer. Die erhaltenen elektronischen Bindungsenergien (ohne G_0W_0 -Korrektur) sind im Rahmen der HF-Theorie (um etwa 35 eV) zu groß und für das PBE-Funktional (um etwa 26 eV) zu klein, das Hybridfunktional B3LYP liegt dazwischen. Wird ausgehend von diesen drei Referenzzuständen eine G_0W_0 -Rechnung durchgeführt, so verkleinern sich die Fehler im Vergleich zum Experiment (HF: +15 eV, PBE: -4 eV), aber die Tendenz bleibt erhalten. Betrachtet man die Spin-Bahn-Aufspaltungen, so ergibt sich ein anderes Bild. Die erhaltenen Aufspaltungsenergien (ohne G_0W_0 -Korrektur) sind für alle drei Methoden ähnlich und erstrecken sich von 26.2 eV für die HF-Theorie bis zu 25.3 eV für das PBE-Funktional, das Hybridfunktional B3LYP liegt wieder zwischen beiden Werten (25.5 eV). Wird von dem PBE-Referenzzustand ausgegangen, so führt das G_0W_0 -Verfahren zu einer kleineren Aufspaltungsenergie, 20.7 eV, wogegen ausgehend von dem HF-Referenzzustand eine größere Spin-Bahn-Aufspaltung, 27.6 eV, erhalten wird. Letztere ist um etwa ein Drittel größer als erstere, was bedeutet, dass die im Rahmen der G_0W_0 -Methode berechneten Aufspaltungen der inneren elektronischen Niveaus deutlich stärker vom Referenzzustand abhängen als die Aufspaltungen der Valenzniveaus. Insgesamt wird auch bei der Berechnung der Bindungsenergien der inneren p -Niveaus das beste Kosten-Nutzen-Verhältnis erzielt,

wenn die Spin-Bahn-Aufspaltung der beiden p -Subniveaus im Rahmen einer zweikomponentigen B3LYP-Grundzustandsrechnung und der (gewichtete) Mittelwert über die Einelektronenenergie des p -Niveaus im Rahmen des skalarrelativistischen G_0W_0 (B3LYP)-Verfahrens bestimmt werden.

Effizienz

Der rechenintensivste Schritt bei der Bestimmung der Einelektronenenergien mit der hier vorgestellten G_0W_0 -Implementierung ist durch die Berechnung *aller* Anregungen unter Verwendung der TDH-Methode gegeben. Insbesondere muss dazu einmalig die $(N^{\text{occ}}N^{\text{virt}} \times N^{\text{occ}}N^{\text{virt}})$ -Rayleigh-Matrix in einem $\mathcal{O}([N^{\text{occ}}N^{\text{virt}}]^3)$ -Schritt diagonalisiert werden, siehe Gleichung (3.33). Hinzu kommt die vergleichsweise wenig Rechenzeit in Anspruch nehmende Auswertung von Gleichung (2.145). An dieser Stelle ist anzumerken, dass der durch die Diagonalisierung entstehende Rechenaufwand zu vernachlässigen ist, falls – wie bei der Simulation von elektronischen Spektren im Rahmen der TDDFT oft zutreffend ist – lediglich die niedrigsten p Anregungen von Interesse sind, wobei $p \ll N^{\text{occ}}N^{\text{virt}}$. In diesem Falle wird die Rechenzeit – wie in Abschnitt 4.1 erläutert – durch die Kontraktion der Integrale in der AO-Basis mit den transformierten Übergangsvektoren dominiert. Im Rahmen der G_0W_0 -Methode ergibt sich eine Verlängerung der Rechenzeit der Diagonalisierung um einen Faktor von 256, wenn von dem skalarrelativistischen geschlossenschaligen Formalismus zur zweikomponentigen Theorie übergegangen wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Zahl der in die Rechnung eingehenden besetzten und virtuellen Einelektronenniveaus jeweils verdoppelt, d. h. die Anzahl der zu berechnenden Anregungen vervierfacht, (Faktor $(2 \cdot 2)^3 = 64$) und eine komplex-hermitesche an Stelle einer reell-symmetrischen Rayleigh-Matrix zu diagonalisieren ist (Faktor 4), siehe Tabelle 4.17.

Zur Diskussion der Rechenzeiten der im Rahmen dieser Arbeit implementierten zweikomponentigen G_0W_0 -Methode, siehe Abschnitt 3.4, wurden die Einelektronenenergien von Bi_2 auf einem Prozessor (Intel Xeon X5650 2.67 GHz) berechnet, wobei ein QZVP-Basissatz ($N^{\text{bf}} = 238$) und die RI-Näherung verwendet wurden. Insgesamt nimmt die zweikomponentige G_0W_0 -Behandlung eine Rechenzeit von 10 h 35 min (15548 Anregungen) in Anspruch, während die skalarrelativistische Berechnung lediglich 4 min 14 s (3887 Anregungen) benötigt. Dies bedeutet eine Vergrößerung der Gesamtrechenzeit um einen Faktor von etwa 150. Die entsprechenden Rechenzeiten für die Diagonalisierung der Rayleigh-Matrix betragen 7 h 49 min bzw. 1 min 48 s, wodurch sich ein Faktor von 260 in guter Übereinstimmung mit dem er-

4. Genauigkeit und Effizienz

warteten Faktor von 256 ergibt. Abschließend ist anzumerken, dass im Rahmen des Δ -SCF-Verfahrens, das bei der Bestimmung der ersten Ionisierungsenergien und ersten Elektronenaffinitäten ähnliche Ergebnisse wie die G_0W_0 -Methode liefert (siehe oben), lediglich zwei Grundzustandsrechnungen an Stelle der Berechnung *aller* Anregungen durchgeführt werden müssen. Bei Einsatz des PBE-Funktional beträgt die Δ -SCF-Gesamtrechenzeit im Rahmen einer skalarrelativistischen Behandlung insgesamt 16 s (ausgehend von Hückel-Orbitalen) und bei Verwendung des zweikomponentigen Formalismus insgesamt 58 s (ausgehend von der konvergierten skalarrelativistischen Rechnung). Dies entspricht im skalarrelativistischen Fall einer um einen Faktor von 13 kürzeren Gesamtrechenzeit im Vergleich zur G_0W_0 -Behandlung; im Rahmen des zweikomponentigen Formalismus ergibt sich gar eine Rechenzeiteinsparung um einen Faktor von 650.

Tab. 4.17.: Vergleich der Größe der Rayleigh-Matrix im Rahmen der zweikomponentigen (2c) sowie skalarrelativistischen (1c) geschlossenschaligen G_0W_0 -Methode und des daher zu erwartenden Faktors in der Rechenzeit der Diagonalisierung. Des Weiteren sind die Rechenzeiten der Diagonalisierung zusammen mit den Gesamtrechenzeiten unter Verwendung eines Prozessors (Intel Xeon X5650 2.67 GHz) für die Behandlung von Bi_2 (1c: 3887 Anregungen, 2c: 15548 Anregungen, dhf-QZVP-2c, RI, $N^{\text{bf}} = 238$) aufgelistet.

Diagonalisierung			
$(a + b)_{kl}$	Faktor	Zeit	Gesamtzeit
2c $\in \mathbb{C}; k, l = 1, \dots, N^{\text{occ}} \cdot N^{\text{virt}}$	$4 \cdot (2 \cdot 2)^3 = 256$	7 h 48 min 54 s	10 h 34 min 59 s
1c $\in \mathbb{R}; k, l = 1, \dots, \frac{1}{2}N^{\text{occ}} \cdot \frac{1}{2}N^{\text{virt}}$	1	1 min 48 s	4 min 14 s

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt konnte unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten zweikomponentigen Implementierung erstmals der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die Eielektronenenergien von isolierten atomaren und molekularen Systemen auf G_0W_0 -Niveau untersucht werden. Der Unterschied in den ersten Ionisierungsenergien und ersten Elektronenaffinitäten, wenn von einer skalarrelativistischen zu einer zweikomponentigen Formulierung übergegangen wird, ist für alle hier betrachteten Methoden, d. h. G_0W_0 basierend auf unterschiedlichen Referenzzuständen (PBE, B3LYP, HF) sowie diese Referenzen selbst, nahezu identisch. Aufgrund dieser Beobachtung konnte ein wesentlich weniger Rechenzeit in An-

4.3. Zweikomponentige GW-Methode

spruch nehmendes Extrapolationsverfahren entwickelt werden, das auf der skalarrelativistischen G_0W_0 (B3LYP)-Methode basiert und den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung über eine zweikomponentige B3LYP-Grundzustandsrechnung bestimmt. Dieses Verfahren liefert nahezu identische Ergebnisse wie das wesentlich aufwendigere zweikomponentige G_0W_0 (B3LYP)-Verfahren und die deutlich günstigere Δ -SCF-Methode, welche im Vergleich mit den Resultaten der anderen hier betrachteten Verfahren am nächsten an den experimentellen Daten liegen. Dies trifft auch für die Bindungsenergien der inneren elektronischen Niveaus zu, wie beispielhaft für das $2p$ -Niveau des Zinkatoms demonstriert wurde, wobei das Δ -SCF-Verfahren nicht einsetzbar ist. Schließlich erfolgte die Diskussion der Rechenzeiten anhand der Bestimmung der ersten Ionisierungsenergie von Bi_2 unter Einsatz eines QZVP-Basissatzes, welche im Rahmen der zweikomponentigen G_0W_0 -Methode insgesamt 10 h 35 min, bei Einsatz des skalarrelativistischen G_0W_0 -Verfahrens 4 min 14 s und bei Verwendung der zweikomponentigen Δ -SCF(PBE)-Methode 58 s in Anspruch nahm.

5. Anwendungen

Nach der Beurteilung der Genauigkeit und Effizienz der im Rahmen dieser Arbeit implementierten zweikomponentigen Verfahren im vorhergehenden Kapitel, erfolgt in diesem Kapitel die Anwendung einer Auswahl dieser Methoden auf physikalisch-chemische Fragestellungen. Dabei steht die erstmalige Anwendung eines zweikomponentigen TDDFT-Programms auf verhältnismäßig große Systeme zur systematischen Studie bestimmter, mit der Spin-Bahn-Kopplung verknüpfter Eigenschaften im Fokus. Im ersten Teil dieses Kapitels, Abschnitt 5.1, werden Cluster der schweren Elemente Gold und Blei untersucht, während sich der zweite Teil, Abschnitt 5.2, mit der Berechnung von Phosphoreszenzeigenschaften iridiumhaltiger metallorganischer Komplexe, die in OLEDs eingesetzt werden können, beschäftigt.

5.1. Cluster schwerer Elemente

Im Folgenden werden verschiedene Cluster der Elemente Gold und Blei betrachtet. In Abschnitt 5.1.1 werden die elektronischen Anregungen zweier Goldcluster, Au_{20} und $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT berechnet. Es wird erstmals gezeigt, dass die Spin-Bahn-Kopplung einen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Spektren dieser Verbindungen hat und ihre Berücksichtigung unabdingbar für das Verständnis des im Experiment gemessenen optischen Absorptionsspektrums von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ ist. Die Untersuchung von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ wurde in einem Kooperationsprojekt zusammen mit De-en Jiang (University of California, Riverside) durchgeführt.^[175] In Abschnitt 5.1.2 erfolgt die Anwendung der zweikomponentigen RPA-Implementierung zur Berechnung der relativen Grundzustandsenergien der O_h -, D_{4h} - und C_{5v} -symmetrischen Isomere von Pb_6 , wobei in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen eine Konkurrenz zwischen der Spin-Bahn-Kopplung und der Jahn-Teller-Verzerrung beobachtet wird.

5.1.1. Elektronische Spektren von Goldclustern

5.1.1.1. Au₂₀

Au₂₀, siehe Abbildung 5.1, ist ein ungewöhnlicher Cluster von Metallatomen, da er eine verhältnismäßig große Energielücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) und dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) aufweist. Einige Berechnungen des elektronischen Spektrums dieser Verbindung unter Verwendung der skalarrelativistischen TDDFT in Kombination mit verschiedenen Funktionale sind in der Literatur dokumentiert. Dabei liefern reine Dichtefunktionale (LDA und GGA) in Kombination mit skalarrelativistischen ZORA- und ECP-Ansätzen für die energetisch am tiefsten liegende Anregung mit nichtverschwindender Intensität bzw. Oszillatorstärke eine Energie von etwa 1.9 eV,^[211,212] was in guter Übereinstimmung mit dem jeweiligen Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO ist.^[213] Im Rahmen einer Berechnung mit Hybridfunktionalen verschiebt sich diese energetisch am tiefsten liegende Anregung zu höheren Energien, beispielsweise tritt sie im Falle von B3LYP bei 2.37 eV^[214] und bei Verwendung von langreichweitig korrigierten Hybridfunktionalen bei 2.87 eV^[215] auf. Es wurde gezeigt, dass letztere die elektronischen Anregungen von Silberclustern mit einer höheren Genauigkeit beschreiben als gewöhnliche Hybrid- sowie reine Dichtefunktionale, und daraus abgeleitet, dass dies auch für Goldcluster zutrifft.^[216]

Auch wenn langreichweitig korrigierte Hybridfunktionale möglicherweise die elektronische Struktur von Au₂₀ besser beschreiben als reine Dichtefunktionale, lohnt es sich, unter Verwendung letzterer den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf das elek-

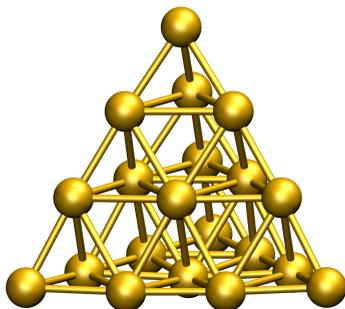


Abb. 5.1.: Optimierte Grundzustandsstruktur von Au₂₀ (T_d , 1c TPSS/dhf-QZVPP-2c).

tronische Spektrum zu untersuchen. Da die Spin-Bahn-Kopplung im Allgemeinen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Eigenschaften schwerer Metallcluster hat, wird u. a. erwartet, dass einige der im Rahmen einer skalarrelativistischen Formulierung „spinverbotenen“ Triplettanregungen im zweikomponentigen Formalismus „erlaubt“ werden, d. h. endliche Oszillatorstärke besitzen. Zusätzlich ist eine Verschiebung des Spektrums zu niedrigeren Energien wahrscheinlich, da argumentiert wurde, dass die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Verkleinerung der Energielücke zwischen HOMO und LUMO führt.^[217]

Mangels effizienter zweikomponentiger TDDFT-Implementierungen konnte der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf das elektronische Spektrum von Au₂₀ bisher nicht untersucht werden. Unter Verwendung des im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Programms ist dies erstmals möglich. Dazu wurden die niedrigsten 57 elektronischen Anregungen unter Verwendung der reinen Dichtefunktionale BP86 und LSDA in Kombination mit dem QZVPP- und TZVP-Basissatz berechnet und die erhaltenen Ergebnisse mit der skalarrelativistischen Behandlung verglichen. Weitere Details der Rechnungen und eine Diskussion der Rechenzeiten befinden sich in Abschnitt 4.1.

Im Rahmen der skalarrelativistischen Behandlung auf BP86/QZVPP-Niveau wird eine Energielücke zwischen HOMO und LUMO von 1.77 eV erhalten, die als niedrigste Anregungsenergie in nullter Ordnung angesehen werden kann. Die tatsächliche Energie der am tiefsten liegenden Anregung mit nichtverschwindender Oszillatorstärke (1^1T_2) berechnet sich im Rahmen der skalarrelativistischen TDDFT zu 1.81 eV, was in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur dokumentierten Werten ist. Alle anderen erhaltenen Singulettanregungen sind „symmetrieverboten“ und alle Triplettanregungen „spinverboten“.

Geht man zu einer zweikomponentigen Beschreibung über, so konnte zunächst gezeigt werden, dass die Spin-Bahn-Kopplung die Energielücke zwischen HOMO und LUMO um 0.40 eV (BP86/QZVPP) reduziert. Das im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT berechnete elektronische Spektrum von Au₂₀ ist für die Varianten BP86/QZVPP, BP86/TZVP und LSDA/QZVPP zusammen mit dem skalarrelativistischen Ergebnis (BP86/QZVPP) in Abbildung 5.2 dargestellt. Der Vergleich des zweikomponentigen mit dem skalarrelativistischen Spektrum auf BP86/QZVPP-Niveau zeigt, dass bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung Übergänge mit nichtverschwindender Oszillatorstärke bei kleineren Energien auftreten; es werden dann im Wesentlichen drei Anregungen beobachtet (bei etwa 1.60 eV, 1.69 eV und 1.78 eV). Wie erwartet, führt die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung dazu,

5. Anwendungen

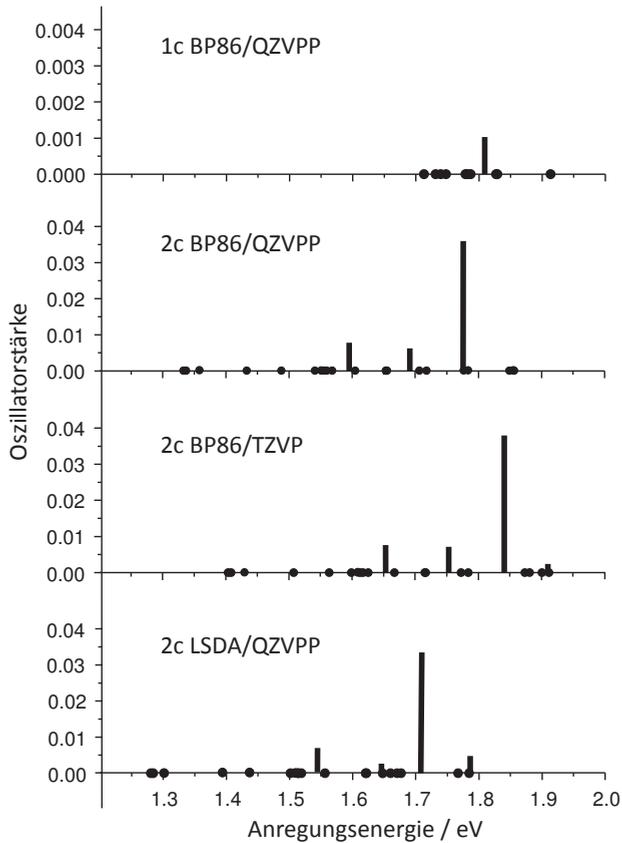


Abb. 5.2.: Elektronisches Spektrum von Au₂₀. Die 57 niedrigsten Anregungen wurden unter Verwendung der skalarrelativistischen (1c) sowie der zweikomponentigen (2c) TDDFT berechnet. Alle Werte wurden unter Verwendung der Funktionale BP86 und LSDA in Kombination mit dem dhf-QZVPP-2c- und dhf-TZVP-2c-Basissatz sowie dem dhf-ECP erhalten. Die Oszillatorstärken (Geschwindigkeitsdarstellung) sind gegen die Anregungsenergien in eV aufgetragen. Letztere sind mit einem Punkt dargestellt, falls die Oszillatorstärke verschwindet (1c) bzw. kleiner als 10^{-4} ist (2c). Die unterschiedlichen Skalierungen der vertikalen Achsen sind zu beachten.

dass einige der im Rahmen der skalarrelativistischen Theorie „verbotenen“ Übergänge nun „erlaubt“ sind. Verwendet man den kleineren TZVP-Basissatz, so kommt es zu einer systematischen Verschiebung des Spektrums zu größeren Energien um etwa 0.1 eV, wobei die Oszillatorstärken sehr ähnlich bleiben. Der Einsatz des LSDA an Stelle des BP86-Funktional führt dagegen zu einer Verschiebung zu Energien, die um bis zu 0.1 eV kleiner sind.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass mit dem im Rahmen dieser Arbeit implementierten, effizienten zweikomponentigen TDDFT-Verfahren erstmals das elektronische Spektrum von Au_{20} unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung berechnet werden konnte. Dabei wurde gezeigt, dass diese einen signifikanten Einfluss auf das elektronische Spektrum hat.

5.1.1.2. $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$

Thiolatgeschützte Goldcluster wie $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ und $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$, wobei R einen organischen Rest wie beispielsweise $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ bezeichnet, wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht.^[43,218,219] Sie zeichnen sich durch ihre vergleichsweise hohe Stabilität und interessanten elektronischen Eigenschaften aus.^[220,221] $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ stellt dabei einen der bis heute am meisten untersuchten ligandengeschützten Metallcluster dar. Er besteht aus einem T_h -symmetrischen System von 25 Goldatomen, das aus einem 13-atomigen ikosaedrischen Clusterkern sowie zwölf flächenüberbrückenden Goldatomen gebildet wird. Jedes der insgesamt 18 Schwefelatome ist verbrückend zwischen zwei Goldatomen angebracht und im einfachsten Fall an eine Methylgruppe ($\text{R} = \text{CH}_3$) gebunden, siehe Abbildung 5.3. Das resultierende Gesamtsystem besitzt C_i -Symmetrie.

Zur Unterscheidung bestimmter ligandengeschützter Goldcluster wurde u. a. die optische Absorptionsspektroskopie erfolgreich angewandt.^[222] Das entsprechende Tieftemperaturpektrum von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ zeigt jeweils ein Absorptionsmaximum bei 1.67 eV und 1.90 eV, siehe Abbildung 5.4 (a).^[42] Die Ursache für das Auftreten dieses Doppelmaximums blieb bisher unverstanden; die Simulation des Spektrums von Zhu *et al.* unter Verwendung der skalarrelativistischen TDDFT lieferte lediglich ein einzelnes Absorptionsmaximum in diesem Bereich.^[43]

Aufgrund der in Abschnitt 5.1.1.1 gewonnenen Erkenntnis, dass die Spin-Bahn-Kopplung einen signifikanten Einfluss auf das elektronische Spektrum von Au_{20} hat, und einer anderen, vor Kurzem durchgeführten Studie, die zu der Schlussfolgerung kam, dass die Spin-Bahn-Kopplung die elektronische Struktur von ikosaedrischen Goldclustern maßgeblich beeinflusst,^[223] ist es naheliegend, zu untersuchen,

5. Anwendungen

ob möglicherweise die Spin-Bahn-Kopplung auch für das bisher unverstandene Doppelmaximum im optischen Absorptionsspektrum von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ verantwortlich ist. Zu diesem Zweck wurden ausgehend von der Röntgenstruktur von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ^[218] die 192 niedrigsten elektronischen Anregungen der Verbindung mit $\text{R} = \text{CH}_3$ unter Verwendung der skalarrelativistischen sowie der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten zweikomponentigen TDDFT-Implementierung berechnet. Die Wahl von $\text{R} = \text{CH}_3$ wurde aufgrund der dadurch entstehenden Reduktion des Rechenaufwands getroffen. Negishi *et al.* haben gezeigt, dass die optischen Absorptionseigenschaften von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ in guter Näherung unabhängig von der Wahl des organischen Rests R sind.^[224] In allen Rechnungen wurde das GGA-Funktional PBE^[91] in Kombination mit polarisierten Double- ζ -Valenz-Basissätzen (dhf-SV(P)-2c)^[56] verwendet. Vor Kurzem wurde gezeigt, dass das PBE-Funktional sehr gute Vorhersagen bezüglich der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von thiolatgeschützten Goldclustern liefert.^[225] Für Au kam ein ECP, welches die innersten 60 Elektronen modelliert (dhf-ECP-60),^[61] zum Einsatz. In allen Be-

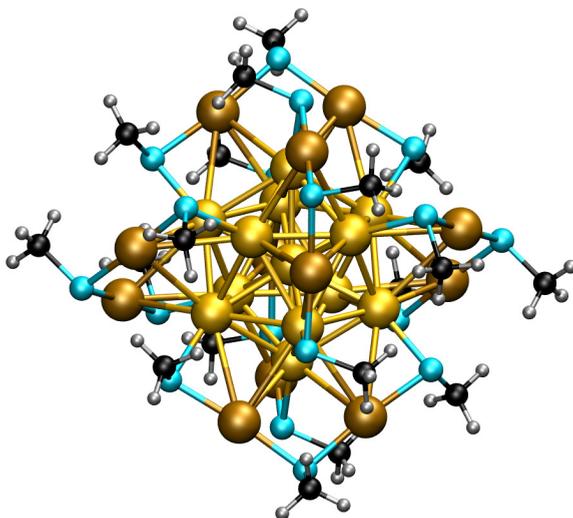
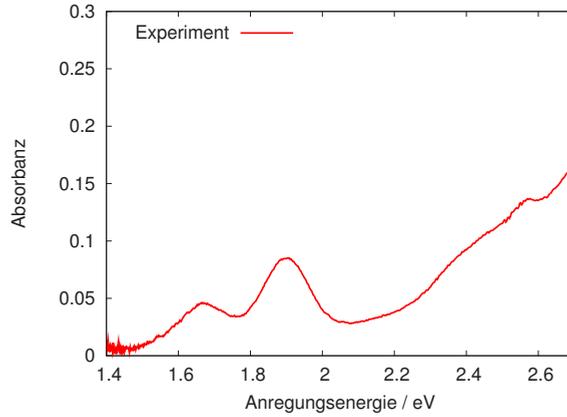
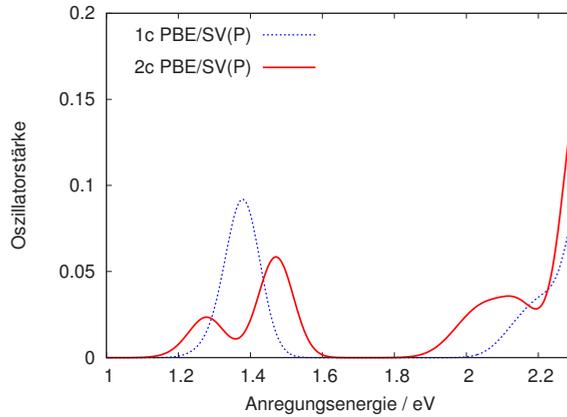


Abb. 5.3.: Struktur von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ auf Grundlage der Röntgenstruktur der Verbindung mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ aus Referenz [218]. Die den Ikosaeder bildenden Goldatome sind gelb, die überstehenden Goldatome bräunlich, Schwefelatome blau, Kohlenstoffatome schwarz und Wasserstoffatome grau dargestellt.



(a)



(b)

Abb. 5.4.: Elektronisches Spektrum von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$. Das experimentell gemessene optische Absorptionsspektrum der Verbindung mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$, siehe (a), stammt aus Referenz [42]. Das simulierte Spektrum des Clusters mit $\text{R} = \text{CH}_3$, siehe (b), entstand über die Berechnung der 192 niedrigsten Anregungen unter Verwendung der skalarrelativistischen (1c) sowie der zweikomponentigen (2c) TDDFT. Es wurde das PBE-Funktional in Kombination mit dhf-SV(P)-2c-Basissätzen sowie dem dhf-ECP eingesetzt. Die Oszillatorstärken (Geschwindigkeitsdarstellung) sind gegen die Anregungsenergien in eV aufgetragen, wobei eine Gauß-förmige Linienverbreiterung mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 0.1 eV angenommen wurde. Es ist zu beachten, dass die horizontale Achse in (a) gegenüber der in (b) um 0.4 eV verschoben ist.

5. Anwendungen

rechnungen wurde die RI-Näherung eingesetzt. Die Energien und Dichtematrizen der mit der DFT berechneten Referenzzustände, die als Ausgangspunkte für die Anregungsrechnungen dienen, wurden bis auf 10^{-7} a. u. konvergiert. In allen Rechnungen wurden DFT-Quadraturgitter der Größe m4 verwendet.^[177] Die elektronischen Spektren wurden schließlich mit Hilfe des Skripts PANAMA, siehe Abschnitt 3.2.3, unter Annahme einer Gauß-förmigen Linienverbreiterung mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 0.1 eV dargestellt. Die Visualisierung der skalarrelativistischen Grenzorbitale erfolgte unter Verwendung des Visual Molecular Dynamics (VMD)^[226] Programms.

Im Rahmen der skalarrelativistischen Behandlung ist – wie in der Arbeit von Zhu *et al.*^[43] – im Widerspruch zum Experiment lediglich ein einzelnes Absorptionsmaximum bei 1.38 eV zu sehen, siehe Abbildung 5.4 (b). Dieses Absorptionsmaximum ist hauptsächlich, d. h. zu mindestens 95 %, auf den Einelektronenübergang von dem HOMO in das LUMO zurückzuführen. Beide an dieser Anregung beteiligten Grenzorbitale sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Sie werden näherungsweise durch das sogenannte Superatom- oder Jellium-Modell^[227–229] beschrieben, im Rahmen dessen einem nahezu sphärisch symmetrischen Metallcluster atomartige Eigenschaften zugesprochen werden. Dieses Modell wurde in der Vergangenheit erfolgreich zur Erklärung der elektronischen Struktur von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ eingesetzt.^[230,231] Demnach wird für diesen Cluster das HOMO – in Analogie zu einem atomaren *p*-Orbital – durch ein voll besetztes, näherungsweise dreifach entartetes *P*-Superatomorbital beschrieben. Das energetisch darüberliegende *D*-Superatomorbital spaltet aufgrund der gebrochenen Ikosaedersymmetrie in ein näherungsweise zweifach entartetes (LUMO) und ein näherungsweise dreifach entartetes (LUMO+1) Superatomorbital auf.

Wird nun die Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen einer zweikomponentigen TD-DFT-Rechnung berücksichtigt, so kommt es zu einer Aufspaltung der Absorptionsbande bei 1.38 eV, die durch den HOMO-LUMO-Übergang charakterisiert wird, siehe Abbildung 5.4 (b). Die Aufspaltung beträgt 0.20 eV in exzellenter Übereinstimmung mit dem aus dem experimentellen Absorptionsspektrum gewonnenen Wert von 0.23 eV. Dabei ist zu bemerken, dass das gesamte hier berechnete Spektrum gegenüber dem experimentell gemessenen um etwa 0.4 eV verschoben ist. Trotz dieser systematischen Unterschätzung der Anregungsenergien, welche nicht ungewöhnlich bei der Beschreibung von thiolatgeschützten Goldclustern unter Verwendung von reinen Dichtefunktionalen ist, können im Allgemeinen zumindest qualitative Aussagen zu den optischen Übergängen dieser Verbindungen getroffen werden.^[43,231–233]

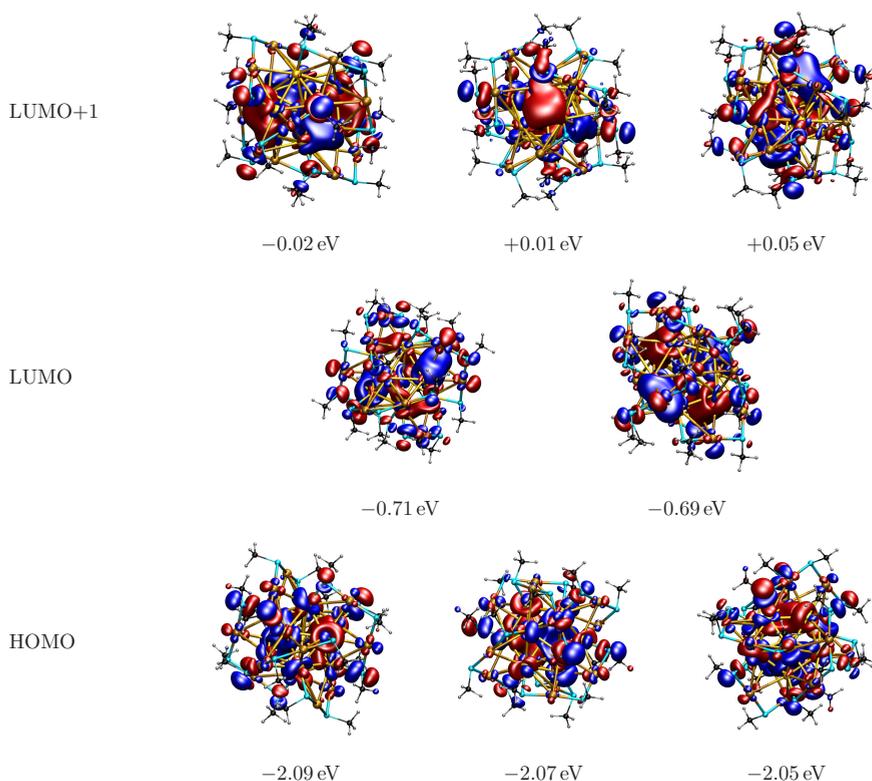


Abb. 5.5.: Grenzorbitale von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ unter Verwendung der skalarrelativistischen DFT. Es wurde das PBE-Funktional in Kombination mit dhf-SV(P)-2c-Basissätzen sowie dem dhf-ECP eingesetzt. Die Konturen wurden bei 0.02 a. u. (blau) und -0.02 a. u. (rot) gezeichnet. Das näherungsweise dreifach entartete HOMO besitzt *P*-Charakter, während LUMO und LUMO+1 zusammen *D*-Charakter zeigen. Zur klareren Darstellung wurde die Verbindung in jedem Bild anders orientiert.

Die Aufspaltung der hier betrachteten HOMO-LUMO-Anregung kann auf die energetische Aufspaltung des HOMO bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt werden, siehe Abbildung 5.6. Demnach spaltet das voll besetzte näherungsweise dreifach entartete *P*-Superatomorbital (HOMO) in eine energetisch höherliegende näherungsweise zweifach entartete und eine energetisch tieferliegende nichtentartete Komponente auf, deren Energiedifferenz etwa 0.2 eV beträgt. Dies ist sehr ähnlich zu der wohlbekannteren Aufspaltung eines atomaren *p*-Niveaus in einen zweifach entarteten $p_{3/2}$ -Anteil sowie eine nichtentartete $p_{1/2}$ -Komponente

5. Anwendungen

unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung. Diese Analogie wird in Abbildung 5.6 durch die Bezeichnungen „ $P_{3/2}$ “ und „ $P_{1/2}$ “ angedeutet. Die energetische Aufspaltung des LUMO aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ist vernachlässigbar klein (etwa 0.02 eV). Folglich kann das Auftreten der beiden Absorptionsmaxima bei 1.27 bzw. 1.47 eV hauptsächlich auf die Einelektronenübergänge von dem unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung in ein „ $P_{3/2}$ “- bzw. „ $P_{1/2}$ “-Niveau aufgespaltenen HOMO in das LUMO zurückgeführt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit implementierten zweikomponentigen TDDFT-Methode erstmals gezeigt

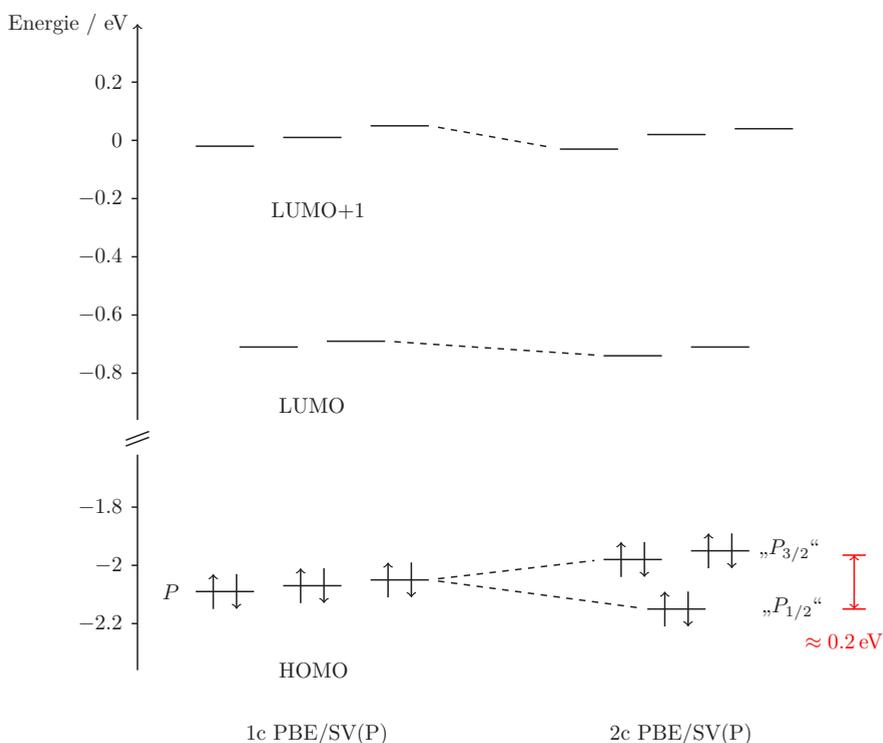


Abb. 5.6.: Energiediagramm der Grenzorbitale von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ unter Verwendung der skalarrelativistischen (1c) sowie zweikomponentigen (2c) DFT. Die Energien wurden unter Einsatz des PBE-Funktional in Kombination mit dhf-SV(P)-2c-Basissätzen sowie dem dhf-ECP erhalten und sind in eV angegeben. Die skalarrelativistischen Grenzorbitale sind in Abbildung 5.5 veranschaulicht.

werden konnte, dass das zuvor unverstandene Auftreten des Doppelmaximums bei 1.67 bzw. 1.90 eV im gemessenen optischen Absorptionsspektrum des thiolatgeschützten Goldclusters $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ eindeutig auf den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen ist. Eine detailliertere Analyse zeigte, dass die energetische Aufspaltung des HOMO bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung ursächlich für das Auftreten der beiden Absorptionsmaxima ist, deren berechnete Energiedifferenz in exzellenter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten 0.20 eV beträgt, wogegen die skalarrelativistische Simulation lediglich ein Absorptionsmaximum im betrachteten Energiebereich lieferte. Letztendlich lässt die hier durchgeführte Studie die wichtige Schlussfolgerung zu, dass die Spin-Bahn-Kopplung bei der Diskussion der elektronischen Spektren von Goldclustern immer in Betracht gezogen werden sollte.

5.1.2. Relative Energien dreier Isomere von Pb_6

Studien im Rahmen der DFT haben vor einigen Jahren gezeigt, dass Pb_6 , siehe Abbildung 5.7, im skalarrelativistischen Fall eine Jahn-Teller-Verzerrung aufweist und deshalb die D_{4h} -symmetrische Struktur minimale Energie besitzt. Sie ist um 77.7 kJ mol^{-1} ($105.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) günstiger als die O_h -symmetrische Struktur, wenn das GGA-Funktional PBE (das Hybridfunktional B3LYP) verwendet wird.^[20] Die diesem Effekt zugrundeliegende Entartung des Grundzustands des O_h -symmetrischen Isomers wird durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben. Demzufolge stellt die hochsymmetrische O_h -Struktur im Rahmen der zweikomponentigen DFT keinen Jahn-Teller-Fall mehr dar, d. h. eine Verzerrung führt *nicht* zu einem Energiegewinn, wodurch die deutliche Bevorzugung der D_{4h} -symmetrischen Struk-

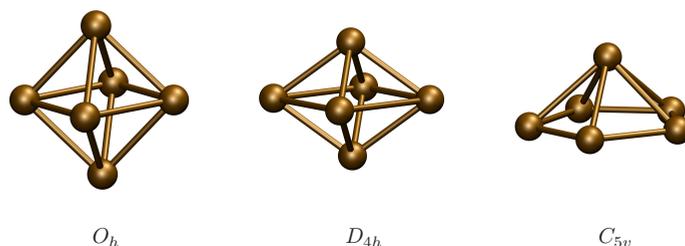


Abb. 5.7.: Optimierte Grundzustandsstrukturen dreier Isomere von Pb_6 (1c PBE/dhf-QZVPP-2c).

5. Anwendungen

tur beseitigt wird.^[20,234,235] In der Arbeit von Armbruster *et al.*^[20] wurde gefunden, dass dann die Energie der D_{4h} -symmetrischen Struktur relativ zu der des hochsymmetrischen O_h -Isomers um 5.5 kJ mol^{-1} (15.6 kJ mol^{-1}) höher liegt, wenn das PBE-Funktional (B3LYP-Funktional) verwendet wird. Eine zweikomponentige MP2-Studie lieferte hingegen eine leichte energetische Bevorzugung der D_{4h} -symmetrischen Struktur.^[22]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es erstmals möglich, die zur Berechnung der relativen Energien der Isomere von Pb_6 herangezogenen zweikomponentigen Verfahren um eine weitere – möglicherweise genauere, siehe Abschnitt 4.2 – Methode, die RPA, zu ergänzen. Dazu wurden die Grundzustandsgesamtenergien der O_h -, D_{4h} - und C_{5v} -symmetrischen Isomere von Pb_6 auf dem zweikomponentigen sowie skalarrelativistischen Niveau unter Verwendung der RPA, der HF-Theorie und der DFT mit den Funktionalen B3LYP, TPSS sowie PBE in Kombination mit dem QZVPP-Basissatz berechnet. Die Details der Rechnungen und eine Diskussion der Rechenzeiten befinden sich in Abschnitt 4.2. Die erhaltenen relativen Energien der drei betrachteten Isomere sind in Tabelle 5.1 gezeigt. Im Folgenden werden diese Ergebnisse miteinander verglichen, wobei insbesondere das Abschneiden der RPA im Vergleich zum TPSS-Funktional von Interesse ist. Letzteres wird oft als das geeignetste Funktional für die Untersuchung von Clustern schwerer Metalle angesehen, mit einem Fehler in den relativen Energien von weniger als 10 kJ mol^{-1}

Tab. 5.1.: Relative Energien des elektronischen Grundzustands der O_h -, D_{4h} - und C_{5v} -symmetrischen Isomere von Pb_6 unter Verwendung skalarrelativistischer (1c) sowie zweikomponentiger (2c) Methoden. Es wurden der dhf-QZVPP-2c-Basissatz sowie das dhf-ECP eingesetzt. Das Sternsymbol (*) signalisiert, dass das O_h -symmetrische Isomer beim Vergleich der skalarrelativistischen Energien nicht berücksichtigt wurde. Alle Energien sind in kJ mol^{-1} angegeben.

Methode	O_h		D_{4h}		C_{5v}	
	1c	2c	1c	2c	1c	2c
RPA	–	0.0	0.0*	1.1	148.2*	132.7
HF	208.8	0.0	0.0	33.4	152.2	102.0
B3LYP	103.9	0.0	0.0	15.6	124.3	105.7
TPSS	82.3	0.0	0.0	1.0	148.1	127.7
PBE	79.0	0.0	0.0	3.9	135.0	116.0

im Vergleich zu den Ergebnissen, die für kleine Systeme auf Basis der *coupled cluster* Methode der Einfach-, Zweifach- und störungstheoretischen Dreifachanregungen (*coupled cluster singles and doubles with perturbative triples*, CCSD(T)) gewonnen werden.^[236,237]

Für alle hier betrachteten Methoden liegt das D_{4h} -symmetrische Isomer (Singulettbesetzung) im Rahmen einer skalarrelativistischen Berechnung energetisch am tiefsten. Bei Verwendung der Funktionale PBE, TPSS und B3LYP folgt dann das O_h -symmetrische Isomer (Tripletbesetzung), welches energetisch um 79.0, 82.3 bzw. 103.9 kJ mol⁻¹ höher liegt. Die PBE- und B3LYP-Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den von Armbruster *et al.* berechneten Werten.^[20] Die C_{5v} -symmetrische Struktur (Singulettbesetzung) liegt energetisch zwischen 20.4 kJ mol⁻¹ (B3LYP) und 65.8 kJ mol⁻¹ (TPSS) über der O_h -symmetrischen Struktur. Im Rahmen der skalarrelativistischen HF-Theorie ist die energetische Abfolge dieser Isomere verändert: Die C_{5v} -symmetrische Verbindung liegt 152.2 kJ mol⁻¹ und das O_h -symmetrische Isomer 208.8 kJ mol⁻¹ über der D_{4h} -symmetrischen Struktur. Aufgrund der lediglich teilweisen Besetzung des t_{1u} -Niveaus (HOMO) des hochsymmetrischen O_h -Isomers ist keine Behandlung dieser Struktur im Rahmen der skalarrelativistischen RPA – sowie der anderen korrelierten Methoden – möglich.

Die Entartung des teilweise besetzten HOMO des O_h -symmetrischen Isomers wird durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben. Dies hat zur Folge, dass im Rahmen einer zweikomponentigen Behandlung keine Jahn-Teller-Verzerrung auftritt. Die D_{4h} -symmetrische („Singulettbesetzung“) und die O_h -symmetrische Struktur („Singulettbesetzung“) sind dann fast isoenergetisch, wobei unter Einsatz der zweikomponentigen RPA (des TPSS-Funktional) letztere um 1.1 kJ mol⁻¹ (1.0 kJ mol⁻¹) bevorzugt wird. Bei Verwendung der Funktionale PBE und B3LYP sowie des HF-Verfahrens fällt die Bevorzugung der hochsymmetrischen O_h -Struktur gegenüber der D_{4h} -symmetrischen Isomere deutlicher aus: 3.9, 15.6 bzw. 33.4 kJ mol⁻¹ in guter Übereinstimmung mit den von Armbruster *et al.* berechneten Werten (PBE und B3LYP).^[20] Die Gesamtenergie der C_{5v} -symmetrischen Verbindung („Singulettbesetzung“) liegt für alle hier betrachteten zweikomponentigen Methoden zwischen 68.6 und 132.7 kJ mol⁻¹ über den Energien der beiden anderen Isomere.

In diesem Abschnitt wurde in Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen^[20,234,235] für Pb₆ gezeigt, dass die Spin-Bahn-Kopplung die deutliche energetische Bevorzugung des Jahn-Teller-verzerrten D_{4h} -symmetrischen Isomers gegenüber der hochsymmetrischen O_h -Struktur aufhebt. Die im Rahmen der zweikomponentigen RPA erhaltene Energiedifferenz beider Isomere, welche dem unter Verwen-

5. Anwendungen

dung des TPSS-Funktionalen gewonnenen Ergebnis sehr ähnlich ist, lässt aufgrund ihres kleinen absoluten Wertes die Schlussfolgerung zu, dass beide Isomere näherungsweise als isoenergetisch angenommen werden können. Dagegen fällt insbesondere bei Verwendung des B3LYP-Funktionalen sowie der HF-Theorie die energetische Bevorzugung des O_h -symmetrischen Isomers etwas deutlicher aus. Abschließend sei bemerkt, dass das Ergebnis der zweikomponentigen MP2-Studie^[22] (geringfügige Bevorzugung der D_{4h} -symmetrischen Struktur) ebenfalls mit der Annahme nahezu isoenergetischer Isomere in Einklang gebracht werden kann.

5.2. Phosphoreszenz in Molekülen für organische Leuchtdioden

In diesem Abschnitt erfolgt die systematische und detaillierte Untersuchung der Phosphoreszenz von acht iridiumhaltigen metallorganischen Komplexen, deren Einsatz in OLEDs denkbar ist, unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten effizienten zweikomponentigen TDDFT-Implementierung. Die Strukturformeln dieser acht Komplexe wurden zusammen mit den aus dem Experiment erhaltenen strahlenden Lebensdauern von der BASF zur Verfügung gestellt.^[29] In Abschnitt 5.2.2 wird zunächst am Beispiel von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ der Einfluss bestimmter Parameter – u. a. der zugrunde liegenden geometrischen Struktur, des eingesetzten Dichtefunktionals, des verwendeten relativistischen Ansatzes sowie der Wahl der Basissätze – auf die berechneten Anregungen im Detail untersucht. Dabei ist zu betonen, dass erstmals neben der mittleren strahlenden Lebensdauer auch die individuellen Lebensdauern und Energien der Triplettsubniveaus mit experimentellen Daten verglichen wurden. Die hierbei als beste ermittelte Methode wird anschließend in Abschnitt 5.2.3 bei der Untersuchung des oben genannten Testsatzes aus acht Komplexen eingesetzt, mit dem Ziel die Verbindungen, welche lange Lebensdauern im Experiment zeigen und somit ungeeignet für den Einsatz in OLEDs sind, auf Basis der Theorie auszusortieren. Zu diesem Zweck wurden die verwendeten Boltzmann-gemittelten Lebensdauern auch hinsichtlich der Konvergenz mit zunehmender Anzahl an berücksichtigten Zuständen untersucht, sowie der Einfluss von Lösungsmittel- bzw. Umgebungseffekten betrachtet. In Abschnitt 5.2.4 wird schließlich ein einfaches, weitaus weniger rechenintensives Modell entwickelt, das in der Lage ist, die bezüglich einer Verwendung in OLEDs ungeeigneten Komplexe über die visuelle Analyse der skalarrelativistischen Grenzorbitale aufzufinden.

5.2.1. Einleitung

OLEDs sind vielversprechende und energiesparende Bauelemente, die in Flachbildschirmen, Displays und Lichtquellen zur großflächigen Raumbeleuchtung Anwendung finden. Ihre Eigenschaften, d. h. Farbe und Quantenausbeute, hängen stark von dem Material ab, aus dem die Emitterschicht aufgebaut ist. Werden dort phosphoreszierende an Stelle von fluoreszierenden Dotiersubstanzen eingebracht, so kann die Quantenausbeute – und dadurch die Effizienz – einer OLED beträchtlich erhöht werden.^[25,26] Unter Phosphoreszenz versteht man im Allgemei-

5. Anwendungen

nen den elektronischen Übergang vom niedrigsten angeregten Triplettzustand in den Singulettgrundzustand. Dieser in der nicht- bzw. skalarrelativistischen Theorie „spinverbotene“ Übergang kann in Molekülen, bei denen die Spin-Bahn-Kopplung einen ausreichend großen Einfluss auf die elektronische Struktur besitzt, dennoch beobachtet werden, da sie zu einer Mischung von Zuständen mit unterschiedlicher Spinmultiplizität (Singulett und Triplett) führt und somit das Übergangsverbot bzw. die Auswahlregel nicht mehr streng gültig ist. Da der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung mit steigender Kernladung zunimmt, stehen hauptsächlich metallorganische Komplexe mit schweren Übergangsmetallen wie Iridium im Fokus der Suche nach geeigneten Dotiersubstanzen für OLEDs.^[27] Dabei stellt insbesondere $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (im Folgenden als Verbindung **1** bezeichnet), siehe Abbildung 5.8, einen beliebten Modellkomplex dar, der grünes Licht von einem unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung stehenden Triplettzustand (genauer: *triplet metal-to-ligand charge-transfer*, $^3\text{MLCT}$) emittiert und in experimentellen Studien bereits im Detail untersucht wurde.^[26–28,238–240]

In der industriellen Forschung gewinnt die quantenchemische Voruntersuchung solcher Komplexe hinsichtlich ihrer Eignung als Dotiersubstanzen in OLEDs an Bedeutung, da dadurch Kosten gespart werden können und ein tiefergehendes Verständnis der experimentellen Befunde erlangt werden kann. Neben der Phosphoreszenzenergie, welche verantwortlich für die Farbe einer OLED ist, steht im Wesentli-

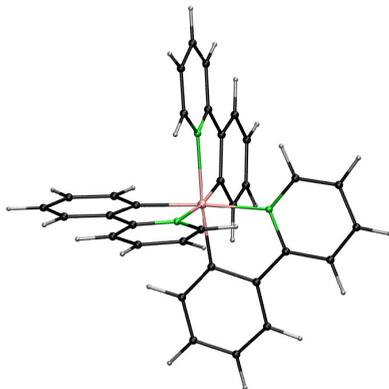


Abb. 5.8.: Optimierte Struktur des niedrigsten angeregten Triplettzustands von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, Verbindung **1** (1c B3LYP/def2-TZVP). Das Iridiumatom ist pink, die Kohlenstoffatome schwarz, Stickstoffatome grün und Wasserstoffatome grau dargestellt.

chen die Quantenausbeute der Emission – also die strahlende Rate geteilt durch die Gesamtrate (strahlende und nichtstrahlende Rate) – im Fokus des Interesses. Eine große Quantenausbeute, d. h. eine große strahlende Rate bzw. eine kurze strahlende Lebensdauer des angeregten Zustands von idealerweise weniger als etwa $20 \mu\text{s}$ bei Raumtemperatur, ist essentiell für die Effizienz einer OLED.^[111]

Im Rahmen einer quantenchemischen Berechnung der oben genannten Phosphoreszenzparameter muss aufgrund der Größe der metallorganischen Komplexe ein Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit gefunden werden. Aus diesem Grund kommt hierbei oft die TDDFT zum Einsatz. Da jedoch im Rahmen einer skalarrelativistischen Behandlung – dies gilt nicht nur für die TDDFT, sondern für alle quantenchemischen Methoden – der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung unberücksichtigt bleibt, ist eine solche Variante der TDDFT weder in der Lage eine von unendlich verschiedene Lebensdauer des angeregten Triplettzustands – der Übergang in den Singulettgrundzustand S_0 ist „spinverboten“ – noch die experimentell beobachtete energetische Aufspaltung der Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ ($m = 1, 2, 3$) zu beschreiben, siehe Abbildung 5.9. Trotz dieser erheblichen Einschränkungen wurde die skalarrelativistische TDDFT erfolgreich zur Untersuchung der Phosphoreszenzenenergien von Iridium- und Platinkomplexen verwendet.^[241–245] Im Rahmen der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit,^[68] siehe auch Referenz [97], wurden die Phosphoreszenzenenergien von einigen OLED-Komplexen, die Kupfer, Osmium und Iridium (inklusive Verbindung **1**) enthalten, mit der skalarrelativistischen SF-Methode im Rahmen der TDA (SF-TDA) berechnet, siehe auch Abschnitt 2.2.3. Hierbei wurde gezeigt, dass diese Methode, welche die Phosphoreszenz *direkt* als Abregung vom angeregten Triplettzustand in den Grundzustand beschreibt, im Vergleich zur üblicherweise verwendeten (spinerhaltenden) TDDFT, welche den relevanten Übergang *indirekt* als Anregung vom Grundzustand in den angeregten Triplettzustand behandelt, sowie im Vergleich zur Δ -SCF-Methode in allen untersuchten Fällen die mit Abstand beste Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt, selbst wenn im Rahmen der letzteren beiden Methoden Hybridfunktionale eingesetzt werden.^[97,246,247]

Zur Beschreibung der energetischen Aufspaltung und der endlichen Lebensdauer des angeregten Triplettzustands in den erwähnten metallorganischen Komplexen bedarf es der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Dies erfolgte im Rahmen der TDDFT bisher hauptsächlich auf Grundlage von drei verschiedenen Ansätzen:

- (i) Zweikomponentige TDDFT, wie das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Verfahren. Unter Verwendung dieser Methode wurden die Phosphoreszenzpa-

5. Anwendungen

parameter, d. h. die Phosphoreszenzenergie und die entsprechende Lebensdauer, von Iridium- (inklusive **1**)^[33–37] und Rheniumkomplexen bestimmt.^[32,38] Hierbei ist erwähnenswert, dass Mori *et al.* vor Kurzem eine Studie an einem vergleichsweise großen Testset bestehend aus 23 Komplexen, die Platinmetalle (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) enthalten, durchführten.^[39]

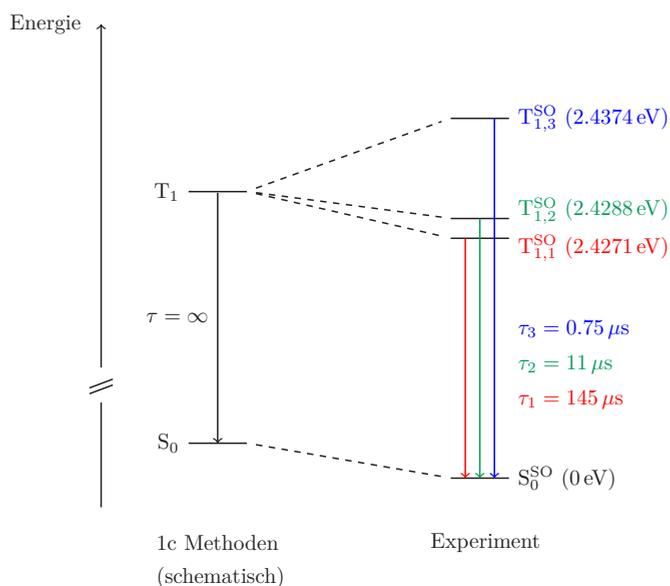


Abb. 5.9.: Energiediagramm des elektronischen Grundzustands S_0 bzw. S_0^{SO} sowie des niedrigsten angeregten Triplettzustands T_1 bzw. dessen Subniveaus $T_{1,m}^{SO}$ am Beispiel von Verbindung **1** im Rahmen einer skalarrelativistischen (1c) Behandlung und auf Grundlage experimenteller Daten. Die Übergänge, welche die Phosphoreszenz beschreiben, sind zusammen mit den jeweiligen Lebensdauern τ bzw. τ_m der involvierten angeregten Niveaus eingezeichnet. Die experimentellen Energien und Lebensdauern im rechten Teil der Abbildung stammen aus Referenz [238]. Alle Energien sind in eV angegeben, alle Lebensdauern in μs .

- (ii) Störungstheoretische Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung auf Grundlage der skalarrelativistischen TDDFT.^[40] Mit Hilfe dieses Ansatzes wurden die Phosphoreszenzparameter von verschiedenen Iridiumkomplexen (inklusive **1**) untersucht.^[34,37,39,111,240,248–250] An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass Younker *et al.* für einen Testsatz von neun Iridiumkomplexen (inklusive **1**) eine umfangreiche Studie zur Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer des Triplett-niveaus von der geometrischen Struktur durchführten.^[250] Dabei wurde gefunden, dass die optimierte Struktur des Singulettgrundzustands, die in den meisten Fällen C_3 -symmetrisch ist, im Vergleich zu der optimierten Struktur des Triplettzustands, welche typischerweise verzerrt ist, mittlere Lebensdauern in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment liefert. Younker *et al.* gingen im Rahmen ihrer Studie auch kurz auf den Einfluss von Umgebungseffekten sowie die Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer von den gewählten Basissätzen ein.
- (iii) Quadratische Resonanztheorie auf Grundlage der skalarrelativistischen TD-DFT zur Auswertung der Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators.^[41] Unter Verwendung dieser Methode wurden die Phosphoreszenzparameter verschiedener Iridiumkomplexe (inklusive **1**) bestimmt.^[251–254] An dieser Stelle sei angemerkt, dass – ähnlich wie in der Arbeit von Younker *et al.* – Minaev *et al.*^[252] und Li *et al.*^[254] zeigten, dass die mittlere Lebensdauer von Verbindung **1** im Falle einer C_3 -symmetrischen Struktur am besten mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Dagegen schlugen Jansson *et al.* vor, bei der Untersuchung der Phosphoreszenzparameter von einer geringfügig verzerrten Struktur auszugehen.^[251]

Insgesamt weisen die Phosphoreszenzparameter, die im Rahmen der drei hier vorgestellten Ansätze erhalten wurden, in den meisten Fällen eine ähnliche Genauigkeit auf und stimmen im Allgemeinen zumindest qualitativ mit den experimentellen Daten überein.^[34,249,255] Im Detail: Jansson *et al.* erwähnen, dass Ansatz (iii) bei Verwendung eines (effektiven) Einelektronenoperators zur Erfassung der Spin-Bahn-Kopplung üblicherweise Phosphoreszenzparameter in guter Übereinstimmung mit den Resultaten einer vierkomponentigen Behandlung liefert.^[255] Smith *et al.* erwähnen nebenbei, dass die im Rahmen von Ansatz (ii) erhaltenen Phosphoreszenzparameter im Allgemeinen sehr gut mit den unter Verwendung von Methode (i) berechneten übereinstimmen, jedoch eine störungstheoretische Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung – wie bei den Ansätzen (ii) und (iii) – verglichen mit

5. Anwendungen

einer selbstkonsistenten Berücksichtigung – wie bei Ansatz (i) – in einigen Fällen auch zu Ungenauigkeiten führen kann.^[34,249] Außerdem fanden Mori *et al.* in einer ausführlichen Vergleichsstudie, dass die selbstkonsistente Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung für die Berechnung der strahlenden Lebensdauern angeregter Zustände von metallorganischen Komplexen sehr wichtig ist, und somit Methode (i) im Vergleich zu Ansatz (ii) zu Ergebnissen führt, die deutlich besser mit den experimentellen Daten übereinstimmen.^[39]

In allen oben genannten quantenchemischen Studien an metallorganischen Komplexen,^[32–39,111,240,248–254] deren Einsatz in OLEDs denkbar ist, wurden lediglich *mittlere* strahlende Lebensdauern – beispielsweise unter Anwendung der Boltzmann-Statistik für die drei Triplettsubniveaus – mit experimentellen Daten verglichen, nicht aber die *einzelnen* Lebensdauern der Triplettsubniveaus. Dasselbe gilt auch für die entsprechenden Energien. Da jedoch diese *einzelnen* Lebensdauern bzw. Energien beispielsweise für Verbindung **1** im Experiment bestimmt wurden,^[28,238,239] ist der Vergleich dieser experimentellen Einzelgrößen mit den entsprechenden berechneten Daten sowie die Erörterung der daraus folgenden Konsequenz für die geometrische Struktur ein zentrales Ziel der hier durchgeführten Studie. Zu diesem Zweck wird die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte, effiziente zweikomponentige TDDFT-Implementierung eingesetzt, welche die Spin-Bahn-Kopplung selbstkonsistent berücksichtigt und daher die oben erwähnten Ungenauigkeiten, die im Rahmen einer störungstheoretischen Formulierung auftreten können, vermeidet. In den bisher durchgeführten Studien an OLED-Verbindungen wurden des Weiteren vergleichsweise wenig Berechnungsparameter variiert. Deshalb zielt die hier durchgeführte Untersuchung von Verbindung **1** auch darauf ab, die bisherigen Studien um eine detaillierte Analyse der Abhängigkeit der relevanten Größen von der Wahl des Dichtefunktionals, des relativistischen Ansatzes sowie der Basissätze zu ergänzen. Zudem wird untersucht, wie die Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten und – zum ersten Mal – die Verwendung der im Rahmen der SF-Methode erhaltenen Phosphoreszenzenergie die Ergebnisse für Verbindung **1** sowie für sieben weitere Iridiumkomplexe, siehe Abbildung 5.10,^[29] beeinflussen. Wie oben erwähnt, wurden in den bisherigen Studien lediglich die *mittleren* Lebensdauern betrachtet. Diese wurden entweder über eine arithmetische Mittelung oder im Rahmen der Boltzmann-Statistik unter Berücksichtigung der drei Subniveaus des niedrigsten angeregten Triplettzustands gewonnen. Da im Allgemeinen jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, dass energetisch höherliegende Zustände – insbesondere der niedrigste angeregte Singulettzustand – zur mittleren Lebensdauer beitragen,^[28,29,238] wird

5.2. Phosphoreszenz in Molekülen für organische Leuchtdioden

im Rahmen dieser Arbeit auch die Abhängigkeit der Boltzmann-Mittelung von der Anzahl der berücksichtigten Zustände untersucht. Abschließend wird ein neues, einfaches und mit vergleichsweise wenig Rechenaufwand verbundenes Modell entwickelt, das über die Betrachtung der skalarrelativistischen Grenzorbitale eine effiziente Alternative zur zweikomponentigen TDDFT darstellt, um aus dem vorliegenden Testsatz die Moleküle mit langen Lebensdauern auszusortieren, welche ungeeignet hinsichtlich eines Einsatzes in OLEDs sind.

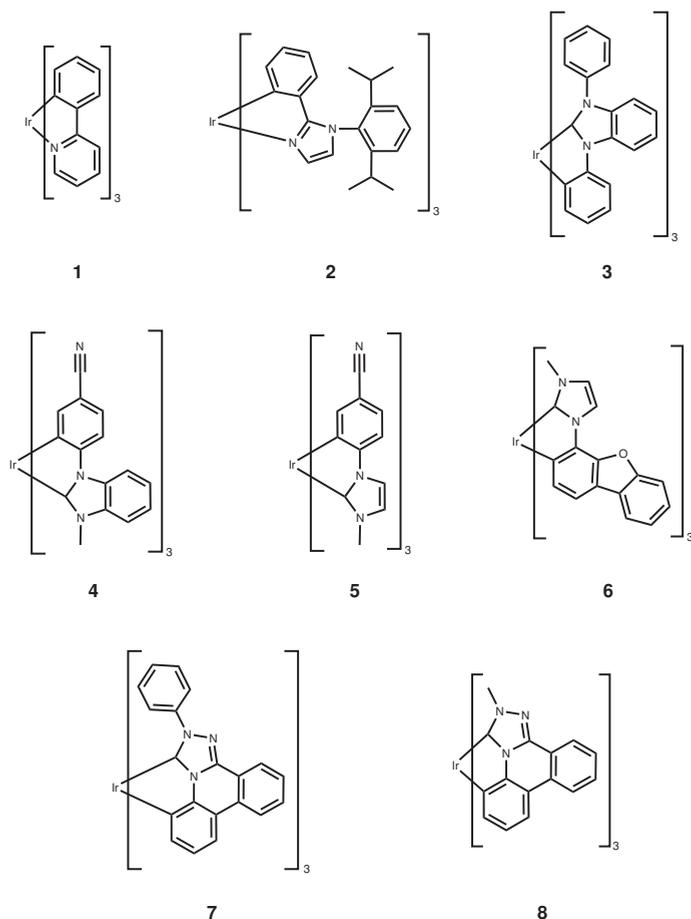


Abb. 5.10.: Strukturformeln aller untersuchten Iridiumverbindungen. Für 1–3 wurde jeweils das *fac*-Isomer betrachtet, für 4–8 das *mer*-Isomer.

Details der Rechnungen

Die Strukturen des niedrigsten angeregten Triplettzustands und des Singulettgrundzustands der acht hier betrachteten Iridiumkomplexe wurden ohne Symmetrieeinschränkungen unter Verwendung der skalarrelativistischen DFT mit dem Hybridfunktional B3LYP^[77] sowie dem GGA-Funktional BP86^[89,90] optimiert. Dabei kamen die def2-TZVP- und def2-QZVPP-Basissätze^[181] in Kombination mit einem mwb-ECP-60^[182] für Ir zum Einsatz, siehe auch Abschnitt 4.1. Zusätzlich wurde bei einigen Strukturoptimierungen der COSMO-Ansatz zur Modellierung von Lösungsmittel- bzw. Umgebungseffekten verwendet. Hierbei wurde in Übereinstimmung mit den experimentellen Bedingungen^[29,238] für Verbindung **1** Tetrahydrofuran (THF) (Brechungsindex $n = 1.4$,^[256] relative Permittivität $\epsilon_r = 7.5$ ^[257]) und für die Verbindungen **2–8** Polymethylmethacrylat (PMMA) ($n = 1.5$,^[258] $\epsilon_r = 1, 2, \dots, 5$ ^[259]) simuliert.

Die Berechnung der vertikalen elektronischen Anregungsenergien zusammen mit den strahlenden Lebensdauern erfolgte ausgehend von einer geschlossenschaligen Grundzustandsbesetzung unter Verwendung der – wie oben beschrieben – optimierten Strukturen. Dabei wurde die skalarrelativistische und die zweikomponentige TDDFT bzw. TDA in Kombination mit dem LDA-Funktional LSDA,^[88] dem BP86-Funktional und dem B3LYP-Funktional sowie dhf-TZVP-2c- und dhf-QZVPP-2c-Basissätzen^[56] eingesetzt. Für Ir wurde ein dhf-ECP-60^[60] verwendet. Als Alternative zum ECP-Ansatz kam die X2C-Methode^[23] mit dem dekontrahierten relativistischen Triple- ζ -Allelektronenbasissatz für Ir von Dyall *et al.*^[260] und dekontrahierten dhf-TZVP-2c-Basissätzen für die übrigen Elemente zum Einsatz. Die skalarrelativistischen Phosphoreszenzenergien wurden zusätzlich zu der üblichen indirekten Bestimmung (vertikale Anregung vom Grundzustand in den niedrigsten angeregten Triplettzustand im Rahmen der TDDFT bzw. TDA) auch unter Verwendung der SF-Methode berechnet,^[97] welche die Phosphoreszenz direkt als vertikale Abregung ausgehend vom niedrigsten angeregten Triplettzustand beschreibt.

In allen Berechnungen, die mit reinen Dichtefunktionalen durchgeführt wurden, kam die RI-Näherung für den Coulomb-Beitrag zum Einsatz. Bei Anwendung des X2C-Ansatzes wurden dazu die def2-TZVP-Auxiliarbasissätze dekontrahiert und für Ir zusätzlich ein ausgeglichener (*even-tempered*) Satz von s -Funktionen, deren Exponenten ein Verhältnis von 1.65 aufweisen, bis zu dem Doppelten des Exponenten der Basis von Dyall *et al.* hinzugefügt. Die Energien und Dichtematrizen der Referenzzustände, die als Ausgangspunkte für die Anregungsrechnungen

dienen, wurden bis auf 10^{-7} a. u. konvergiert. In allen Rechnungen wurden DFT-Quadraturgitter der Größe m4 verwendet.^[177]

Die strahlenden Lebensdauern τ_n der einzelnen angeregten Zustände, die Boltzmann-gemittelten Lebensdauern $\tau_{av,M}$ unter Berücksichtigung der niedrigsten M angeregten Zustände bei Raumtemperatur ($T = 298.15$ K) und die über eine arithmetische Mittelung der drei Triplettsubniveaus erhaltenen Lebensdauern $\tau_{av,arith,3}$ wurden wie in Abschnitt 2.2.6.1 beschrieben erhalten (in Geschwindigkeits- und Längendarstellung).

Die unrelaxierten Differenzdichten unter Einbezug der drei Subniveaus des niedrigsten angeregten Triplettzustands ($M_1 = 1$ und $M_2 = 3$), siehe Abschnitt 2.2.6.2, wurden mit Hilfe des Skripts PANAMA bestimmt, siehe Abschnitt 3.2.3. Diese wurden dann zusammen mit den skalarrelativistischen Grenzorbitalen unter Verwendung des VMD-Programms^[226] visualisiert.

5.2.2. Untersuchung von Ir(ppy)₃

In diesem Abschnitt erfolgt die umfangreiche Untersuchung des Komplexes Ir(ppy)₃, Verbindung **1**, welcher das kleinste System (61 Atome) in dem hier betrachteten Testsatz darstellt, siehe Abbildung 5.10. In Abschnitt 5.2.2.1 wird die geometrische Struktur der Verbindung untersucht. Abschnitt 5.2.2.2 beschäftigt sich mit der Untersuchung des Einflusses der Struktur und weiterer Berechnungsparameter auf die Phosphoreszenzenergie und die Lebensdauern der angeregten Zustände. Die berechneten Ergebnisse werden dabei mit experimentellen Daten^[26–28,238–240] verglichen, mit dem Ziel, eine geeignete Vorauswahl an Methoden und Berechnungsparametern zu treffen, die bei der Untersuchung des Testsatzes aus acht Iridiumkomplexen in den nachfolgenden Abschnitten verwendet werden kann. Die hier durchgeführte detaillierte Studie an Verbindung **1** zielt auch darauf ab, die bisherigen theoretischen Arbeiten^[33,39,97,241,248–252,254] zu vervollständigen. Dabei steht insbesondere die Untersuchung einer Struktur im Vordergrund, die mit experimentellen Daten in Einklang zu bringen ist.

5. Anwendungen

5.2.2.1. Strukturparameter

Die Phosphoreszenz beschreibt den „spinverbotenen“ elektronischen Übergang vom niedrigsten angeregten Triplettzustand T_1 in den Singulettgrundzustand S_0 . Aus quantenchemischer Sicht ist es daher naheliegend, zur Untersuchung der vertikalen – die Relaxation der Struktur während des Übergangs wird nicht betrachtet – Phosphoreszenzparameter von der optimierten T_1 -Struktur auszugehen. Da experimentell bestimmte Strukturparameter dieses elektronisch angeregten Zustands nicht zur Verfügung stehen, gingen die bisherigen quantenchemischen Studien an Verbindung **1** entweder von einer mit Hybridfunktionalen (z. B. B3LYP) optimierten T_1 -Struktur, die verzerrt ist, oder von einer mit GGA-Funktionalen (z. B. BP86) optimierten T_1 -Struktur, welche C_3 -Symmetrie aufweist, aus. Daneben wurden auch Berechnungen auf Grundlage der optimierten S_0 -Struktur durchgeführt, die unabhängig vom verwendeten Dichtefunktional der mit GGA-Funktionalen optimierten T_1 -Struktur sehr ähnlich ist und daher ebenfalls C_3 -Symmetrie zeigt. Im Rahmen dieser, in der Literatur dokumentierten Untersuchungen wurde gefunden, dass die mittlere Lebensdauer am besten mit dem Experiment übereinstimmt, wenn von einer C_3 -symmetrischen Struktur ausgegangen wird.^[39,250,252–254]

Bemerkenswerterweise kommen umfangreiche experimentelle Studien zu dem Schluss, dass die Struktur des emittierenden Zustands keine C_3 -Symmetrie aufweist, da drei individuelle, nichtentartete Triplettsubniveaus gefunden wurden;^[28,238,239] bei C_3 -Symmetrie würde man dagegen ein nichtentartetes Subniveau und ein energetisch höherliegendes zweifach entartetes Subniveau erwarten.^[261] Hofbeck *et al.* postulierten, dass die C_3 -Symmetrie möglicherweise aufgrund von Lösungsmittel- bzw. Umgebungseffekten gebrochen wird,^[238,239] wogegen die bisherigen theoretischen Studien – inklusive der hier durchgeführten – fanden, dass die Berücksichtigung der Umgebung zwar nicht zu einer Verzerrung führt, aber die T_1 -Struktur eine niedrigere Symmetrie aufweist als die C_3 -symmetrische S_0 -Struktur.^[248,251] Bei der experimentellen Untersuchung^[26,28,238] von Verbindung **1** in THF wurde eine mittlere Phosphoreszenzenergie von 2.4311 eV zusammen mit den Feinstrukturaufspaltungen der Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ ($m = 1, 2, 3$) von -0.0040 eV, -0.0023 eV und 0.0063 eV (relativ zu der mittleren Phosphoreszenzenergie) gemessen. Die zugehörigen individuellen Lebensdauern τ_m wurden zu $145.0 \mu\text{s}$, $11.0 \mu\text{s}$ und $0.8 \mu\text{s}$ bestimmt. Die Messung der (mittleren) Lebensdauer bei Raumtemperatur lieferte $2 \mu\text{s}$ ($2.6 \mu\text{s}$ bei der indirekten Bestimmung über die Boltzmann-Statistik unter Verwendung der drei einzelnen τ_m), siehe auch Abbildung 5.9 sowie Tabellen 5.2 und 5.3. Eine neuere Untersuchung von Verbindung **1**, die in Dichlormethan bzw. PMMA

durchgeführt wurde, lieferte nahezu identische Ergebnisse.^[239] Die Tatsache, dass die experimentellen Resultate für die *einzelnen* Triplettsubniveaus (Lebensdauern und Energien) darauf hinweisen, dass die Struktur des emittierenden Zustands nicht C_3 -symmetrisch ist, aber theoretische Studien fanden, dass die *mittlere* Lebensdauer besser mit dem Experiment übereinstimmt, wenn von einer C_3 -symmetrischen Struktur ausgegangen wird, ist unbefriedigend.

Zur Klärung dieses Widerspruchs wird im Folgenden eine gründliche Untersuchung der geometrischen Struktur von Verbindung **1** durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Struktur des S_0 -Grundzustands ohne Symmetrieeinschränkungen auf dem skalarrelativistischen B3LYP/TZVP- bzw. BP86/TZVP-Niveau optimiert. Beide erhaltenen Strukturen zeigen C_3 -Symmetrie mit Ir–C-Abständen von 203.5 pm (202.8 pm) und Ir–N-Abständen von 218.0 pm (215.9 pm) bei Verwendung von B3LYP (BP86), siehe Tabelle B.5 im Anhang. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell zugänglichen S_0 -Struktur, welche ebenfalls C_3 -Symmetrie aufweist mit Ir–C-Abständen von 203.3 pm und Ir–N-Abständen von 215.8 pm.^[262]

Im nächsten Schritt wurde die Struktur des niedrigsten angeregten Triplettzustands T_1 im Rahmen der skalarrelativistischen DFT optimiert, indem eine entsprechende Triplettbesetzung durch die Promotion eines Elektrons von dem HOMO mit β -Spin in das LUMO mit α -Spin vorgegeben wurde. Auf B3LYP-Niveau führt die Optimierung – im Einklang mit den bisherigen Studien^[39,250–253] – zu einer verzerrten Struktur (Ir–C-Abstände: 198.9, 203.3, 205.0 pm; Ir–N-Abstände: 214.5, 219.0, 220.8 pm), während auf BP86-Niveau eine C_3 -symmetrische Struktur (Ir–C-Abstände: 201.9 pm, Ir–N-Abstände: 216.0 pm) erhalten wird, siehe Tabelle B.5 im Anhang. Die unterschiedlichen Symmetrien der geometrischen Strukturen sind auf die verschiedenen elektronischen Strukturen des S_0 -Grundzustands bei Einsatz der beiden Funktionale B3LYP und BP86 zurückzuführen. Auf BP86-Niveau wird das LUMO durch eine nichtentartete a -Darstellung und das LUMO+1 durch eine zweifach entartete e -Darstellung beschrieben. Letztere liegt energetisch geringfügig höher als erstere (etwa 0.1 eV). Optimiert man nun die geometrische Struktur des T_1 -Zustands über die Besetzung des LUMO an Stelle des HOMO, so wird die C_3 -Symmetrie nicht gebrochen. Im Gegensatz dazu ist bei Verwendung des B3LYP-Funktional die energetische Abfolge der unbesetzten Orbitale (LUMO und LUMO+1) vertauscht, weshalb die Besetzung des LUMO (e -Darstellung) hier zu einer Jahn-Teller-Verzerrung führt. Auf B3LYP-Niveau liegt die Gesamtenergie der verzerrten T_1 -Struktur um etwa 0.1 eV tiefer als die der C_3 -symmetrischen

5. Anwendungen

Struktur, welche über die Besetzung des LUMO+1 (*a*-Darstellung) erhalten wurde (Ir–C-Abstände: 202.7 pm, Ir–N-Abstände: 217.5 pm). Nebenbei sei angemerkt, dass das Auftreten einer Jahn-Teller-Verzerrung bei der elektronischen Anregung in den T_1 -Zustand zu einer Zunahme der nichtstrahlenden Rate führen kann, wodurch die Quantenausbeute und somit die Effizienz der OLED verringert wird.^[245]

Im Rahmen einer Simulation mit dem COSMO-Ansatz ergibt sich, dass das THF-Lösungsmittel einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Strukturparameter besitzt (Verlängerung der Ir–C- und Ir–N-Abstände um etwa 0.1 pm im Mittel bei Erhaltung der Symmetrieeigenschaften), was in Übereinstimmung mit den bisherigen Studien ist.^[250] Der Einsatz von größeren Basissätzen, z. B. QZVPP an Stelle von TZVP, führt zu einer geringfügigen Verkürzung der Ir–C-Abstände (Ir–N-Abstände) um 0.5 pm (1.2 pm).

Insgesamt wurde in diesem Abschnitt in Übereinstimmung mit den bisherigen Studien gefunden, dass die Struktur des S_0 -Grundzustands sowohl unter Verwendung des B3LYP- als auch des BP86-Funktional C_3 -Symmetrie zeigt, wogegen die Struktur des niedrigsten angeregten Triplettzustands T_1 auf B3LYP-Niveau leicht verzerrt und auf BP86-Niveau C_3 -symmetrisch ist.

5.2.2.2. Phosphoreszenzenergie und Lebensdauern angeregter Zustände

Einfluss der Struktur

Wie bereits erwähnt, wurde in den bisherigen Studien gefunden, dass die berechnete mittlere Lebensdauer von Verbindung **1** bei Einsatz einer C_3 -symmetrischen Struktur besser mit dem experimentellen Wert von $2 \mu\text{s}$ ^[26,238] übereinstimmt als bei Verwendung der – möglicherweise korrekten – Jahn-Teller-verzerrten Struktur. Im Folgenden wird daher der Einfluss der Struktur auf die mittlere zweikomponentige sowie die skalarrelativistische Phosphoreszenzenergie, die Feinstrukturaufspaltungen der drei Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$, die zugehörigen individuellen Lebensdauern τ_m sowie die Boltzmann-gemittelten Lebensdauern $\tau_{\text{av},3}$ und $\tau_{\text{av},10}$ im Detail untersucht. Dabei werden die verzerrte B3LYP- T_1 -Struktur und ihre C_3 -symmetrische Mittelung, welche der BP86- T_1 -Struktur sowie den S_0 -Strukturen sehr ähnlich ist, siehe Tabelle B.5 im Anhang, als Ausgangspunkte betrachtet. Hierbei ist anzumerken, dass sich die gemittelte C_3 -symmetrische Struktur leicht von einer vollständig optimierten C_3 -symmetrischen B3LYP- T_1 -Struktur unterscheidet; die resultierenden Differenzen in den in diesem Abschnitt untersuchten Größen sind jedoch vernachlässigbar, siehe unten. In der folgenden Studie wird zwischen der (verzerrten) B3LYP- T_1 -Struktur und der gemittelten C_3 -symmetrischen Struktur unter

5.2. Phosphoreszenz in Molekülen für organische Leuchtdioden

Verwendung eines Verzerrungsparameters η interpoliert, wobei das Verhalten der oben genannten Größen untersucht wird, siehe Abbildung 5.10. Die intermediären Strukturen wurden generiert, indem die Differenz der Koordinaten der beiden Extremfälle mit verschiedenen η gewichtet und anschließend zu den Koordinaten der gemittelten C_3 -symmetrischen Struktur addiert wurde:

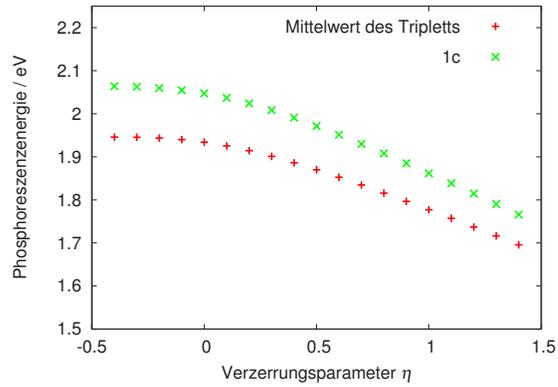
$$\vec{R}_I^\eta = \vec{R}_I^{C_3} + \eta \left(\vec{R}_I^{\text{verzerrt}} - \vec{R}_I^{C_3} \right) . \quad (5.1)$$

Der Index I läuft dabei über alle Atome und $\eta = -0.4, -0.3, \dots, 1.4$. Aufgrund dieser Konstruktionsweise wird für $\eta = 0$ die gemittelte C_3 -symmetrische Struktur erhalten und für $\eta = 1$ die (verzerrte) B3LYP-T₁-Struktur. Alle im Folgenden diskutierten Berechnungen wurden unter Verwendung der zweikomponentigen bzw. skalarrelativistischen TDDFT auf LSDA/TZVP-Niveau durchgeführt.

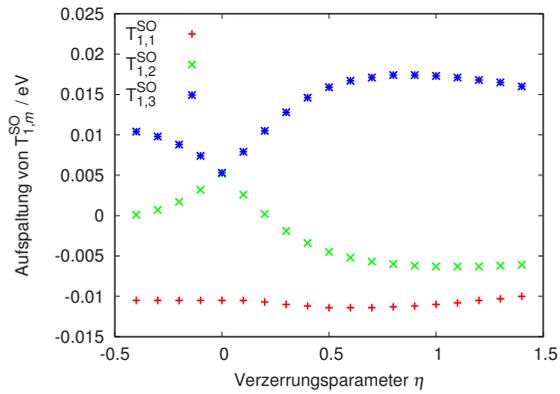
Zuerst wird die Abhängigkeit der mittleren zweikomponentigen Phosphoreszenzenergie, d. h. des Mittelwerts der zweikomponentigen Übergangsenergien der drei Triplettsubniveaus, sowie der skalarrelativistischen Phosphoreszenzenergie vom Verzerrungsparameter η untersucht, siehe Abbildung 5.10 (a). Wie zu sehen ist, nimmt die mittlere zweikomponentige Phosphoreszenzenergie von 1.7770 eV auf 1.9340 eV zu, wenn η von 1 auf 0 erniedrigt wird. Dies bedeutet, dass der für die C_3 -symmetrische Struktur erhaltene Wert näher an der experimentell bestimmten mittleren Phosphoreszenzenergie von 2.4311 eV liegt als das für die verzerrte Struktur erhaltene Ergebnis, wie auch bereits von Younker *et al.* beobachtet wurde.^[250] Aufgrund der wohlbekannten Probleme der TDDFT bei der Beschreibung von CT-Übergängen ist es nicht verwunderlich, dass die berechnete mittlere Phosphoreszenzenergie den experimentellen Wert für alle untersuchten Strukturen deutlich unterschätzt. Die skalarrelativistische Phosphoreszenzenergie zeigt eine sehr ähnliche Abhängigkeit von η wie die mittlere zweikomponentige Phosphoreszenzenergie, ist jedoch zu geringfügig größeren Energien (um etwa 0.1 eV) verschoben. Wird die vollständig optimierte C_3 -symmetrische B3LYP-T₁-Struktur an Stelle der gemittelten C_3 -symmetrischen Struktur eingesetzt, so berechnet sich die mittlere zweikomponentige Phosphoreszenzenergie (für $\eta = 0$) zu 1.7810 eV.

Als nächstes werden die Feinstrukturaufspaltungen der drei Triplettsubniveaus relativ zur mittleren zweikomponentigen Phosphoreszenzenergie betrachtet, siehe Abbildung 5.10 (b). Die Subniveaus T_{1,2}^{SO} und T_{1,3}^{SO} sind nur dann in Übereinstimmung mit dem Experiment nichtentartet, wenn von einer verzerrten Struktur ausgegangen wird, wogegen sie im Falle einer C_3 -symmetrischen Struktur entartet sind. Im Detail: Die Aufspaltung des energetisch am tiefsten liegenden Subniveaus T_{1,1}^{SO} bleibt nahezu konstant für alle betrachteten η , während die Aufspaltungen von T_{1,2}^{SO}

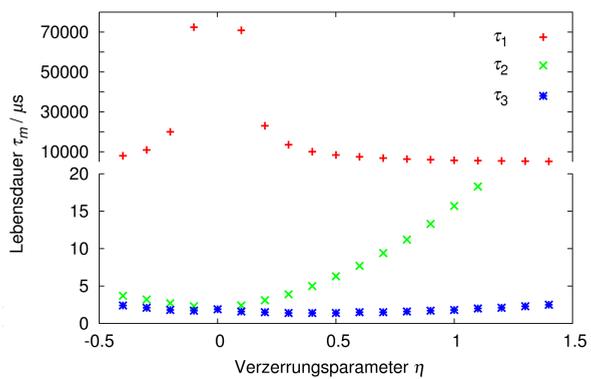
5. Anwendungen



(a)

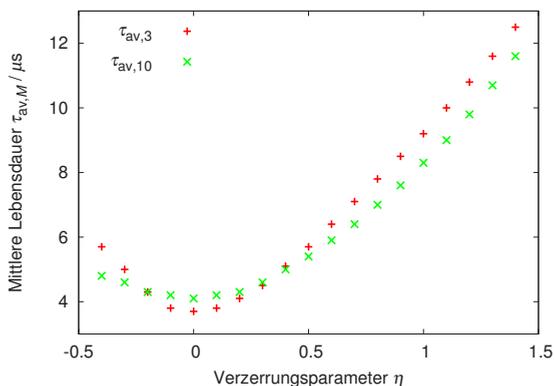


(b)



(c)

5.2. Phosphoreszenz in Molekülen für organische Leuchtdioden



(d)

Abb. 5.10.: Abhängigkeit der Phosphoreszenzenergie und der Lebensdauern von dem Verzerrungsparameter η für Verbindung **1**. In (a) sind der Mittelwert der zweikomponentigen Übergangsennergien der drei Triplettsubniveaus sowie die skalarrelativistische (1c) Phosphoreszenzenergie aufgetragen. In (b) sind die Feinstrukturaufspaltungen der Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{SO}$ relativ zum Mittelwert gezeigt. Die Lebensdauern τ_m der Triplettsubniveaus, siehe (c), sowie die mittlere Lebensdauer $\tau_{av,3}$ ($\tau_{av,10}$), siehe (d), sind ebenfalls aufgetragen. Es wurde die Geschwindigkeitsdarstellung der Lebensdauern verwendet. Die Strukturen wurden generiert, indem die Differenz der Koordinaten der (verzerrten) skalarrelativistischen B3LYP/TZVP- T_1 -Struktur und der gemittelten C_3 -symmetrischen Struktur mit verschiedenen η gewichtet und schließlich zu den Koordinaten der letzteren Struktur addiert wurde. Daher liefert $\eta = 0$ die C_3 -symmetrische und $\eta = 1$ die verzerrte Struktur. Die Berechnung aller Werte erfolgte im Rahmen der TDDFT in Kombination mit dem LSDA-Funktional und dhf-TZVP-2c-Basissätzen sowie dem dhf-ECP. Alle Energien sind in eV angegeben, alle Lebensdauern in μs .

5. Anwendungen

und $T_{1,3}^{\text{SO}}$ stark von η abhängen. Für $\eta = 0$ sind die letzteren beiden Subniveaus entartet (Aufspaltung von 0.0052 eV) in Übereinstimmung mit dem, was für ein C_3 -symmetrisches System bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erwartet wird.^[261] Aus Abbildung 5.10 (b) ist ersichtlich, dass die energetische Abfolge dieser beiden Subniveaus bei $\eta = 0$ vertauscht wird. Geht man von einer verzerrten Struktur ($\eta = 1$) aus, so sind $T_{1,2}^{\text{SO}}$ und $T_{1,3}^{\text{SO}}$ nichtentartet und die zugehörigen Aufspaltungen erreichen ihre jeweiligen Extremwerte von -0.0063 bzw. 0.0173 eV. Der Mittelwert der Aufspaltungen beider Subniveaus ist nahezu unabhängig von η . Die Feinstrukturaufspaltungen der drei Triplettsubniveaus sind im Falle der verzerrten Struktur – im Gegensatz zur C_3 -symmetrischen Struktur – in qualitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten: Die Aufspaltung von $T_{1,1}^{\text{SO}}$ beträgt etwa das Doppelte der Aufspaltung von $T_{1,2}^{\text{SO}}$ und die Aufspaltung von $T_{1,3}^{\text{SO}}$ etwa das Dreifache der Aufspaltung von $T_{1,2}^{\text{SO}}$ mit umgekehrtem Vorzeichen für $\eta = 1$. Alle berechneten Feinstrukturaufspaltungen überschätzen dabei die experimentellen Werte um einen Faktor von etwa drei, siehe auch Tabelle 5.2. Wird eine intermediäre Struktur (η zwischen 0 und 1) eingesetzt, wie von Jansson *et al.* vorgeschlagen,^[251] so würde sich einerseits zwar eine bessere Übereinstimmung der berechneten Aufspaltungen von $T_{1,2}^{\text{SO}}$ und $T_{1,3}^{\text{SO}}$ mit dem Experiment ergeben, andererseits aber nicht mehr alle Aufspaltungen im gleichen Maße – z. B. um denselben Faktor – von den experimentellen Daten abweichen.

Die individuellen Lebensdauern τ_m der Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ sind in Abbildung 5.10 (c) dargestellt. Wird von der C_3 -symmetrischen Struktur ausgegangen, so sind die beiden Lebensdauern τ_2 und τ_3 aufgrund der Entartung der zugehörigen Subniveaus identisch, was im Widerspruch zum Experiment steht. Dagegen werden die experimentell bestimmten individuellen Lebensdauern der Triplettsubniveaus qualitativ korrekt reproduziert, wenn von einer verzerrten Struktur ausgegangen wird. Im Detail: Die Lebensdauer τ_1 ist für alle η um etwa drei Größenordnungen länger als die Lebensdauern τ_2 und τ_3 . Der Verlauf von τ_1 kann durch eine $1/\eta^2$ -Funktion, die um etwa $5000 \mu\text{s}$ verschoben ist, beschrieben werden. Dies bedeutet, dass im Falle der C_3 -symmetrischen Struktur ($\eta = 0$) eine Singularität auftritt und sich τ_1 bei zunehmendem η asymptotisch einem Wert von $5000 \mu\text{s}$ annähert. Letzteres ist in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung, dass die Emission aus $T_{1,1}^{\text{SO}}$ größtenteils verboten ist,^[28,238,239] was auf den nahezu reinen Triplettcharakter dieses Subniveaus zurückgeführt werden konnte.^[248] Dennoch ist die Abweichung zum experimentellen Ergebnis von $145.0 \mu\text{s}$ recht groß. Dies kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass in den hier durchgeführten Berechnungen ledig-

lich elektronische, nicht aber vibronische Effekte beschrieben werden. Von letzteren wird angenommen, dass sie einen deutlichen Einfluss auf die Emission aus dem Subniveau $T_{1,1}^{\text{SO}}$ haben.^[28,238] An dieser Stelle ist anzumerken, dass Jansson *et al.*^[251] und Minaev *et al.*^[252] für τ_1 unter Verwendung der quadratischen Resonanztheorie (Ansatz (iii) in Abschnitt 5.2.1) in Kombination mit dem B3LYP-Funktional etwa $88.0 \mu\text{s}$ erhielten, wenn von einer C_3 -symmetrischen Struktur ausgegangen wird, und $16.9 \mu\text{s}$, falls eine verzerrte Struktur angenommen wird. Ein Vergleich der individuellen Lebensdauern mit den entsprechenden experimentellen Daten erfolgte im Rahmen dieser Arbeiten jedoch nicht. Die von den Triplettsubniveaus $T_{1,2}^{\text{SO}}$ und $T_{1,3}^{\text{SO}}$ ausgehenden elektronischen Übergänge sind aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung weitestgehend erlaubt, weswegen die zugehörigen Lebensdauern τ_2 und τ_3 deutlich kleiner als τ_1 sind. Nozaki berechnete für $T_{1,2}^{\text{SO}}$ und $T_{1,3}^{\text{SO}}$ jeweils eine Beimischung von Singulettzuständen von etwa 1%.^[248] τ_2 und τ_3 sind – in Analogie zu der Entartung der zugehörigen Zustände – identisch für $\eta = 0$ und betragen $1.9 \mu\text{s}$ (Jansson *et al.* und Minaev *et al.*: $1.3 \mu\text{s}$). Wie im Falle der zugehörigen Feinstrukturaufspaltungen sind τ_2 und τ_3 nur bei Verwendung einer verzerrten Struktur in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment, nicht aber für eine C_3 -symmetrische Struktur ($\eta = 0$). Die Lebensdauer τ_2 ist dann etwa um eine Größenordnung länger als τ_3 . Sie berechnen sich zu $15.7 \mu\text{s}$ (Experiment: $11.0 \mu\text{s}$, Jansson *et al.* und Minaev *et al.*: $15.1 \mu\text{s}$) bzw. $1.8 \mu\text{s}$ (Experiment: $0.8 \mu\text{s}$, Jansson *et al.* und Minaev *et al.*: $6.2 \mu\text{s}$), siehe auch Tabelle 5.3. Wird von einer intermediären Struktur ausgegangen,^[251] so ergibt sich eine bessere Übereinstimmung von τ_2 mit dem Experiment, während τ_1 und τ_3 nahezu unverändert bleiben.

Zuletzt werden die Boltzmann-gemittelten Lebensdauern $\tau_{\text{av},3}$ und $\tau_{\text{av},10}$ untersucht, siehe Abbildung 5.10 (d). Für die C_3 -symmetrische Struktur ($\eta = 0$) nehmen sowohl $\tau_{\text{av},3}$ als auch $\tau_{\text{av},10}$ jeweils ihren minimalen Wert von 3.7 bzw. $4.1 \mu\text{s}$ an; geht man von der vollständig optimierten C_3 -symmetrischen B3LYP- T_1 -Struktur aus, so sind diese Lebensdauern um etwa 10% kleiner. Die Lebensdauern $\tau_{\text{av},3}$ und $\tau_{\text{av},10}$ steigen mit zunehmender Verzerrung: Für $\eta = 1$ sind sie mehr als doppelt so groß im Verhältnis zu den Werten für $\eta = 0$. Sie betragen dann 8.3 bzw. $9.2 \mu\text{s}$ in guter Übereinstimmung mit dem von Jansson *et al.* erhaltenen Wert von $10.5 \mu\text{s}$.^[251] Die Beobachtung, dass eine C_3 -symmetrische Struktur verglichen mit einer verzerrten Struktur zu einer mittleren Lebensdauer führt, die näher am experimentell gemessenen Wert von $2 \mu\text{s}$ liegt, ist in Übereinstimmung mit den bisher durchgeführten quantenchemischen Studien.^[39,250–254] Die Abweichung der berechneten Lebensdauern von dem experimentellen Wert erscheint sehr groß (etwa Faktor vier), ist aber

5. Anwendungen

in allen bisher durchgeführten Untersuchungen ähnlich und tritt nicht unerwartet auf: Die Lebensdauern hängen invers von den Quadraten der Anregungsenergien und den Oszillatorstärken ab, siehe Gleichung (2.106) in Abschnitt 2.2.6.1, wobei die *absoluten* Beträge dieser beiden Größen im Rahmen der TDDFT oft nicht sehr zuverlässig beschrieben werden. Da das Hauptziel der hier durchgeführten Studie jedoch lediglich das Auffinden der Verbindungen mit langen mittleren Lebensdauern innerhalb eines Testsatzes von ähnlichen Systemen ist, genügt die korrekte Beschreibung der *relativen* Größen der Lebensdauern, siehe Abschnitt 5.2.3.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt – in Übereinstimmung mit den bisherigen Studien^[39,250–254] – für Verbindung **1** gezeigt, dass die mittlere zweikomponentige und die skalarrelativistische Phosphoreszenzenergie sowie die Boltzmann-gemittelten Lebensdauern im Falle einer C_3 -symmetrischen Struktur näher an den experimentellen Werten liegen als bei Verwendung einer verzerrten Struktur. Zusätzlich erfolgte erstmals der Vergleich der Feinstrukturaufspaltungen der drei Triplettsubniveaus und der zugehörigen individuellen Lebensdauern mit den verfügbaren experimentellen Daten. Hierbei zeigte sich, dass diese individuellen Größen die im Experiment gemessene Struktur der Triplettsubniveaus nur dann qualitativ richtig beschreiben, wenn von einer verzerrten geometrischen Struktur ausgegangen wird. Die bessere Übereinstimmung insbesondere der Boltzmann-gemittelten Lebensdauern mit dem Experiment im Falle einer C_3 -symmetrischen Struktur ist daher wahrscheinlich auf eine glückliche Fehlerkompensation zurückzuführen. Aufgrund dieser Erkenntnisse wird – sofern nicht anderweitig angemerkt – im Folgenden immer von der verzerrten B3LYP-T₁-Struktur ausgegangen.

Einfluss weiterer Berechnungsparameter

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der im vorherigen Abschnitt untersuchten Größen von weiteren Berechnungsparametern untersucht. Dabei wird der Einfluss von Lösungsmittelleffekten unter Einsatz des COSMO-Ansatzes, die Unterschiede bei Verwendung der im Rahmen der SF-Methode bestimmten skalarrelativistischen Phosphoreszenzenergie und die Abhängigkeit von der Wahl des Dichtefunktional, des relativistischen Ansatzes sowie der Basissätze betrachtet. Wie bereits erwähnt, wird in allen Rechnungen von der verzerrten B3LYP-T₁-Struktur ausgegangen, weshalb es nicht überraschend ist, dass die qualitative Übereinstimmung der berechneten Feinstrukturaufspaltungen und individuellen Lebensdauern mit dem Experiment in allen Fällen erhalten bleibt. In Tabelle 5.2 ist zu sehen, dass das Verhältnis der drei berechneten Feinstrukturaufspaltungen untereinander

Tab. 5.2.: Zweikomponentige Phosphoreszenzenergie von Verbindung **1**. Die Feinstrukturaufspaltungen der Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ sind relativ zu dem Mittelwert des Triplettzustands angegeben. Sofern nicht anderweitig angemerkt, erfolgte die Berechnung im Rahmen der TDDFT in Kombination mit dhf-TZVP-2c-Basisätzen sowie dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP- T_1 -Struktur. Die skalarrelativistische Phosphoreszenzenergie ist in Klammern angegeben. Die Ergebnisse unter Verwendung von COSMO zur Simulation des THF-Lösungsmittels – auch bei der entsprechenden Strukturoptimierung – sind ebenfalls aufgeführt. Die skalarrelativistische Phosphoreszenzenergie wurde auch direkt über die Abregung von T_1 nach S_0 im Rahmen der SF-Methode bestimmt. Die Absolutenergien der Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ wurden dementsprechend um die Differenz zwischen dem skalarrelativistischen SF- und dem TDDFT-Ergebnis verschoben. Des Weiteren erfolgte die Berechnung der Phosphoreszenzenergie unter Einsatz der X2C-Methode in Kombination mit einem relativistischen dekontrahierten Triple- ζ -Allelektronenbasissatz für Ir und dekontrahierten dhf-TZVP-2c-Basisätzen für alle anderen Atome. Die experimentellen Daten stammen aus Referenz [238]. Alle Energien sind in eV angegeben.

	LSDA	LSDA (COSMO)	LSDA (SF)	BP86	B3LYP (TDA)	LSDA (X2C)	LSDA (QZVPP)	Exp.
		COSMO-Struk.					QZVPP-Struk.	
Mittelw. Trip.	1.7770 (1.8618)	1.8111 (1.9004)	2.1858 (2.2706)	1.7833 (1.8651)	2.1488 (2.2114)	1.7217 (1.8637)	1.7759 (1.8594)	2.4311
Aufsp. v. $T_{1,1}^{\text{SO}}$	-0.0110	-0.0101	-0.0110	-0.0122	-0.0090	-0.0152	-0.0110	-0.0040
Aufsp. v. $T_{1,2}^{\text{SO}}$	-0.0063	-0.0057	-0.0063	-0.0075	-0.0064	-0.0090	-0.0065	-0.0023
Aufsp. v. $T_{1,3}^{\text{SO}}$	0.0173	0.0159	0.0173	0.0197	0.0154	0.0242	0.0176	0.0063

Tab. 5.3.: Lebensdauern τ_m der Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ sowie mittlere Lebensdauer $\tau_{\text{av},3}$ ($\tau_{\text{av},10}$) im Rahmen der Boltzmann-Statistik bei Raumtemperatur mit $M = 3$ ($M = 10$) von Verbindung **1**. Sofern nicht anderweitig angemerkt, wurde die Geschwindigkeitsdarstellung der Lebensdauern verwendet. Die Lebensdauern wurden auch unter Verwendung der SF-korrigierten Phosphoreszenzenenergie berechnet. Für weitere Informationen siehe Tabelle 5.2. Die experimentellen Daten stammen aus Referenz [238]. Alle Lebensdauern sind in μs angegeben.

	LSDA	LSDA (Läng.)	LSDA (COSMO)	LSDA (SF)	BP86	LSDA (X2C)	LSDA (QZVPP)	Exp.
	COSMO-Struk.							
	QZVPP-Struk.							
τ_1	5727.3	8829.7	4433.8	3776.5	6354.4	6814.3	4997.5	145.0
τ_2	15.7	19.2	13.2	10.3	23.3	14.8	18.9	11.0
τ_3	1.8	1.9	1.3	1.2	1.9	1.7	1.9	0.8
$\tau_{\text{av},3}$	9.2	10.0	6.5	6.1	11.3	11.2	10.0	2
$\tau_{\text{av},10}$	8.3	9.2	5.8	—	10.7	8.8	9.1	

für alle hier eingesetzten Methoden nahezu gleich und in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist. Auf ähnliche Weise reproduzieren die berechneten individuellen Lebensdauern grob das experimentelle Verhalten: τ_1 beträgt einige tausend μs (im Gegensatz zu nur $145.0 \mu\text{s}$ im Experiment), wogegen die Lebensdauern τ_2 und τ_3 um zwei bzw. drei Größenordnungen kleiner sind (in guter Übereinstimmung mit dem Experiment), siehe Tabelle 5.3. Im Folgenden werden die Details diskutiert.

Bisher wurden die relevanten Phosphoreszenzparameter nur auf LSDA/TZVP-Niveau berechnet und mit dem Experiment verglichen. Dabei erfolgte die Bestimmung der Lebensdauern τ_m unter Verwendung der Übergangsdipolmomente in der Geschwindigkeitsdarstellung, siehe Abschnitte 2.2.5 und 2.2.6.1. In Tabelle 5.3 sind die entsprechenden Lebensdauern im Rahmen der Längendarstellung gegeben. Da diese individuellen Lebensdauern größer als die unter Verwendung der Geschwindigkeitsdarstellung berechneten sind, nehmen auch die Boltzmann-gemittelten Größen $\tau_{\text{av},3}$ und $\tau_{\text{av},10}$ um 0.8 bzw. $0.9 \mu\text{s}$ (etwa 10 %) zu. Die aufgrund der unterschiedlichen Darstellungen entstehende Differenz kann als intrinsischer Fehler der Lebensdauern im Rahmen der TDDFT in Kombination mit einem Basissatz bestimmter Qualität angesehen werden. Lediglich im Grenzfall einer vollständigen Basis würden sich identische Resultate ergeben. Eine Differenz ähnlicher Größe wird erhalten, wenn man die Anzahl der in der Boltzmann-Statistik berücksichtigten angeregten Zustände von drei auf zehn erhöht, d. h. $\tau_{\text{av},10}$ an Stelle von $\tau_{\text{av},3}$ betrachtet.

Die Simulation des THF-Lösungsmittels unter Verwendung des COSMO-Ansatzes – sowohl bei der Strukturoptimierung als auch im Rahmen der TDDFT-Rechnung – führt zu einer signifikanten Veränderung der Lebensdauern, wogegen die Energien nur geringfügig beeinflusst werden. Die mittlere zweikomponentige und die skalarrelativistische Phosphoreszenzenergie nehmen jeweils um etwa 0.04 eV zu, während die Feinstrukturaufspaltungen der Triplettsubniveaus verglichen mit der Berechnung ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels leicht abnehmen. Der Einfluss des letzteren auf die Lebensdauern ist sehr viel stärker ausgeprägt: Die Boltzmann-gemittelte Lebensdauer $\tau_{\text{av},3}$ ($\tau_{\text{av},10}$) nimmt von $9.2 \mu\text{s}$ auf $6.5 \mu\text{s}$ (8.3 auf $5.8 \mu\text{s}$) ab, da sich alle individuellen Lebensdauern τ_m deutlich verkleinern. Folglich liefert die Berücksichtigung des Lösungsmittels eine mittlere Lebensdauer, die besser mit dem experimentellen Wert von $2 \mu\text{s}$ übereinstimmt, wie bereits von Younker *et al.* und Mori *et al.* beobachtet.^[39,250]

Als nächstes wird der Einfluss der im Rahmen der SF-Methode (genauer: SF-TDA) berechneten Phosphoreszenzenergie auf die Lebensdauern untersucht. Bei

5. Anwendungen

dieser Methode wird die skalarrelativistische Phosphoreszenzenergie direkt als vertikale Abregung vom T_1 -Zustand in den S_0 -Grundzustand bestimmt. Die SF-Methode liefert dabei im Allgemeinen deutlich größere Phosphoreszenzenergien für CT-Übergänge in besserer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als die (spinerhaltende) TDDFT bzw. TDA.^[97,246,247] Auch bei der hier durchgeführten Studie an Verbindung **1** ist die skalarrelativistische Phosphoreszenzenergie im Rahmen der SF-Methode ($\omega_{T_1}^{1c \text{ SF-TDA}}$) unter Verwendung des LSDA-Funktional mit einem Wert von 2.2706 eV um 0.4088 eV größer als die entsprechende TDDFT-Phosphoreszenzenergie ($\omega_{T_1}^{1c \text{ TDDFT}}$), siehe Tabelle B.7 im Anhang. Damit liegt erstere wesentlich näher an der experimentellen Phosphoreszenzenergie von 2.4311 eV als letztere. Innerhalb eines zweikomponentigen Formalismus können die SF-korrigierten Anregungsenergien der Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ ($\omega_m^{2c \text{ SF-TDA}}$) über die Vorschrift

$$\omega_m^{2c \text{ SF-TDA}} = \omega_m + \left(\omega_{T_1}^{1c \text{ SF-TDA}} - \omega_{T_1}^{1c \text{ TDDFT}} \right) \quad (5.2)$$

erhalten werden, wobei ω_m die bisher betrachteten zweikomponentigen Anregungsenergien darstellen. Unter Anwendung dieser Vorschrift ergibt sich demnach eine mittlere zweikomponentige Phosphoreszenzenergie, die – wie die entsprechende skalarrelativistische Phosphoreszenzenergie – um 0.4088 eV größer ist als die ohne SF-Korrektur berechnete, während die Feinstrukturaufspaltungen unverändert bleiben, siehe Tabelle 5.2. In Tabelle 5.3 sind die entsprechend – d. h. durch konsequente Verwendung von $\omega_m^{2c \text{ SF-TDA}}$ an Stelle von ω_m in den in Abschnitt 2.2.6.1 dargestellten Gleichungen – berechneten individuellen Lebensdauern τ_m gezeigt. Wie erwartet, sind die so erhaltenen τ_m kleiner als die ohne SF-Korrektur berechneten. Folglich nimmt auch die Boltzmann-gemittelte Lebensdauer $\tau_{\text{av},3}$ um etwa 35 % ab. Der so bestimmte Wert von 6.1 μs liegt deutlich näher an der experimentellen Lebensdauer von 2 μs . Nebenbei sei bemerkt, dass im Rahmen der hier vorgeschlagenen Technik lediglich die Bestimmung der Boltzmann-gemittelten Lebensdauer $\tau_{\text{av},3}$ (unter Berücksichtigung von nicht mehr als drei Zuständen) sinnvoll ist, da bei Verwendung der SF-Methode nur der Übergang zwischen dem (im skalarrelativistischen Fall dreifach entarteten) T_1 -Zustand und dem S_0 -Grundzustand zugänglich ist.

Im Folgenden wird der Einfluss des Dichtefunktional auf die relevanten Phosphoreszenzparameter untersucht. Bei Einsatz des GGA-Funktional BP86 an Stelle des LSDA-Funktional wird eine geringfügig größere (um etwa 0.006 eV) mittlere zweikomponentige und skalarrelativistische Phosphoreszenzenergie erhalten. Sowohl die Feinstrukturaufspaltungen als auch die individuellen Lebensdauern nehmen ebenfalls leicht zu, woraus eine Verlängerung der Boltzmann-gemittelten Lebensdauern

5.2. Phosphoreszenz in Molekülen für organische Leuchtdioden

$\tau_{\text{av},3}$ und $\tau_{\text{av},10}$ um bis zu etwa 30% resultiert. Letztere betragen schließlich 11.3 bzw. $10.7 \mu\text{s}$, was bedeutet, dass die Abweichung vom experimentellen Wert zunimmt. Betrachtet man die Beimischung des HF-Austauschbeitrags, z. B. im Rahmen des Hybridfunktionals B3LYP unter Verwendung der TDA, siehe Abschnitte 2.2.4.2 und 3.2.2, so ist nur eine Diskussion der Energien sinnvoll; die Lebensdauern sind im Rahmen der TDA zwar prinzipiell zugänglich, aber nicht wohldefiniert und daher üblicherweise mit großen Fehlern behaftet, siehe Abschnitt 2.2.5. Die Veränderung der mittleren zweikomponentigen und der skalarrelativistischen Phosphoreszenzenergie sowie der Feinstrukturaufspaltungen, wenn von der TDDFT zu der TDA übergegangen wird (z. B. bei Einsatz des LSDA-Funktional), ist dabei nahezu identisch zu dem Effekt der Gradientenkorrektur (Übergang von LSDA zu BP86, siehe oben), siehe Tabelle B.4 im Anhang. Wird schließlich das B3LYP-Funktional an Stelle des LSDA- oder BP86-Funktional eingesetzt, so resultiert eine deutlich größere Veränderung. Ähnlich der Auswirkung der SF-Korrektur, siehe oben, kommt es zu einer Zunahme der mittleren zweikomponentigen und der skalarrelativistischen Phosphoreszenzenergie um etwa 0.35 eV , wodurch die Unterschätzung des experimentellen Werts deutlich abnimmt (auf etwa 0.28 eV). Dieser Effekt ist nicht unerwartet und auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Beimischung des HF-Austauschs – bereits bei der skalarrelativistischen Behandlung – in der Regel zu einer verbesserten Beschreibung von CT-Übergängen führt. An dieser Stelle ist anzumerken, dass diese Verbesserung mit einer signifikanten Steigerung des Rechenaufwands einhergeht, siehe Abschnitt 4.1.1. Die SF-Methode, die unter Verwendung des LSDA-Funktional im Wesentlichen identische Resultate liefert, stellt daher die deutlich ökonomischere Variante dar, mit einem Rechenaufwand, der vergleichbar mit dem einer TDDFT-Rechnung unter Einsatz reiner Dichtefunktionale ist. Betrachtet man schließlich die mit dem B3LYP-Funktional bestimmten Feinstrukturaufspaltungen, so zeigt sich eine leichte Abnahme der absoluten Werte – mit Ausnahme der Aufspaltung von $T_{1,2}^{\text{SO}}$, welche nahezu unverändert bleibt – verglichen mit den Ergebnissen der reinen Dichtefunktionale. Somit kommt es zu einer Annäherung der einzelnen Aufspaltungen – nicht aber der Verhältnisse der drei Feinstrukturaufspaltungen – an die experimentellen Daten.

Als nächstes wird der Einfluss des relativistischen Ansatzes auf die relevanten Größen untersucht. In allen bisher diskutierten Rechnungen kam ein ECP für Ir zum Einsatz, das im Rahmen der zweikomponentigen Behandlung die Spin-Bahn-Kopplung erfasst. Wird stattdessen die X2C-Methode verwendet (in Kombination mit dem LSDA-Funktional), wobei – im Gegensatz zum ECP-Ansatz – *alle*

5. Anwendungen

Elektronen explizit behandelt werden müssen, so ergibt sich nur eine leichte Veränderung der mittleren zweikomponentigen und der skalarrelativistischen Phosphoreszenzenergie: Erstere nimmt um 0.0553 eV zu, während letztere um 0.0019 eV abnimmt. Die Absolutwerte der Feinstrukturaufspaltungen nehmen dagegen sehr deutlich um etwa 40 % zu. Dies ist die größte Veränderung, die im Rahmen aller in diesem Abschnitt durchgeführten Variationen der Berechnungsparameter beobachtet wird. Der resultierende Effekt auf die individuellen und Boltzmann-gemittelten Lebensdauern ist jedoch verhältnismäßig klein: $\tau_{av,3}$ nimmt um 2.0 μs zu und beträgt schließlich 11.2 μs , während $\tau_{av,10}$ um 0.5 μs zunimmt und somit 8.8 μs beträgt. Dies bedeutet, dass die Abweichung der mittleren Lebensdauern vom Experiment größer wird. Hierbei ist beachtlich, dass der Unterschied zwischen $\tau_{av,3}$ und $\tau_{av,10}$ bei Verwendung des X2C-Ansatzes im Vergleich zu allen anderen hier betrachteten Methoden maximal ist.

Werden die TZVP-Basissätze an allen Atomen durch die größeren QZVPP-Basissätze ausgetauscht – sowohl bei der Strukturoptimierung als auch bei der TDDFT-Rechnung – so ergibt sich eine vernachlässigbare Veränderung der mittleren zweikomponentigen und der skalarrelativistischen Phosphoreszenzenergie: Beide nehmen um weniger als 0.0025 eV ab. Auch die Feinstrukturaufspaltungen bleiben nahezu unverändert, während die Boltzmann-gemittelten Lebensdauern $\tau_{av,3}$ und $\tau_{av,10}$ leicht auf 10.0 bzw. 9.1 μs steigen.

Insgesamt lässt sich an dieser Stelle zusammenfassen, dass die Boltzmann-gemittelten Lebensdauern – ausgehend von einer Berechnung in der Geschwindigkeitsdarstellung auf LSDA/TZVP-Niveau mit einem ECP – bei Verwendung der Längendarstellung, des BP86-Funktional, des X2C-Ansatzes oder der QZVPP-Basissätze um bis zu 30 % zunehmen, wodurch die Abweichung zum Experiment größer wird. Dagegen verbessert der Einsatz von COSMO zur Simulation des THF-Lösungsmittels und die Verwendung der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, indem die mittleren Lebensdauern um bis zu etwa 35 % abnehmen. Folglich beschränkt sich die nachfolgende Diskussion der Boltzmann-gemittelten Lebensdauern von acht Iridiumkomplexen auf die Untersuchung des Einflusses des COSMO-Ansatzes sowie der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie. Alle Berechnungen werden dabei auf LSDA/TZVP-Niveau mit einem ECP unter Verwendung der Geschwindigkeitsdarstellung (auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-T₁-Struktur) durchgeführt.

5.2.3. Untersuchungen an einem Testsatz

In diesem Abschnitt erfolgt die Untersuchung eines Testsatzes bestehend aus acht Iridiumkomplexen (inklusive der zuvor diskutierten Verbindung **1**), siehe Abbildung 5.10, welche im Experiment bei Raumtemperatur (mittlere) Lebensdauern zwischen $2\ \mu\text{s}$ und $118\ \mu\text{s}$ zeigen.^[29,238] Dabei stellt Verbindung **2** mit 139 Atomen den größten hier untersuchten Komplex dar. In Abschnitt 5.2.3.1 wird der Einfluss der geometrischen Struktur dieser Verbindungen auf die Phosphoreszenzparameter kurz diskutiert. Abschnitt 5.2.3.2 beschäftigt sich zunächst mit der Untersuchung der Konvergenz der Boltzmann-gemittelten Lebensdauern bei zunehmender Anzahl an berücksichtigten Zuständen. Anschließend werden – unter Verwendung der in Abschnitt 5.2.2.2 vorausgewählten Berechnungsparameter – die mittleren Lebensdauern mit den experimentellen Daten verglichen. Insbesondere wird dabei der Einfluss des COSMO-Ansatzes und der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie auf die Lebensdauern untersucht.

5.2.3.1. Strukturparameter

Im ersten Schritt wurden die Strukturen des S_0 -Grundzustands aller acht Komplexe ohne Symmetrieeinschränkungen auf dem skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-Niveau optimiert. Hierbei zeigt sich, dass die Verbindungen **1**, **2** und **3** C_3 -Symmetrie aufweisen, siehe Tabelle B.5 im Anhang.

Betrachtet man die Strukturen des niedrigsten angeregten Triplettzustands T_1 , so ergibt sich für Verbindung **2** ein qualitativ ähnliches Verhalten wie für Verbindung **1** (BP86: C_3 -symmetrisch, B3LYP: verzerrt), siehe Abschnitt 5.2.2.1. Dagegen unterliegt Verbindung **3** sowohl auf B3LYP- als auch auf BP86-Niveau einer Jahn-Teller-Verzerrung. Die Strukturen aller anderen Komplexe weisen weder im S_0 -Grundzustand noch im T_1 -Zustand eine Symmetrie auf. Für alle Verbindungen sind die Ir–C-Abstände (und Ir–N-Abstände) um 0.4 bis 1.3 pm länger, wenn das B3LYP- an Stelle des BP86-Funktionalis zur Strukturoptimierung eingesetzt wird, siehe Tabelle B.5 im Anhang.

Bezüglich der Abhängigkeit der mittleren Lebensdauern von der Struktur ergibt sich folgendes Bild: Für alle hier untersuchten Komplexe mit Ausnahme von Verbindung **3** führt die Verwendung der BP86- T_1 - an Stelle der B3LYP- T_1 -Struktur zu kleineren Boltzmann-gemittelten Lebensdauern $\tau_{av,M}$ ($M = 3, 4, \dots, 20$) sowie kleineren arithmetisch gemittelten Lebensdauern $\tau_{av,arith,3}$, siehe Tabelle B.8 im Anhang. Für die Verbindungen **1**, **2**, **7** und **8** beträgt die Abnahme der Lebensdauer $\tau_{av,10}$ zwischen 41 und 66 %, wogegen $\tau_{av,10}$ für Verbindung **3** um 14 % zunimmt. Für

5. Anwendungen

alle anderen Komplexe verkleinert sich $\tau_{\text{av},10}$ um 14 bis 28 %. In Tabelle 5.4 sind die Werte für $\tau_{\text{av},10}$ im Falle der B3LYP-T₁-Struktur zu sehen. Der Unterschied der gemittelten Lebensdauern, wenn von der BP86-T₁- zu der B3LYP-T₁-Struktur übergegangen wird, korreliert dabei – zumindest teilweise – mit dem Grad der Verzerrung. In einigen quantenchemischen Studien an OLED-Verbindungen wurde beobachtet, dass die mittlere Lebensdauer von dem Inversen des energetischen Abstands zwischen dem Triplettzustand T₁ bzw. dessen Subniveaus T_{1,m}^{SO} und höherliegenden Singulettzuständen abhängt:^[37,251,263] Je kleiner der energetische Abstand, desto wahrscheinlicher ist eine durch die Spin-Bahn-Kopplung bedingte Mischung dieses Triplettzustands mit höherliegenden Singulettzuständen, wodurch es zu einer Abnahme der strahlenden Lebensdauer des ersteren kommt. Auch im Rahmen dieser Arbeit wird eine solche Korrelation zwischen dem energetischen Abstand der angeregten Zustände und der mittleren Lebensdauer beobachtet, siehe Tabelle B.10 im Anhang. Im Falle der (weniger verzerrten) BP86-T₁-Struktur ist die Energiedifferenz zwischen dem T₁-Zustand und dem S₁-Zustand typischerweise kleiner als bei Verwendung der B3LYP-T₁-Struktur, was mit einer Abnahme der Lebensdauern verbunden ist. Daneben sind auch die Feinstrukturaufspaltungen der Triplettsubniveaus und die Unterschiede zwischen den individuellen Lebensdauern τ_2 und τ_3 kleiner (für **1** und **2** gar identisch), wenn die BP86-T₁-Struktur eingesetzt wird.

5.2.3.2. Lebensdauern angeregter Zustände

Konvergenz der Boltzmann-Mittelung

Bei der Berechnung der Boltzmann-gemittelten strahlenden Lebensdauern von phosphoreszierenden OLED-Verbindungen, siehe Gleichung (2.107) in Abschnitt 2.2.6.1, werden üblicherweise die niedrigsten drei angeregten Zustände, d. h. lediglich die drei Triplettsubniveaus T_{1,m}^{SO}, berücksichtigt. Dies erscheint – auch aus Gründen des Rechenaufwands – zunächst sinnvoll, jedoch werden zum Teil drastische Änderungen erwartet, wenn weitere Zustände in die Boltzmann-Statistik eingehen, insbesondere dann, wenn energetisch nicht weit entfernte Singulettzustände existieren. Aus diesem Grund erfolgt in diesem Abschnitt die Untersuchung der Konvergenz der Boltzmann-gemittelten Lebensdauern $\tau_{\text{av},M}$ bei zunehmender Anzahl an berücksichtigten Zuständen M .

In Abbildung 5.11 ist das Verhältnis der mittleren Lebensdauern $\tau_{\text{av},M}/\tau_{\text{av},20}$ bei Raumtemperatur gegen die Anzahl der in die Mittelung einbezogenen Zustände M für drei ausgewählte Verbindungen (**1**, **3** und **8**) aufgetragen. Die für $\tau_{\text{av},M}$ ($M = 3, 4, 7, 10, 20$) berechneten Werte sind in Tabelle B.8 im Anhang für al-

le untersuchten Verbindungen aufgelistet. In allen Fällen ist $\tau_{av,10}$ in sehr guter Übereinstimmung (maximaler Fehler von weniger als 1 %) mit dem als vollständig konvergiert betrachteten $\tau_{av,20}$. Daneben erlaubt bereits $\tau_{av,3}$ eine qualitativ korrekte Beschreibung (maximaler Fehler von 31 %) von $\tau_{av,20}$. Im Detail: Werden nur die drei Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{SO}$ in die Mittelung einbezogen, so ist die resultierende Lebensdauer $\tau_{av,3}$ für alle in Abbildung 5.11 untersuchten Systeme zu groß, und zwar um $0.9 \mu\text{s}$ (11 %) für Verbindung **1**, um $2.5 \mu\text{s}$ (31 %) für Verbindung **3** und um $17.7 \mu\text{s}$ (11 %) für Verbindung **8**. Im Falle der Verbindungen **1** und **3** wird $\tau_{av,20}$ sehr gut reproduziert, wenn zusätzlich der S_1^{SO} -Zustand ($M = 4$) berücksichtigt wird. Im Gegensatz zu Verbindung **1**, bei der dieses Ergebnis stabil gegenüber einer weiteren Erhöhung von M bleibt, wird die mittlere Lebensdauer von Verbindung **3** um bis zu $0.2 \mu\text{s}$ (3 %) erhöht, wenn zusätzlich die drei Triplettsubniveaus $T_{2,m}^{SO}$ ($M = 7$) einbezogen werden. Berücksichtigt man zusätzlich den S_2^{SO} -Zustand ($M = 8$), so wird $\tau_{av,20}$ wieder sehr gut reproduziert und das Ergebnis bleibt stabil bezüglich einer weiteren Erhöhung von M . Verbindung **8** zeigt eine etwas langsamere Konvergenz der mittleren Lebensdauer. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die angeregten Zustände energetisch sehr dicht beieinander liegen und nur für $M \geq 8$ auch der niedrigste angeregte Singulettzustand S_1^{SO} , der eine kurze strahlende Lebensdauer

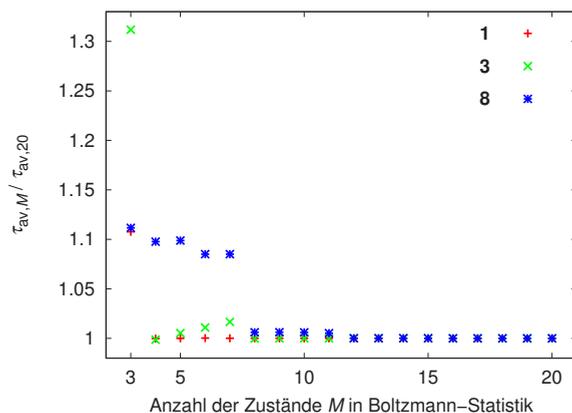


Abb. 5.11.: Verhältnis der mittleren Lebensauern $\tau_{av,M}/\tau_{av,20}$ für die Verbindungen **1**, **3** und **8**. Die Berechnung erfolgte im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT in Kombination mit dem LSDA-Funktional und dhf-TZVP-2c-Basisätzen sowie dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-T₁-Struktur. Es wurde die Geschwindigkeitsdarstellung der Lebensauern verwendet.

5. Anwendungen

besitzt, berücksichtigt wird, siehe Tabelle B.10 im Anhang. Die so erhaltene mittlere Lebensdauer stimmt dann mit $\tau_{\text{av},20}$ innerhalb eines Fehlers von weniger als $1.5 \mu\text{s}$ (1 %) überein.

Das oben untersuchte Konvergenzverhalten der Boltzmann-gemittelten Lebensdauern der Verbindungen **1**, **3** und **8** ist repräsentativ für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Iridiumkomplexe, siehe Tabelle B.8 im Anhang, wobei Verbindung **8** den Extremfall langsamer Konvergenz darstellt. Die Berücksichtigung der drei Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ ($M = 3$), d. h. die Berechnung von $\tau_{\text{av},3}$, ist typischerweise ausreichend, um ein qualitativ korrektes Ergebnis mit einem Fehler von weniger als 31 % verglichen mit dem als vollständig konvergiert betrachteten $\tau_{\text{av},20}$ zu erhalten. Zur Beschreibung der mittleren Lebensdauern von OLED-Verbindungen wird von einigen Autoren die Berechnung von $\tau_{\text{av},3}$ vorgeschlagen,^[238,249,250] während andere eine arithmetische Mittelung unter Einbezug der drei Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ ($\tau_{\text{av,arith } 3}$) auch als sinnvoll erachten.^[251,252] Für alle acht untersuchten Iridiumkomplexe ist $\tau_{\text{av,arith } 3}$ kleiner als $\tau_{\text{av},3}$: Um bis zu 13 % für die Verbindungen **4–8** und zwischen 23 und 47 % für die Verbindungen **1–3**. Daraus resultiert eine bessere Übereinstimmung von $\tau_{\text{av,arith } 3}$ mit dem Experiment, siehe Tabelle B.8 im Anhang. Dieses Verhalten wurde bereits von Younker *et al.*^[250] beobachtet und hat eine einfache Ursache: Im Rahmen der arithmetischen Mittelung wird das Gewicht des kurzlebigen aber energetisch am höchsten liegenden Triplettsubniveaus $T_{1,3}^{\text{SO}}$ auf $1/3$ erhöht, was zu einer Abnahme der mittleren Lebensdauer führt. Sowohl $\tau_{\text{av},3}$ als auch $\tau_{\text{av,arith } 3}$ stehen im Einklang mit der Regel von Kasha,^[264] welche besagt, dass die Lumineszenz eines isolierten Systems vom Übergang aus dem *niedrigsten* elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand ausgeht. Auch sind beide Größen konsistent mit der Wahl der T_1 -Struktur als Ausgangspunkt der Rechnung. Da jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, dass energetisch höherliegende Zustände – insbesondere S_1^{SO} – zur mittleren Lebensdauer beitragen,^[28,29,238] wird im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung einer Boltzmann-gemittelten Lebensdauer, die hinsichtlich einer Erhöhung der Anzahl der berücksichtigten Zustände konvergiert ist, vorgeschlagen. Für alle Komplexe mit Ausnahme von Verbindung **3** nimmt außerdem die Boltzmann-gemittelte Lebensdauer mit zunehmender Anzahl der Zustände ab, wodurch die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten geringfügig verbessert wird. In den nachfolgenden Diskussionen wird daher – wenn möglich – auf die mittlere Lebensdauer $\tau_{\text{av},10}$ zurückgegriffen, welche die als vollständig konvergiert betrachtete Lebensdauer $\tau_{\text{av},20}$ für alle Verbindungen innerhalb einer Abweichung von weniger als 1 % reproduziert.

Umgebungseffekte und direkte Berechnung der Phosphoreszenzenergie

In diesem Abschnitt erfolgt schließlich der Vergleich der berechneten Boltzmann-gemittelten Lebensdauern ($\tau_{av,3}$ und $\tau_{av,10}$) aller acht Iridiumkomplexe mit den im Experiment gemessenen Größen.^[29,238] Dabei werden die in Abschnitt 5.2.2.2 vorausgewählten Berechnungsparameter (Struktur: skalarrelativistisch B3LYP/TZVP-T₁; zweikomponentige TDDFT-Rechnung: LSDA/TZVP, ECPs, Geschwindigkeitsdarstellung) verwendet und der Einfluss des COSMO-Ansatzes (auf $\tau_{av,3}$ und $\tau_{av,10}$) und der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie (nur auf $\tau_{av,3}$) untersucht, siehe Tabelle 5.4.

Betrachtet man die Ergebnisse auf LSDA-Niveau (ohne COSMO und SF-korrigierte Phosphoreszenzenergie), so überschätzen sowohl $\tau_{av,3}$ als auch $\tau_{av,10}$ das Experiment sehr deutlich für alle Komplexe. Dennoch ist es möglich, die Verbindungen, welche im Experiment lange Lebensdauern von mehr als etwa 20 μs (**6–8**) aufweisen und daher ungeeignet hinsichtlich eines Einsatzes in OLEDs sind, anhand der berechneten Lebensdauern herauszufiltern. Im Detail: In allen Fällen ist

Tab. 5.4.: Mittlere Lebensdauern $\tau_{av,3} / \tau_{av,10}$ von allen untersuchten Iridiumverbindungen. Die Berechnung erfolgte im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT in Kombination mit dhf-TZVP-2c-Basissätzen sowie dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-T₁-Struktur. Es wurde die Geschwindigkeitsdarstellung der Lebensdauern verwendet. Die Ergebnisse unter Verwendung von COSMO zur Simulation des THF-Lösungsmittels (**1**) bzw. der PMMA-Umgebung (**2–8**) – auch bei der entsprechenden Strukturoptimierung – sind ebenfalls aufgeführt. Die Lebensdauern $\tau_{av,3}$ wurden auch unter Verwendung der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie berechnet. Die experimentellen Daten stammen aus den Referenzen [238] (**1**) und [29] (**2–8**). Alle Lebensdauern sind in μs angegeben.

Mol.	LSDA	LSDA (COSMO) COSMO-Struk.	LSDA (SF)	LSDA (COSMO/SF) COSMO-Struk.	Exp.
1	9.2 / 8.3	6.5 / 5.8	6.1	4.4	2
2	7.3 / 7.0	5.2 / 4.9	5.4	3.8	2
3	10.5 / 8.0	5.2 / 4.4	7.5	3.9	5
4	17.5 / 17.4	16.8 / 16.7	14.7	13.7	9
5	13.5 / 13.3	9.2 / 9.1	11.4	7.4	10
6	37.9 / 36.4	24.8 / 23.5	32.7	21.1	26
7	53.4 / 44.8	45.9 / 34.9	33.6	27.9	38
8	176.6 / 159.8	135.9 / 115.2	120.2	90.7	118

5. Anwendungen

$\tau_{\text{av},3}$ um bis zu einem Drittel größer als $\tau_{\text{av},10}$, wobei letztere Lebensdauer bereits das Experiment typischerweise um einen Faktor von bis zu zwei überschätzt, für die Verbindungen mit einer kurzen experimentellen Lebensdauer (**1** und **2**) sogar um einen Faktor von vier. Obwohl die Abweichungen zu den experimentellen Daten groß sind, gibt $\tau_{\text{av},10}$ (und auch $\tau_{\text{av},3}$) den im Experiment beobachteten Trend korrekt wieder, wenn der Testsatz in drei Gruppen unterteilt wird: (i) Komplexe mit kurzen experimentellen Lebensdauern zwischen 2 und 10 μs (**1–5**); (ii) Verbindungen **6** und **7** mit mittleren Lebensdauern von 26 und 38 μs ; (iii) Verbindung **8** mit einer sehr langen Lebensdauer von 118 μs .

Die Berücksichtigung von Lösungsmittel- bzw. Umgebungseffekten über den COSMO-Ansatz – sowohl bei der Strukturoptimierung als auch im Rahmen der TDDFT-Rechnung – erfolgte in Übereinstimmung mit den experimentellen Bedingungen:^[29,238] Für Verbindung **1** wurde als Lösungsmittel THF ($n = 1.4$, $\epsilon_r = 7.5$) angenommen, während für die Verbindungen **2–8** eine PMMA-Umgebung ($n = 1.5$, $\epsilon_r = 3$) simuliert wurde. An dieser Stelle sei angemerkt, dass sehr unterschiedliche Angaben zu der relativen Permittivität ϵ_r von PMMA in der Literatur existieren,^[259] die Veränderung von $\tau_{\text{av},10}$ bei einer sinnvollen Variation von ϵ_r (lineare Zunahme um etwa 0.5 μs , falls ϵ_r von 2 auf 5 erniedrigt wird) jedoch verglichen mit der Abweichung zum Experiment vernachlässigbar ist, siehe Abbildung B.1 im Anhang. Unter Verwendung des COSMO-Ansatzes kommt es zu einer signifikanten Abnahme der beiden Lebensdauern $\tau_{\text{av},3}$ und $\tau_{\text{av},10}$ für alle Verbindungen (um bis zu 50 %), wodurch die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten verbessert wird. Diese Verkürzung der berechneten Lebensdauern bei Berücksichtigung von Lösungsmittel- bzw. Umgebungseffekten wurde auch von Younker *et al.*^[250] im Rahmen einer Untersuchung an einem Testsatz von neun Iridiumkomplexen und von Mori *et al.*^[39] bei der Studie von 23 Komplexen der Platinmetalle beobachtet. Die Differenz der beiden Lebensdauern $\tau_{\text{av},3}$ und $\tau_{\text{av},10}$ wird durch die Verwendung des COSMO-Ansatzes nahezu nicht beeinflusst. $\tau_{\text{av},10}$ überschätzt die experimentellen Lebensdauern der Verbindungen **1** und **2** (2 μs) um einen Faktor von bis zu drei; bei Verbindung **4** (9 μs) ergibt sich ein Faktor von etwa zwei. Dagegen werden die experimentellen Lebensdauern von allen anderen Verbindungen sehr gut durch $\tau_{\text{av},10}$ beschrieben ($\tau_{\text{av},10}$ ist um bis zu 12 % zu klein). Demzufolge wird für alle acht Verbindungen die Übereinstimmung der berechneten Lebensdauern mit dem Experiment verbessert, wenn Lösungsmittel- bzw. Umgebungseffekte im Rahmen des COSMO-Ansatzes berücksichtigt werden. Insgesamt sagen somit die Lebensdauern $\tau_{\text{av},10}$ (und $\tau_{\text{av},3}$) auch unter Verwendung von COSMO die Unterteilung des Test-

satzes in drei Gruppen hinsichtlich der im Experiment gemessenen Lebensdauern (**1–5/6–7/8**) korrekt vorher. Dadurch ist das Auffinden der Komplexe mit langen experimentellen Lebensdauern von mehr als etwa $20\ \mu\text{s}$ (**6–8**) möglich.

Als nächstes wird der Einfluss der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie auf die – ohne den COSMO-Ansatz – berechneten Boltzmann-gemittelten Lebensdauern untersucht. Wie bereits in Abschnitt 5.2.2.2 erwähnt, kann dabei lediglich die Lebensdauer $\tau_{\text{av},3}$ betrachtet werden. Die skalarrelativistischen Phosphoreszenzenergien, die im Rahmen der SF-Methode erhalten wurden, sind zwischen $0.1737\ \text{eV}$ und $0.5236\ \text{eV}$ größer als die unter Verwendung der (spinerhaltenden) TDDFT berechneten, siehe Tabelle B.7 im Anhang. Dies führt unmittelbar zu einer Verkürzung der Lebensdauern $\tau_{\text{av},3}$ (um bis zu 37%), wodurch die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessert wird. Dennoch überschätzt $\tau_{\text{av},3}$ die experimentellen Lebensdauern für die Verbindungen **1** und **2** um einen Faktor von etwa drei. Für alle anderen Komplexe wird der experimentelle Wert gut beschrieben, typischerweise ist $\tau_{\text{av},3}$ etwas zu groß. Die größte Abweichung wird dabei für Verbindung **4** beobachtet ($14.7\ \mu\text{s}$ gegen $9\ \mu\text{s}$ im Experiment). Insgesamt ist der Effekt der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie auf die Lebensdauern dem des COSMO-Ansatzes sehr ähnlich. In beiden Fällen nehmen die Abweichungen zum Experiment in nahezu gleichem Maße ab. Letztendlich sagen somit die Lebensdauern $\tau_{\text{av},3}$ unter Einsatz der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie ebenfalls die Unterteilung des Testsatzes in drei Gruppen (**1–5/6–7/8**) korrekt vorher und erlauben daher das Aussortieren der Komplexe mit langen experimentellen Lebensdauern.

Zuletzt wird der COSMO-Ansatz gemeinsam mit der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie zur Bestimmung der Lebensdauern $\tau_{\text{av},3}$ eingesetzt. Hierbei ist nicht überraschend, dass diese Lebensdauern zwischen 15 und 39% kleiner als die alleine mit dem COSMO-Ansatz und zwischen 7 und 48% kleiner als die alleine unter Verwendung der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie berechneten Werte sind. Dennoch überschätzt $\tau_{\text{av},3}$ die experimentellen Lebensdauern der Verbindungen **1** und **2** um einen Faktor von etwa zwei. Für die Verbindungen **3** und **5–8** ist $\tau_{\text{av},3}$ verglichen mit dem Experiment nun etwas zu klein (bis zu 27%), während für Verbindung **4** immer noch eine deutliche Überschätzung vorliegt ($13.7\ \mu\text{s}$ gegen $9\ \mu\text{s}$ im Experiment). Demzufolge verbessert sich für die Komplexe, welche eine kurze Lebensdauer unter $10\ \mu\text{s}$ im Experiment zeigen (**1–4**), die Übereinstimmung mit dem Experiment weiter – im Vergleich zu der Behandlung mit entweder dem COSMO-Ansatz oder der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie – wogegen die Fehler für alle anderen Verbindungen wieder zunehmen. Verglichen mit den Resul-

5. Anwendungen

taten, die erhalten werden, falls weder der COSMO-Ansatz noch die SF-korrigierte Phosphoreszenzenergie verwendet wird, ergibt sich eine Verbesserung für alle acht hier betrachteten Komplexe. Wie erwartet, erlaubt auch die Lebensdauer $\tau_{av,3}$, die im Rahmen des kombinierten Verfahrens aus dem COSMO-Ansatz und der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie berechnet wurde, die korrekte Unterteilung des Testsatzes in drei Gruppen (**1–5/6–7/8**), wodurch das Auffinden der Komplexe mit langen experimentellen Lebensdauern möglich ist.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass durch die Veränderung weiterer Berechnungsparameter – wie die Verwendung der Längendarstellung, des BP86-Funktional, des X2C-Ansatzes oder der BP86/TZVP- T_1 -Strukturen – im Mittel die Übereinstimmung der berechneten Lebensdauern mit dem Experiment nicht weiter verbessert werden kann, siehe Tabelle B.9 im Anhang.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die auf LSDA/TZVP-Niveau berechneten Boltzmann-gemittelten Lebensdauern unabhängig davon, ob der COSMO-Ansatz und/oder die SF-korrigierte Phosphoreszenzenergie verwendet wird, den im Experiment beobachteten Trend korrekt beschreiben, falls der Testsatz in drei Gruppen unterteilt wird (kleine experimentelle Lebensdauern: **1–5**, mittlere Lebensdauern: **6** und **7**, sehr lange Lebensdauer: **8**). Die Verwendung des COSMO-Ansatzes und/oder der SF-korrigierten Phosphoreszenzenergie führt dabei im Mittel zu einer besseren Übereinstimmung der berechneten Lebensdauern mit den experimentellen Werten. Folglich ist es auf Grundlage dieser Berechnungen möglich, die Verbindungen, welche im Experiment lange Lebensdauern von mehr als etwa $20 \mu\text{s}$ (**6–8**) aufweisen und daher ungeeignet hinsichtlich eines Einsatzes in OLEDs sind, auszusortieren.

5.2.4. Einfaches Modell zur Erklärung und Abschätzung

Der Rechenaufwand für die in Abschnitt 5.2.3 durchgeführte Studie an acht Iridiumkomplexen unter Verwendung der zweikomponentigen TDDFT ist vergleichsweise groß. So benötigt die Bestimmung der niedrigsten zehn Anregungen des größten im Testsatz enthaltenen Moleküls, Verbindung **2**, insgesamt etwa 47 h (139 Atome, LSDA/TZVP, $N^{\text{bf}} = 2959$, Intel Xeon X5650 2.67 GHz). In diesem Abschnitt wird daher ein einfaches und weitaus weniger rechenintensives Modell entwickelt, das über die Betrachtung des skalarrelativistischen Grundzustands an Stelle der zweikomponentigen Anregungen eine qualitative Abschätzung der relativen Größen der Lebensdauern der untersuchten Verbindungen erlaubt. Diese Methode stellt eine effiziente Alternative – mit einer Gesamtrechenzeit von weniger als 1 h für Verbin-

dung **2** – zur zweikomponentigen TDDFT dar, um aus dem vorliegenden Testsatz die Verbindungen mit langen Lebensdauern, welche ungeeignet hinsichtlich eines Einsatzes in OLEDs sind, auszusortieren.

Hierfür wird zunächst die unrelaxierte zweikomponentige Differenzdichte, siehe Abschnitte 2.2.6.2 und 3.2.3, die unter Einbezug der drei Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ berechnet wurde, mit den Dichten der skalarrelativistischen Grenzorbitale verglichen. Alle Größen wurden dabei auf LSDA/TZVP-Niveau (skalarrelativistische B3LYP/TZVP- T_1 -Struktur) bestimmt. Die entsprechenden Ergebnisse für die Verbindungen **1** und **8** sind in Abbildung 5.12 veranschaulicht, die Ergebnisse für alle hier untersuchten Verbindungen sind in den Abbildungen B.2 und B.3 im Anhang dargestellt. Zunächst ist offensichtlich, dass die im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT berechneten unrelaxierten Differenzdichten für alle untersuchten Komplexe Übergänge zwischen dem jeweiligen HOMO und LUMO, welche unter Einsatz der skalarrelativistischen DFT bestimmt wurden, beschreiben. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die relevanten zweikomponentigen Übergänge in allen Fällen zu mindestens 91 % HOMO-LUMO-Charakter zeigen und die Spin-Bahn-Kopplung insbesondere bei metallorganischen Komplexen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Form der Grenzorbitale sowie den Charakter des Übergangs hat.^[32] Folglich kann die Diskussion der zweikomponentigen Differenzdichte auf die Analyse der wesentlich weniger rechenintensiven skalarrelativistischen Grenzorbitale reduziert werden. Des Weiteren wird an dieser Stelle angemerkt, dass die relaxierte Differenzdichte für die Anregung in den T_1 -Zustand unter Verwendung des skalarrelativistischen TDDFT-Gradienten^[4,265] für alle betrachteten Verbindungen in sehr guter Übereinstimmung mit der unrelaxierten zweikomponentigen Differenzdichte sowie den skalarrelativistischen Grenzorbitalen ist.

Wie erwartet, kann dem niedrigsten angeregten Triplettzustand aller untersuchten Komplexe über die Analyse der hier betrachteten Dichten CT-Charakter (genauer: $^3\text{MLCT}$) zugeschrieben werden. Dabei wird die Phosphoreszenz, d. h. der Übergang zurück in den Grundzustand, hauptsächlich durch einen Einelektronenübergang von dem π^* -Ligandenorbital (LUMO) in das $5d$ -Niveau an Ir (HOMO) charakterisiert. Dies ist in Übereinstimmung mit den bisherigen Studien an Verbindung **1**.^[238,241,248,250–252]

Abbildung 5.12 sowie Abbildung B.3 im Anhang legen nahe, dass die Verbindungen, welche im Experiment die längsten Lebensdauern zeigen, über die Analyse der Struktur des LUMO aus dem Testsatz aussortiert werden können: Für die Verbindungen **1** und **2** korreliert die kurze experimentelle Lebensdauer ($2 \mu\text{s}$) da-

5. Anwendungen

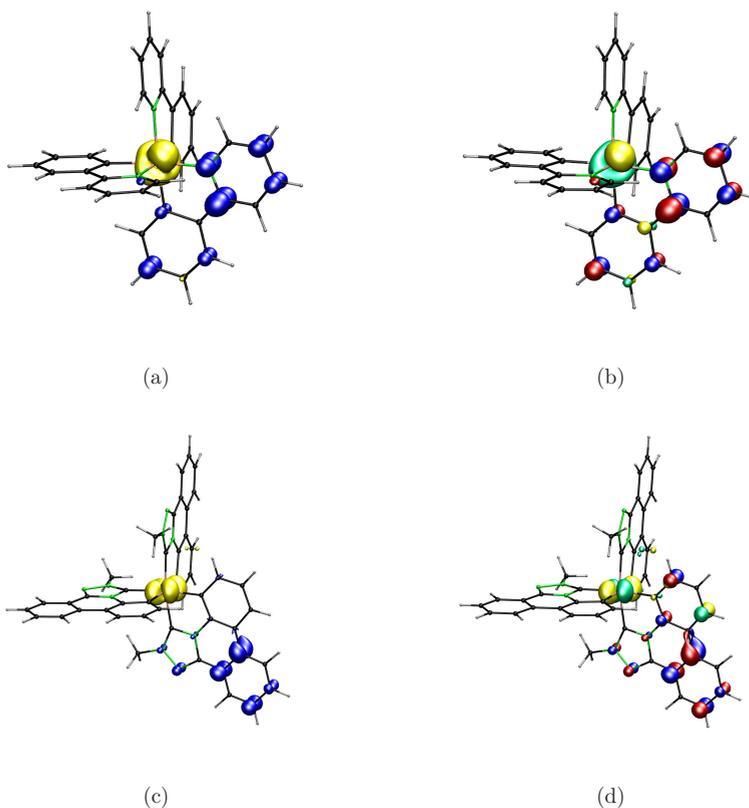


Abb. 5.12.: Zweikomponentige Differenzdichten unter Einbezug der Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ von Verbindung **1**, siehe (a), und **8**, siehe (c), sowie skalarrelativistische Grenzorbitale von Verbindung **1**, siehe (b), und **8**, siehe (d). Die Berechnung der Dichten erfolgte im Rahmen der DFT in Kombination mit dem LSDA-Funktional und dhf-TZVP-2c-Basissätzen sowie dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-T₁-Struktur. Zur Bestimmung der Differenzdichten wurde das Skript PANAMA mit den Oszillatorstärken in der Geschwindigkeitsdarstellung benutzt. Die Konturen der Differenzdichten wurden bei 0.003 a. u. (blau) und -0.003 a. u. (gelb) gezeichnet, die Konturen von HOMO und LUMO bei 0.075 a. u. (gelb/blau) und -0.075 a. u. (grün/rot).

mit, dass ein deutlicher Teil der LUMO-Dichte an zwei direkt mit Ir benachbarten Atomen zu finden ist. Dagegen weisen die Verbindungen **7** und **8**, welche im Experiment vergleichsweise lange Lebensdauern von 38 und 118 μs zeigen, dort kaum LUMO-Dichte auf. Für die Verbindungen **3–6** mit experimentellen Lebensdauern zwischen 5 und 26 μs befindet sich ein signifikanter Teil der LUMO-Dichte nur an einem der direkt mit Ir benachbarten Atome. Des Weiteren ist bemerkenswert, dass die Verbindungen **2**, **3** und **7** keine LUMO-Dichte am 2,6-Diisopropylphenyl- bzw. Phenylrest aufweisen, da das durch diese Reste beschriebene π -System von dem π -System, das sich in direkter Nachbarschaft des Ir-Zentrums befindet, separiert ist. Für den untersuchten Testsatz lässt sich festhalten, dass ein ausgedehntes π -System, das direkt mit Ir benachbart ist, die Wahrscheinlichkeit erhöht, kaum LUMO-Dichte an den direkt mit Ir benachbarten Atomen aufzufinden, wodurch die mittlere Lebensdauer zunimmt. Insgesamt erlaubt dieses einfache und anschauliche Modell, die beiden Komplexe, welche im Experiment die längsten Lebensdauern zeigen (Verbindungen **7** und **8**), aus dem Testsatz auszusortieren. Im Gegensatz zu der deutlich rechenintensiveren Analyse basierend auf der zweikomponentigen TDDFT, siehe Abschnitt 5.2.3, besteht im Rahmen dieses Modells jedoch nicht die Möglichkeit, die absolute Größe der Lebensdauern abzuschätzen.

Mit dem Ziel, eine quantitativere Aussage zu den Lebensdauern auf Basis der skalarrelativistischen Grundzustandsgrößen treffen zu können, wird die Anzahl der ungepaarten Elektronen an Ir (*number of unpaired electrons*, NUE) sowie die Summe der zum LUMO beitragenden Bruttopopulationen an den direkt mit Ir benachbarten Atomen (*contribution to LUMO*, CL) betrachtet. Beide Größen wurden unter Verwendung der Mulliken-Populationsanalyse^[266] bestimmt, wobei von dem T_1 - (NUE) bzw. S_0 -Zustand (CL) ausgegangen wurde. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Zunächst ist es naheliegend anzunehmen, dass eine große NUE auf eine starke Spin-Bahn-Kopplung hinweist, was wiederum zu einer kleinen mittleren Lebensdauer führt. Für die Verbindungen **1–3** ergeben sich NUEs zwischen 0.40 und 0.48, wogegen sie für die Verbindungen **4–8** zwischen 0.29 und 0.31 betragen. Dies korreliert mit den Feinstrukturaufspaltungen (berechnet über die Energiedifferenz der beiden Triplettsubniveaus $T_{1,3}^{\text{SO}}$ und $T_{1,1}^{\text{SO}}$ im Rahmen einer zweikomponentigen TDDFT-Rechnung), die zwischen 0.0108 eV und 0.0283 eV für die Verbindungen **1–3** liegen und nur zwischen 0.0014 eV und 0.0053 eV für die Verbindungen **4–8**. Wie erwartet, zeigen erstere verhältnismäßig kurze Lebensdauern zwischen 2 μs und 5 μs im Experiment ($\tau_{\text{av},10}$ zwischen 7.0 und 8.3 μs), während letztere experimentelle Lebensdauern zwischen 9 μs und 118 μs ($\tau_{\text{av},10}$ zwischen 13.3

5. Anwendungen

und $159.8 \mu\text{s}$) aufweisen. Hierbei ist es jedoch nicht möglich, alleine auf Grundlage der NUES (und auch der Feinstrukturaufspaltungen) Verbindung **8** mit einer sehr langen Lebensdauer (experimentell und $\tau_{\text{av},10}$) eindeutig von den Komplexen **4-7** abzugrenzen. Zu diesem Zweck werden die CLs betrachtet: Für die Verbindungen **1-6** betragen sie zwischen 0.31 und 0.48, wogegen sie sich für die Verbindungen **7** und **8** nur auf 0.08 bzw. 0.07 belaufen, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen, auf der LUMO-Dichte basierenden Modell ist. Allerdings zeigen die CLs im Gegensatz zu diesem einfachen Modell keine Unterschiede zwischen den Verbindungen **1-2** und **3-6**. Auch zeigen die Verbindungen **3-5** große CLs und vergleichsweise kurze experimentelle Lebensdauern (zwischen 5 und $10 \mu\text{s}$), wogegen die experimentelle Lebensdauer von Verbindung **6** länger ist ($26 \mu\text{s}$) trotz einer großen CL. Daher ist offensichtlich eine große CL notwendig, aber nicht hinreichend für eine kurze mittlere Lebensdauer.

Tab. 5.5.: Anzahl der ungepaarten Elektronen an Ir (NUE), Summe der zum LUMO beitragenden Bruttopopulationen an den direkt mit Ir benachbarten Atomen (CL), Feinstrukturaufspaltungen des Triplett-niveaus sowie mittlere Lebensdauern $\tau_{\text{av},10}$ (LT) von allen untersuchten Iridiumverbindungen. Die Berechnung aller Werte erfolgte unter Verwendung des LSDA-Funktional in Kombination mit dhf-TZVP-2c-Basissätzen sowie dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-T₁-Struktur. Die NUE (die CL) wurde im Rahmen einer Mulliken-Populationsanalyse im T₁-Zustand (S₀-Zustand) erhalten. Die Feinstrukturaufspaltungen wurden über die Energiedifferenzen der beiden Triplettsubniveaus T_{1,3}^{SO} und T_{1,1}^{SO} ermittelt. Es wurde die Geschwindigkeitsdarstellung der Lebensdauern verwendet. Die experimentellen Daten stammen aus den Referenzen [238] (**1**) und [29] (**2-8**). Alle Energien sind in eV angegeben, alle Lebensdauern in μs .

Molekül	NUE	CL	Aufspaltung	LT	LT Exp.
1	0.48	0.40	0.0283	8.3	2
2	0.40	0.32	0.0205	7.0	2
3	0.43	0.48	0.0108	8.0	5
4	0.29	0.46	0.0029	17.4	9
5	0.31	0.31	0.0053	13.3	10
6	0.27	0.39	0.0014	36.4	26
7	0.30	0.08	0.0035	44.8	38
8	0.27	0.07	0.0029	159.8	118

Die in diesem Abschnitt beobachtete Beziehung zwischen den mittleren Lebensdauern und den CLs kann unter Umständen dazu verwendet werden, neue Verbindungen mit kurzen mittleren Lebensdauern vorzuschlagen, deren Einsatz in OLEDs denkbar ist. Als hypothetisches Beispiel wird eine Variante von Verbindung **1** betrachtet, bei der an allen drei Liganden Phenyl durch Vinyl ersetzt wird, mit dem Ziel, den Anteil der LUMO-Dichte an den direkt mit Ir benachbarten Atomen zu erhöhen. Diese Modifikation führt schließlich zu einer Zunahme der CL von 0.40 auf 0.77, was in Übereinstimmung mit dem vorgestellten Modell zu einer Abnahme der mittleren Lebensdauer $\tau_{av,10}$ von 8.3 auf 7.9 μs führt. Dabei fällt diese Abnahme kleiner aus, als zunächst anhand der CL vermutet werden könnte. Dies kann möglicherweise durch die Verkleinerung der NUE (von 0.48 auf 0.41) und der Feinstrukturaufspaltung (von 0.0283 auf 0.0149 eV) erklärt werden. Wird Verbindung **1** andererseits dahingehend modifiziert, dass N durch P ersetzt wird, so wird der Anteil der LUMO-Dichte an den direkt mit Ir benachbarten Atomen verringert, was durch die Abnahme der CL auf 0.26 beschrieben wird und in Übereinstimmung mit dem einfachen Modell zu einer Zunahme der mittleren Lebensdauer auf 33.4 μs führt.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt ein einfaches, anschauliches und verglichen mit der zweikomponentigen TDDFT weitaus weniger rechenintensives Modell entwickelt werden, das auf skalarrelativistischen Grundzustandsgrößen – insbesondere der Struktur des LUMO – basiert. Dieses Modell erlaubt, aus dem vorliegenden Testsatz die Verbindungen mit langen Lebensdauern, welche ungeeignet hinsichtlich eines Einsatzes in OLEDs sind, auszusortieren. Dabei stellte sich heraus, dass ein deutlicher Beitrag der direkt mit Ir benachbarten Atome zum LUMO notwendig (Verbindungen **1–5**), aber nicht hinreichend (Verbindung **6**) für eine kurze mittlere Lebensdauer ist.

5.2.5. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde das implementierte zweikomponentige TDDFT-Programm zur systematischen und detaillierten Studie der Phosphoreszenzeigenschaften von acht metallorganischen Iridiumkomplexen, deren Einsatz in OLEDs denkbar ist, verwendet. Im Rahmen der Untersuchung von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ wurden erstmals die berechneten Feinstrukturaufspaltungen und individuellen Lebensdauern der Triplettsubniveaus mit experimentellen Daten verglichen. Hierbei zeigte sich, dass eine qualitative Übereinstimmung nur dann gewährleistet ist, wenn von einer geringfügig verzerrten geometrischen Struktur des niedrigsten angeregten Triplett-

5. Anwendungen

zustands ausgegangen wird. Diese wird beispielsweise im Rahmen einer Strukturoptimierung unter Einsatz des Hybridfunktionals B3LYP, nicht aber bei Verwendung von reinen Dichtefunktionalen wie BP86 erhalten. Der Grund hierfür ist die Vertauschung von LUMO (entartet auf B3LYP-Niveau) und LUMO+1 (nicht-entartet auf B3LYP-Niveau) für diese beiden Funktionale, woraus sich eine Jahn-Teller-Verzerrung des niedrigsten angeregten Triplettzustands bei Verwendung des B3LYP-Funktional ergibt. Die bessere Übereinstimmung der mittleren Lebensdauer mit dem Experiment im Falle der – in den bisherigen Studien häufiger eingesetzten – C_3 -symmetrischen BP86-Struktur ist möglicherweise auf eine glückliche Fehlerkompensation zurückzuführen. Aus diesem Grund wurde zur Untersuchung des Einflusses weiterer Berechnungsparameter auf die Anregungsenergien und strahlenden Lebensdauern immer von der B3LYP-Struktur ausgegangen. Die experimentelle Phosphoreszenzenergie wird von reinen Dichtefunktionalen um etwa 0.6 eV unterschätzt, was nicht überraschend bei einem CT-Übergang ist. Dieser Fehler kann auf etwa 0.2 eV reduziert werden, wenn das Hybridfunktional B3LYP eingesetzt oder eine Korrektur unter Verwendung der SF-Methode addiert wird. Die sehr kleinen Feinstrukturaufspaltungen wurden in allen Berechnungen – ebenso wie die individuellen Lebensdauern – überschätzt; beispielsweise liegt das höchste Triplettsubniveau im Experiment um 0.0063 eV höher als die mittlere zweikomponentige Phosphoreszenzenergie, während im Rahmen der Berechnung mit einem ECP zwischen 0.0154 eV und 0.0197 eV erhalten werden. Die größte Abweichung zum Experiment wird beobachtet, wenn die Spin-Bahn-Kopplung über den X2C-Ansatz an Stelle eines ECP beschrieben wird (Aufspaltung des höchsten Triplettsubniveaus: 0.0242 eV). Hinsichtlich der mittleren Lebensdauer, die im Experiment bei $2 \mu\text{s}$ und im Rahmen der hier durchgeführten Berechnungen zwischen $8.3 \mu\text{s}$ und $11.3 \mu\text{s}$ liegt, ergibt sich eine Steigerung der Genauigkeit, wenn der COSMO-Ansatz zur Simulation des THF-Lösungsmittels (zwischen 6.5 und $5.8 \mu\text{s}$) oder – wie im Rahmen dieser Arbeit erstmals geschehen – die SF-korrigierte Phosphoreszenzenergie ($6.1 \mu\text{s}$) verwendet wird.

In einer weiteren Studie wurden anschließend die mittleren Lebensdauern für einen Testsatz von acht Verbindungen berechnet. Dabei wurde erstmals die Konvergenz der Boltzmann-gemittelten Lebensdauern bei zunehmender Anzahl an berücksichtigten Zuständen untersucht. Werden – wie bisher üblich – lediglich die drei Triplettsubniveaus berücksichtigt, so ergibt sich eine maximale Abweichung (Überschätzung) von 31 % zu der als vollständig konvergiert betrachteten Lebensdauer, die unter Einbezug von 20 Zuständen erhalten wird. Letztere liegt näher an den

experimentellen Werten und kann innerhalb eines Fehlers von weniger als 1 % durch die entsprechende Boltzmann-gemittelte Lebensdauer unter Verwendung von zehn Zuständen reproduziert werden. Der untersuchte Testsatz kann hinsichtlich der experimentellen Lebensdauern in drei Gruppen unterteilt werden. Damit ein Komplex potentiell für einen Einsatz in OLEDs geeignet ist, sollte die strahlende Lebensdauer klein sein, d. h. weniger als etwa $20 \mu\text{s}$ betragen. Dieses Kriterium wird von den Verbindungen **1–5** erfüllt, wogegen Verbindung **8** eine sehr lange experimentelle Lebensdauer von $118 \mu\text{s}$ zeigt und die Verbindungen **6** und **7** dazwischen liegen (26 und $38 \mu\text{s}$). Die Unterteilung in drei Gruppen wird von allen verwendeten Methoden korrekt beschrieben: LSDA im Rahmen der Boltzmann-Statistik unter Berücksichtigung von drei oder zehn Zuständen mit und ohne SF-korrigierter Phosphoreszenzenergie sowie mit und ohne COSMO-Ansatz. Die geometrischen Strukturparameter wurden dabei im Rahmen einer Optimierung des niedrigsten angeregten Triplettzustands unter Verwendung des B3LYP-Funktional mit und ohne COSMO bestimmt. Die am wenigsten rechenintensive Methode – Berücksichtigung der drei Triplettsubniveaus ohne SF-Korrektur und ohne COSMO – führt zu einer Überschätzung der experimentellen Lebensdauern: Für die Verbindungen **1–5** betragen die berechneten Lebensdauern zwischen $7 \mu\text{s}$ und $18 \mu\text{s}$, für Verbindung **8** $177 \mu\text{s}$ und für die Verbindungen **6** und **7** $38 \mu\text{s}$ bzw. $54 \mu\text{s}$. Die etwas rechenintensiveren Ansätze liefern kürzere mittlere Lebensdauern, wodurch die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessert wird. Insgesamt ist es auf Grundlage der hier vorgestellten Verfahren möglich, die Verbindungen, welche hinsichtlich eines Einsatzes in OLEDs ungeeignet sind, von dem betrachteten Testsatz auszusortieren. Zu diesem Zweck wurde auch ein neues, verglichen mit der zweikomponentigen TDDFT weitaus weniger rechenintensives Modell entwickelt, das auf skalarrelativistischen Grundzustandsgrößen – insbesondere der Struktur des LUMO – basiert. Die relevanten Übergänge finden zwischen dem LUMO, das hauptsächlich an einem der Liganden lokalisiert ist, und dem HOMO, das hauptsächlich durch das $5d$ -Niveau des Ir-Zentrums beschrieben wird, statt. Es wurde schließlich gefunden, dass ein signifikanter Beitrag der direkt mit Ir benachbarten Atome zum LUMO notwendig, aber nicht hinreichend für eine kurze mittlere Lebensdauer ist.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zweikomponentige Methoden im Rahmen der TDDFT entwickelt, implementiert und angewandt. Mit diesen Verfahren ist die Berücksichtigung des Einflusses der Spin-Bahn-Kopplung auf elektronische Übergänge sowie auf den Beitrag der Elektronenkorrelation zur elektronischen Grundzustandsenergie und zu den Einelektronenenergien („Orbitalenergien“) möglich. Die Implementierung einer effizienten zweikomponentigen Variante der TDDFT erfolgte in das Programmpaket TURBOMOLE, indem der bereits vorhandene reelle ein-komponentige Formalismus auf eine komplexe zweikomponentige Struktur erweitert wurde. Das zweikomponentige Programm erlaubt die Verwendung von reinen Dichtefunktionalen sowie im Rahmen der TDA zusätzlich den Einsatz von Hybridfunktionalen. Es ist anwendbar auf geschlossenschalige Systeme in Kombination mit allen in TURBOMOLE verfügbaren zweikomponentigen Ansätzen. Darüber hinaus wurden ausgehend von der zweikomponentigen TDDFT und den entsprechenden nicht- bzw. skalarrelativistischen Zusammenhängen erstmals die zweikomponentigen Varianten der RPA und der GW-Methode theoretisch ausgearbeitet und implementiert.

Die in dieser Arbeit vorgestellten zweikomponentigen Methoden wurden mittels der Berechnung einiger schwerer Atome und zweiatomiger Moleküle hinsichtlich ihrer Genauigkeit beurteilt. Für die im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT erhaltenen elektronischen Anregungsenergien zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Resultaten, die unter Verwendung anderer zwei- und vierkomponentiger TDDFT-Programme gewonnen wurden. Während die berechneten Feinstrukturaufspaltungen für alle verwendeten Funktionale sehr ähnlich sind und gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen, so führte der Einsatz des Hybridfunktionals B3LYP in vielen Fällen zu einer signifikanten Verbesserung der gemittelten zweikomponentigen (und skalarrelativistischen) Anregungsenergien. Die unter Verwendung der zweikomponentigen RPA berechneten Gleichgewichtsabstände und Schwingungsfrequenzen liegen im Mittel näher an den experimentellen Werten als die entsprechenden DFT-, HF- und MP2-Ergebnisse. Der Einfluss der Spin-

6. Zusammenfassung

Bahn-Kopplung ist dabei für alle untersuchten Methoden ähnlich, aber klein. Im Rahmen der Beurteilung der zweikomponentigen GW-Methode wurde gezeigt, dass ein wesentlich weniger rechenintensives Extrapolationsverfahren auf Basis einer skalarrelativistischen GW-Rechnung sowie einer zusätzlichen zweikomponentigen DFT-Rechnung nahezu identische Ergebnisse liefert. Die mit diesem Verfahren berechneten ersten Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten zeigen ähnlich wie die Δ -SCF-Methode eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als die im Rahmen der zweikomponentigen DFT und HF-Theorie erhaltenen Werte. Dies trifft auch für die Bindungsenergien der inneren elektronischen Niveaus zu, für die das Δ -SCF-Verfahren nicht einsetzbar ist.

Neben der Berechnung von Atomen und zweiatomigen Molekülen wurden auch umfangreiche Studien an großen Systemen durchgeführt, was im Rahmen anderer zwei- und vierkomponentiger TDDFT-Implementierungen bisher nicht möglich war. Der Fokus wurde dabei auf Cluster schwerer Metalle sowie metallorganische Komplexe gelegt. Es wurde gezeigt, dass die Spin-Bahn-Kopplung einen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Spektren der Goldcluster Au_{20} und $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ hat. Insbesondere konnte auf diese Weise das bisher nicht verstandene Doppelmaximum im gemessenen optischen Absorptionsspektrum von $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ erklärt werden (Kooperationsprojekt mit De-en Jiang, University of California, Riverside). Beide Goldcluster stellen die mit Abstand größten bisher im Rahmen eines zwei- bzw. vierkomponentigen TDDFT-Programms untersuchten Verbindungen dar, wodurch die Effizienz der neuen Implementierung demonstriert wurde. Darüber hinaus erfolgte die Berechnung der relativen Energien dreier Isomere von Pb_6 im Rahmen der zweikomponentigen RPA, wobei frühere DFT-Ergebnisse bestätigt werden konnten, die eine Aufhebung der deutlichen energetischen Bevorzugung des Jahn-Teller-verzerrten Isomers gegenüber der hochsymmetrischen Struktur aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung vorhersagten. Abschließend wurde eine systematische und detaillierte Untersuchung der Phosphoreszenzeigenschaften von acht iridiumhaltigen metallorganischen Komplexen, deren Einsatz in OLEDs denkbar ist, unter Verwendung der zweikomponentigen TDDFT durchgeführt. Zunächst wurden am Beispiel von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ erstmals die berechneten Feinstrukturaufspaltungen und individuellen Lebensdauern der Triplettsubniveaus mit experimentellen Daten verglichen – und nicht wie bisher üblich lediglich die mittlere Lebensdauer. Hierbei ergab sich, dass eine qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment nur dann gewährleistet ist, wenn von einer geringfügig verzerrten geometrischen Struktur ausgegangen wird, die beispielsweise im Rahmen einer Optimierung mit dem Hybridfunktional

B3LYP erhalten wird. Im Weiteren wurde gezeigt, dass die potentielle Eignung der untersuchten Komplexe hinsichtlich eines Einsatzes in OLEDs auf Grundlage der berechneten mittleren Lebensdauern korrekt abgeschätzt werden kann. Dabei ist es möglich, die Übereinstimmung mit den experimentellen Lebensdauern über die Berücksichtigung von Lösungsmittel- bzw. Umgebungseffekten (COSMO) und die Verwendung einer korrigierten Phosphoreszenzenergie (SF-Methode) weiter zu verbessern. Schließlich wurde ein neues, verglichen mit der zweikomponentigen TDDFT weitaus weniger rechenintensives Verfahren entwickelt, welches das Herausfiltern ungeeigneter OLED-Komplexe über die Betrachtung von skalarrelativistischen Grundzustandsgrößen erlaubt.

A. Vierkomponentige Random-Phase-Näherung

In diesem Anhang wird die Herleitung des vierkomponentigen Analogons der Plasmonformel, Gleichung (2.134), zur Bestimmung der Grundzustandskorrelationsenergie im Rahmen der RPA basierend auf der Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung, Gleichung (2.16), skizziert. Sie erfolgt dabei in völliger Analogie zur Herleitung der entsprechenden zweikomponentigen Theorie in Abschnitt 2.3 und wurde ebenfalls erstmals im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht, siehe Referenz [102].

Der Dirac-Coulomb-Breit-Operator, siehe Gleichung (2.16), wird im *adiabatic connection* Formalismus definiert als: ^[129,130,267–269]

$$\hat{H}^\alpha = \hat{D} + \hat{V}^\alpha[\rho, \vec{j}] + \alpha (\hat{V}^C + \hat{V}^B) . \quad (\text{A.1})$$

Dabei wird die gesamte interelektronische Wechselwirkung, die durch die Summe des Coulomb- (\hat{V}^C) und Breit-Beitrags (\hat{V}^B) gegeben ist, mit der Kopplungsstärke α skaliert. Letztere ist nicht zu verwechseln mit der (4×4) -Matrix $\hat{\alpha}$. \hat{V}^α enthält lediglich den Einelektronenbeitrag der Kern-Elektron-Wechselwirkung und ist aufgrund der Struktur des Breit-Terms, siehe Gleichung (2.21), neben der Grundzustandsdichte ρ auch von der Grundzustandsstromdichte \vec{j} , d. h. insgesamt von der sogenannten Viererstromdichte $(c\rho, \vec{j})$, abhängig. Die Anwesenheit von \hat{V}^α erzwingt, dass der elektronische Grundzustand $|\Theta_{4c,0}^\alpha\rangle$ für alle α die wechselwirkende Viererstromdichte $(c\rho, \vec{j}) = (c\rho^\alpha, \vec{j}^\alpha) \Big|_{\alpha=1}$ liefert. ^[131] Der Zustand $|\Theta_{\Psi,0}\rangle = |\Theta_{4c,0}^\alpha\rangle \Big|_{\alpha=0}$ wird durch eine Slaterdeterminante, die aus den vierkomponentigen Spinoren $\Psi_{i\vec{\sigma}}$ aufgebaut ist, beschrieben.

Die Grundzustandskorrelationsenergie kann analog zu Gleichung (2.117) wieder als Integral über die Kopplungsstärke dargestellt werden, ^[129,130] wobei der Integrand durch

$$W^\alpha[\rho, \vec{j}] = \langle \Theta_{4c,0}^\alpha[\rho, \vec{j}] | \hat{V}^C + \hat{V}^B | \Theta_{4c,0}^\alpha[\rho, \vec{j}] \rangle - \langle \Theta_{\Psi,0}[\rho, \vec{j}] | \hat{V}^C + \hat{V}^B | \Theta_{\Psi,0}[\rho, \vec{j}] \rangle \quad (\text{A.2})$$

A. Vierkomponentige Random-Phase-Näherung

gegeben ist. Unter Verwendung der vierkomponentigen Feldoperatoren können $\hat{\mathbf{V}}^C$, siehe Gleichung (2.20), sowie $\hat{\mathbf{V}}^B$, siehe Gleichung (2.21), dargestellt werden als

$$\hat{\mathbf{V}}^C = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{A.3})$$

und

$$\hat{\mathbf{V}}^B = -\frac{1}{4} \int d^3r \int d^3r' \left\{ \frac{\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') [\vec{\alpha} \hat{\Psi}(\vec{r})] [\vec{\alpha} \hat{\Psi}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') [\vec{\alpha} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r})] [\vec{\alpha} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right\}. \quad (\text{A.4})$$

Im nächsten Schritt wird analog zur zweikomponentigen Vorgehensweise der Zähler des Integranden in Gleichung (A.3) unter Ausnutzung der fermionischen Antivertauschungsregeln^[110] in Produkte des Dichteoperators

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}) \quad (\text{A.5})$$

faktorisiert. Im Falle von Gleichung (A.4) erfolgt die Faktorisierung entsprechend in Produkte des Stromdichteoperators:

$$\hat{\vec{j}}(\vec{r}) = c \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \vec{\alpha} \hat{\Psi}(\vec{r}). \quad (\text{A.6})$$

Mit dem Dichtefluktuationsoperator aus Gleichung (2.121) und dem Stromdichtefluktuationsoperator

$$\Delta \hat{\vec{j}}(\vec{r}) = \hat{\vec{j}}(\vec{r}) - \vec{j}(\vec{r}) \quad (\text{A.7})$$

sowie der Tatsache, dass die Viererstromdichte $(c\rho, \vec{j})$ unabhängig von α ist, ergibt sich für den Integrand aus Gleichung (A.2):

$$W^\alpha = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \left\{ \frac{\langle \Theta_{4c,0}^\alpha | \Delta \hat{\rho}(\vec{r}) \Delta \hat{\rho}(\vec{r}') | \Theta_{4c,0}^\alpha \rangle - \langle \Theta_{\Psi,0} | \Delta \hat{\rho}(\vec{r}) \Delta \hat{\rho}(\vec{r}') | \Theta_{\Psi,0} \rangle}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{\langle \Theta_{4c,0}^\alpha | \Delta \hat{\vec{j}}(\vec{r}) \Delta \hat{\vec{j}}(\vec{r}') | \Theta_{4c,0}^\alpha \rangle - \langle \Theta_{\Psi,0} | \Delta \hat{\vec{j}}(\vec{r}) \Delta \hat{\vec{j}}(\vec{r}') | \Theta_{\Psi,0} \rangle}{2c^2 |\vec{r} - \vec{r}'|} \right\}$$

A. Vierkomponentige Random-Phase-Näherung

$$- \left(\frac{\langle \Theta_{4c,0}^\alpha | [\Delta \hat{j}(\vec{r}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] [\Delta \hat{j}(\vec{r}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] | \Theta_{4c,0}^\alpha \rangle}{2c^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^3} - \frac{\langle \Theta_{\Psi,0} | [\Delta \hat{j}(\vec{r}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] [\Delta \hat{j}(\vec{r}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] | \Theta_{\Psi,0} \rangle}{2c^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right) \Bigg\}. \quad (\text{A.8})$$

Mit der Vollständigkeitsrelation sowie den Übergangsdichten

$$\rho_n^\alpha(\vec{r}) = \langle \Theta_{4c,0}^\alpha | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Theta_{4c,n}^\alpha \rangle = \langle \Theta_{4c,0}^\alpha | \Delta \hat{\rho}(\vec{r}) | \Theta_{4c,n}^\alpha \rangle \quad (\text{A.9})$$

und den Übergangstromdichten

$$\vec{j}_n^\alpha(\vec{r}) = \langle \Theta_{4c,0}^\alpha | \hat{j}(\vec{r}) | \Theta_{4c,n}^\alpha \rangle = \langle \Theta_{4c,0}^\alpha | \Delta \hat{j}(\vec{r}) | \Theta_{4c,n}^\alpha \rangle \quad (\text{A.10})$$

folgt der exakte Ausdruck für die Grundzustandskorrelationsenergie:

$$E^{\text{Corr}} = \int_0^1 d\alpha \sum_{n \neq 0} \left\{ \left(E^{\text{C}}[\rho_n^\alpha] + E^{\text{B}}[\vec{j}_n^\alpha] \right) - \left(E^{\text{C}}[\rho_n^0] + E^{\text{B}}[\vec{j}_n^0] \right) \right\}. \quad (\text{A.11})$$

Dabei ist das Coulomb-Funktional in Gleichung (2.126) gegeben und

$$E^{\text{B}}[\vec{j}_n^\alpha] = -\frac{1}{4} \int d^3r \int d^3r' \left\{ \frac{\vec{j}_n^\alpha(\vec{r}) \cdot [\vec{j}_n^\alpha(\vec{r}')]^*}{2c^2 |\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{[\vec{j}_n^\alpha(\vec{r}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] [\vec{j}_n^\alpha(\vec{r}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')]^*}{2c^2 |\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right\} \quad (\text{A.12})$$

beschreibt das reellwertige Breit-Funktional, das von der Übergangstromdichte bei Kopplungsstärke α abhängt und den Einfluss der Breit-Wechselwirkung auf die Grundzustandskorrelationsenergie wiedergibt. Demnach ist wie im Rahmen der zweikomponentigen sowie der nicht- bzw. skalarrelativistischen Theorie die exakte Grundzustandskorrelationsenergie alleine über Einelektronengrößen definiert, auf Dirac-Coulomb-Breit-Niveau jedoch neben den Übergangsdichten auch in Abhängigkeit der Übergangstromdichten.

Die vierkomponentige RPA ergibt sich nun über die näherungsweise Berechnung dieser Übergangsdichten und Übergangstromdichten im Rahmen der vierkomponentigen zeitabhängigen Hartree-Breit-Methode (*time-dependent Hartree-Breit*, TDHB). Dies geschieht unter Betrachtung des nichthermiteschen Eigenwertproblems aus Gleichung (2.70) mit den Elementen der hermiteschen Orbitalrotations-

A. Vierkomponentige Random-Phase-Näherung

hessematrizen

$$\begin{aligned}
 A_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'}^{\alpha, \text{TDHB}} &= (\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}) \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\bar{\sigma}\bar{\sigma}'} \delta_{\bar{\tau}\bar{\tau}'} \\
 &+ \alpha \left\{ \langle \Psi_{i\bar{\sigma}} \Psi_{b\bar{\tau}'} | \Psi_{a\bar{\tau}} \Psi_{j\bar{\sigma}'} \rangle - \frac{1}{2} \langle \Psi_{i\bar{\sigma}} \Psi_{b\bar{\tau}'} | [\vec{\alpha} \Psi_{a\bar{\tau}}] [\vec{\alpha} \Psi_{j\bar{\sigma}'}] \rangle \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \langle \Psi_{i\bar{\sigma}} \Psi_{b\bar{\tau}'} | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} | [\vec{\alpha} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \Psi_{a\bar{\tau}}] [\vec{\alpha} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \Psi_{j\bar{\sigma}'}] \rangle \right\}, \tag{A.13}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau} j\bar{\sigma}' b\bar{\tau}'}^{\alpha, \text{TDHB}} &= \alpha \left\{ \langle \Psi_{i\bar{\sigma}} \Psi_{j\bar{\sigma}'} | \Psi_{a\bar{\tau}} \Psi_{b\bar{\tau}'} \rangle - \frac{1}{2} \langle \Psi_{i\bar{\sigma}} \Psi_{j\bar{\sigma}'} | [\vec{\alpha} \Psi_{a\bar{\tau}}] [\vec{\alpha} \Psi_{b\bar{\tau}'}] \rangle \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \langle \Psi_{i\bar{\sigma}} \Psi_{j\bar{\sigma}'} | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} | [\vec{\alpha} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \Psi_{a\bar{\tau}}] [\vec{\alpha} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \Psi_{b\bar{\tau}'}] \rangle \right\}, \tag{A.14}
 \end{aligned}$$

die neben dem Coulomb-Beitrag aufgrund der Breit-Wechselwirkung weitere Zweielektronenterme enthalten.^[72,169–171,270–272] Mit den Übergangsdichten

$$\rho_n^{\alpha, \text{TDHB}}(\vec{r}) = \sum_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}} \left[X_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} \Psi_{i\bar{\sigma}}^\dagger(\vec{r}) \Psi_{a\bar{\tau}}(\vec{r}) + Y_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} \Psi_{a\bar{\tau}}^\dagger(\vec{r}) \Psi_{i\bar{\sigma}}(\vec{r}) \right] \tag{A.15}$$

und den Übergangsstromdichten

$$\vec{j}_n^{\alpha, \text{TDHB}}(\vec{r}) = c \sum_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}} \left[X_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} \Psi_{i\bar{\sigma}}^\dagger(\vec{r}) \vec{\alpha} \Psi_{a\bar{\tau}}(\vec{r}) + Y_{i\bar{\sigma} a\bar{\tau}, n} \Psi_{a\bar{\tau}}^\dagger(\vec{r}) \vec{\alpha} \Psi_{i\bar{\sigma}}(\vec{r}) \right] \tag{A.16}$$

ergibt sich ein zu Gleichung (2.131) analoger Ausdruck. Mit dem Hellmann-Feynman-Theorem^[134] folgt dann in Analogie zum zweikomponentigen Formalismus die Beziehung:

$$\frac{d\omega_n^{\alpha, \text{TDHB}}}{d\alpha} = 2 \left(E^{\text{C}}[\rho_n^{\alpha, \text{TDHB}}] + E^{\text{B}}[\vec{j}_n^{\alpha, \text{TDHB}}] \right). \tag{A.17}$$

Nach analytischer Integration über die Kopplungsstärke erhält man schließlich für die Grundzustandskorrelationsenergie im Rahmen der vierkomponentigen RPA auf Dirac-Coulomb-Breit-Niveau ebenfalls die Plasmonformel:^[104]

$$E^{\text{Corr, RPA}} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq 0} \left(\omega_n^{\text{TDHB}} - \omega_n^{\text{TDA TDHB}} \right). \tag{A.18}$$

Dieses Resultat ist völlig analog zu den Ergebnissen im zweikomponentigen und nicht- bzw. skalarrelativistischen Fall, siehe Gleichung (2.134), jedoch werden die entsprechenden Anregungsenergien unter Verwendung der TDHB-Methode, d. h. mit den Orbitalrotationshessematrizen aus den Gleichungen (A.13) und (A.14) – wobei $\alpha = 1$ – bestimmt.

B. Tabellen und Abbildungen

Tab. B.1.: Gleichgewichtsabstände und harmonische Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands von At_2 unter Verwendung skalarrelativistischer (1c) sowie zweikomponentiger (2c) Methoden. Für weitere Informationen siehe Tabelle 4.11. Die Gleichgewichtsabstände sind in pm, die Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} angegeben.

Methode	Gleichgewichtsabstand		Schwingungsfrequenz	
	1c	2c	1c	2c
RPA	285.9	298.9	153	115
MP2	280.0	290.4	172	137
HF	283.7	295.8	169	132
B3LYP	287.3	303.9	153	109
PBE	286.2	302.5	154	110

B. Tabellen und Abbildungen

Tab. B.2.: Relativistischer Allelektronenbasissatz von polarisierter Quadruple- ζ -Valenz-Qualität für Zn.

```
zn x2c-QZVP-2c
*
12 s
34157412.275      0.53410648987E-04
3981214.3979     0.15302154649E-03
818935.98736     0.43265757409E-03
202179.49798     0.12122141946E-02
58371.829377     0.32253759784E-02
19142.606608     0.85679594840E-02
6923.6958593     0.22387756056E-01
2694.3147659     0.56162701228E-01
1114.7207262     0.12930471760
484.89738142     0.24866436023
219.37257348     0.34032483596
101.19281088     0.24471231018
4 s
1944.8672070     -0.17870084625E-02
597.82771137     -0.15076710798E-01
229.08477119     -0.65100356308E-01
99.092078494     -0.11385080748
1 s
44.339581302     1.0000000000
1 s
21.203943849     1.0000000000
1 s
10.201786163     1.0000000000
1 s
4.4427302508     1.0000000000
1 s
2.0989440334     1.0000000000
1 s
0.92749615823     1.0000000000
1 s
0.19427598202     1.0000000000
1 s
0.86093651743E-01 1.0000000000
1 s
0.37596933905E-01 1.0000000000
10 p
53319.723984     0.71333349713E-04
9116.7639532     0.38263746517E-03
2470.1312753     0.20571688189E-02
818.96904715     0.97397759130E-02
313.23484540     0.37306945119E-01
132.29878675     0.11340377557
59.560572535     0.25548368789
27.993913516     0.38247373262
13.512861301     0.30350259001
6.3926111329     0.84033365675E-01
```

Tab. B.3.: Fortsetzung von Tabelle B.2.

5 p	
88.586450371	-0.56548243574E-02
32.459556497	-0.23339034401E-01
6.4477352928	0.24363230988
2.9872034800	0.48672101475
1.3765131037	0.38839587693
1 p	
0.61308934299	1.0000000000
1 p	
0.25799971797	1.0000000000
1 p	
0.92863192359E-01	1.0000000000
1 p	
0.34059341410E-01	1.0000000000
6 d	
306.51782868	0.10946355816E-02
91.514725476	0.89514441756E-02
35.032333269	0.40499981203E-01
14.867221229	0.12196633822
6.6983098182	0.24556021108
3.0384567406	0.33169289532
1 d	
1.3440345324	1.0000000000
1 d	
0.57338543227	1.0000000000
1 d	
0.23270943828	1.0000000000
1 d	
0.83000000000E-01	1.0000000000
1 f	
8.0200000000	1.0000000000
1 f	
2.6140000000	1.0000000000
1 f	
0.83600000000	1.0000000000
1 g	
3.6170000000	1.0000000000
1 p	
6600.0000000	1.0000000000
1 p	
1075.0000000	1.0000000000
1 p	
225.00000000	1.0000000000
1 p	
60.000000000	1.0000000000
1 p	
7.0000000000	1.0000000000

Tab. B.4.: Zweikomponentige Phosphoreszenzenergie von Verbindung **1**. Die Berechnung erfolgte im Rahmen der TDA und der TDDFT. Für weitere Informationen siehe Tabelle 5.2. Die experimentellen Daten stammen aus Referenz [238]. Alle Energien sind in eV angegeben.

	B3LYP (TDA)	BP86 (TDA)	LSDA (TDA)	LSDA (TDDFT)	Exp.
Mittelwert des Triplets	2.1488 (2.2114)	1.7993 (1.8842)	1.7831 (1.8675)	1.7770 (1.8618)	2.4311
Aufspaltung von $T_{1,1}^{\text{SO}}$	-0.0090	-0.0137	-0.0125	-0.0110	-0.0040
Aufspaltung von $T_{1,2}^{\text{SO}}$	-0.0064	-0.0084	-0.0073	-0.0063	-0.0023
Aufspaltung von $T_{1,3}^{\text{SO}}$	0.0154	0.0221	0.0198	0.0173	0.0063

Tab. B.5.: Abstände von Ir zu den direkten Nachbaratomen von allen untersuchten Verbindungen. Es wurden die skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-T₁-, BP86/TZVP-T₁- und B3LYP/TZVP-S₀-Strukturen betrachtet. Für Verbindung **1** sind die entsprechenden Abstände der gemittelten C₃-symmetrischen Struktur in Klammern angegeben, siehe auch Abbildung 5.10. Alle Abstände sind in pm angegeben.

Molekül	Atom	B3LYP-Struk.	BP86-Struk.	B3LYP-S ₀ -Struk.
1	C	198.9 (203.2)	201.9	203.5
	C	203.3 (203.2)	201.9	203.5
	C	205.0 (203.2)	201.9	203.5
	N	214.5 (218.6)	216.0	218.0
	N	219.0 (218.6)	216.0	218.0
	N	220.8 (218.6)	216.0	218.0
2	C	201.1	202.8	204.5
	C	204.5	202.8	204.5
	C	205.8	202.8	204.5
	N	212.2	214.2	216.4
	N	216.9	214.2	216.4
	N	218.8	214.2	216.4
3	C	209.0	207.1	207.8
	C	209.0	207.3	207.8
	C	209.1	207.2	210.9
	C	206.0	208.3	210.9
	C	210.7	208.9	207.8
	C	211.8	211.6	210.9
4	C	205.6	204.7	205.5
	C	206.5	206.6	211.7
	C	207.0	206.5	206.5
	C	209.2	208.6	209.8
	C	209.9	208.8	208.9
	C	215.0	214.7	213.7

Tab. B.6.: Fortsetzung von Tabelle B.5.

Molekül	Atom	B3LYP-Struk.	BP86-Struk.	B3LYP-S ₀ -Struk.
5	C	205.4	205.0	210.3
	C	205.7	204.6	206.0
	C	207.4	206.6	207.2
	C	211.7	210.6	209.4
	C	212.3	211.7	212.3
	C	213.8	213.4	213.7
6	C	206.1	205.4	205.8
	C	207.2	206.3	207.2
	C	207.8	207.3	212.8
	C	210.0	208.3	210.6
	C	210.8	210.5	209.4
	C	215.8	215.4	214.1
7	C	205.0	205.3	210.5
	C	208.9	209.8	208.3
	C	209.2	209.9	207.0
	C	213.8	210.2	214.0
	C	215.3	215.4	214.7
	C	216.6	216.8	213.5
8	C	206.3	206.1	211.9
	C	207.4	207.4	207.2
	C	208.2	207.5	206.7
	C	213.5	214.4	210.1
	C	214.4	210.6	214.8
	C	215.3	216.2	215.4

Tab. B.7.: Skalarrelativistische Phosphoreszenzenenergien von allen untersuchten Iridiumverbindungen. Die Berechnung erfolgte im Rahmen der SF-Methode (SF-TDA) sowie der TDDFT unter Verwendung des LSDA-Funktional in Kombination mit dhf-TZVP-2c-Basissätzen und dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-T₁-Struktur. Für weitere Informationen siehe Tabellen 5.2 und 5.4. Der experimentelle Wert für Verbindung **1** stammt aus Referenz [238]. Alle Energien sind in eV angegeben.

Mol.	SF-TDA	TDDFT	SF-TDA (COSMO) COSMO-Struk.	TDDFT (COSMO) COSMO-Struk.	Exp.
1	2.2706	1.8618	2.2983	1.9004	2.4311
2	2.3293	2.0007	2.3226	1.9997	–
3	2.7403	2.3143	2.7629	2.3995	–
4	2.5282	2.3204	2.5226	2.2808	–
5	2.5238	2.3276	2.5077	2.2460	–
6	2.4483	2.2746	2.4395	2.2535	–
7	2.5741	2.0505	2.5432	1.9924	–
8	2.5557	2.1152	2.5477	2.0889	–

B. Tabellen und Abbildungen

Tab. B.8.: Mittlere Lebensdauern $\tau_{av,M}$ und arithmetisch gemittelte Lebensdauern $\tau_{av,arith\ 3}$ von allen untersuchten Iridiumverbindungen. Die Berechnung erfolgte im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT in Kombination mit dem LSDA-Funktional. Es wurden sowohl dhf-TZVP-2c-Basissätze in Kombination mit dem dhf-ECP eingesetzt als auch die X2C-Methode. Für weitere Informationen siehe Tabelle 5.2. Die skalarrelativistische BP86/TZVP-T₁-Struktur kam neben der B3LYP/TZVP-T₁-Struktur zum Einsatz. Es wurde die Geschwindigkeitsdarstellung der Lebensdauern verwendet. Die experimentellen Daten stammen aus den Referenzen [238] (1) und [29] (2–8). Alle Lebensdauern sind in μs angegeben.

Mol.	Methode	Struktur	$\tau_{av,arith\ 3}$	$\tau_{av,3}$	$\tau_{av,4}$	$\tau_{av,7}$	$\tau_{av,10}$	$\tau_{av,20}$	Exp.
1	ECP	B3LYP	4.9	9.2	8.3	8.3	8.3	8.3	2
	ECP	BP86	3.8	4.6	4.9	4.9	4.9	4.9	
	X2C	B3LYP	4.6	11.2	8.8	8.8	8.8	8.8	
2	ECP	B3LYP	4.5	7.3	7.0	7.0	7.0	7.0	2
	ECP	BP86	3.0	3.4	3.2	3.2	3.2	3.2	
	X2C	B3LYP	3.0	7.0	6.4	6.4	6.4	6.4	
3	ECP	B3LYP	8.1	10.5	8.0	8.2	8.0	8.0	5
	ECP	BP86	18.6	20.7	9.1	9.1	9.1	9.1	
	X2C	B3LYP	5.1	7.9	5.8	5.9	5.8	5.8	
4	ECP	B3LYP	16.4	17.5	17.4	17.4	17.4	17.4	9
	ECP	BP86	12.5	13.4	13.2	13.2	13.2	13.2	
	X2C	B3LYP	8.5	9.7	9.7	9.6	9.6	9.6	
5	ECP	B3LYP	12.1	13.5	13.3	13.3	13.3	13.3	10
	ECP	BP86	9.4	10.2	9.8	9.8	9.8	9.8	
	X2C	B3LYP	6.5	8.0	7.9	7.9	7.9	7.9	
6	ECP	B3LYP	37.0	37.9	37.9	36.6	36.4	36.4	26
	ECP	BP86	29.8	30.4	29.9	26.4	26.2	26.2	
	X2C	B3LYP	19.6	20.6	20.5	19.8	19.7	19.7	
7	ECP	B3LYP	48.8	53.4	44.9	44.9	44.8	44.8	38
	ECP	BP86	43.2	46.6	55.6	24.1	17.2	17.2	
	X2C	B3LYP	42.0	47.6	38.9	38.9	38.9	38.9	
8	ECP	B3LYP	164.5	176.6	174.4	172.4	159.8	158.9	118
	ECP	BP86	87.2	89.7	104.8	117.3	53.9	53.5	
	X2C	B3LYP	89.4	101.4	98.9	97.5	89.4	88.9	

Tab. B.9.: Mittlere Lebensdauern $\tau_{av,10}$ von allen untersuchten Iridiumverbindungen. Sofern nicht anderweitig angemerkt, erfolgte die Berechnung im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT in Kombination mit dhf-TZVP-2c-Basisätzen sowie dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-T₁-Struktur. Außerdem wurde die Geschwindigkeitsdarstellung der Lebensdauern verwendet. Für weitere Informationen siehe Tabellen 5.2 und 5.4. Die experimentellen Daten stammen aus den Referenzen [238] (1) und [29] (2–8). Alle Lebensdauern sind in μ s angegeben.

Molekül	LSDA	LSDA	LSDA	BP86	LSDA	LSDA	LSDA	LSDA	Exp.
Läng.									
COSMO									
X2C									
COSMO-Struk.									
BP86-Struk. BP86/COSMO-Struk.									
1	8.3	9.2	5.8	10.7	8.8	4.9	3.0	2	
2	7.0	7.5	4.9	8.8	6.4	3.2	3.9	2	
3	8.0	7.9	4.4	9.4	5.8	9.1	5.7	5	
4	17.4	17.7	16.7	27.8	9.6	13.2	15.7	9	
5	13.3	14.1	9.1	24.9	7.9	9.8	6.9	10	
6	36.4	37.1	23.5	50.0	19.7	26.2	20.8	26	
7	44.8	43.9	34.9	71.5	38.9	17.2	12.9	38	
8	159.8	155.0	115.2	264.8	89.4	53.9	89.1	118	

Tab. B.10.: Skalarrelativistische (1c) und zweikomponentige (2c) Anregungsenergien ω_n sowie zugehörige Lebensdauern τ_n von allen untersuchten Iridiumverbindungen. Sofern nicht anderweitig angemerkt, erfolgte die Berechnung aller Werte im Rahmen der TDDFT unter Verwendung des LSDA-Funktionals in Kombination mit dhf-TZVP-2c-Basisätzen sowie dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-T₁-Struktur. Für weitere Informationen siehe Tabelle 5.4. Es wurde die Geschwindigkeitsdarstellung der Lebensdauern verwendet. Alle Energien sind in eV angegeben, alle Lebensdauern in μs .

Molekül	ω_n	ω_n 1c COSMO-Struk.	ω_n 1c BP86-Struk.	ω_n 2c	ω_n 2c (COSMO) COSMO-Struk.	ω_n 2c BP86-Struk.	τ_n 2c	τ_n 2c (COSMO) COSMO-Struk.	τ_n 2c BP86-Struk.	
1	1.8618 (T ₁)	1.9004 (T ₁)	1.8636 (T ₁)	1.7660	1.8010	1.7726	5727.3	4433.8	1743932.8	
	1.8618 (T ₁)	1.9004 (T ₁)	1.8636 (T ₁)	1.7707	1.8054	1.7862	15.7	13.2	2.5	
	1.8618 (T ₁)	1.9004 (T ₁)	1.8636 (T ₁)	1.7943	1.8270	1.7863	1.8	1.3	2.5	
	1.9626 (S ₁)	2.0050 (S ₁)	1.9155 (S ₁)	1.8334	1.8710	1.8089	2.1	1.3	8.5	
	2.0629 (T ₂)	2.1416 (T ₂)	2.0030 (T ₂)	1.9576	2.0336	1.9027	1453.2	956.8	46.7	
	2.0629 (T ₂)	2.1416 (T ₂)	2.0030 (T ₂)	1.9640	2.0400	1.9031	116.4	109.5	44.5	
	2.0629 (T ₂)	2.1416 (T ₂)	2.0030 (T ₂)	1.9804	2.0554	1.9128	3.3	1.4	2.7	
	2.1174 (T ₃)	2.1845 (T ₃)	2.0034 (T ₃)	2.0058	2.0746	1.9129	3.0	3.3	2.7	
	2.1174 (T ₃)	2.1845 (T ₃)	2.0034 (T ₃)	2.0171	2.0880	1.9222	495.8	155.2	134.3	
	2.1174 (T ₃)	2.1845 (T ₃)	2.0034 (T ₃)	2.0219	2.0947	1.9589	3.7	2.6	24.5	
	2	2.0007 (T ₁)	1.9997 (T ₁)	2.0971 (T ₁)	1.9182	1.9190	2.0074	7867.8	6748.3	754237.0
		2.0007 (T ₁)	1.9997 (T ₁)	2.0971 (T ₁)	1.9216	1.9222	2.0164	24.2	16.4	2.1
		2.0007 (T ₁)	1.9997 (T ₁)	2.0971 (T ₁)	1.9387	1.9378	2.0171	1.6	1.2	1.9
		2.1544 (S ₁)	2.1531 (S ₁)	2.1716 (S ₁)	2.0224	2.0241	2.0589	0.9	0.6	1.4
2.3161 (T ₂)		2.3561 (T ₂)	2.2742 (T ₂)	2.2227	2.2729	2.1824	6374.5	690.9	336.9	
2.3161 (T ₂)		2.3561 (T ₂)	2.2742 (T ₂)	2.2258	2.2791	2.1863	192.4	13.4	62.6	
2.3161 (T ₂)		2.3561 (T ₂)	2.2742 (T ₂)	2.2277	2.2854	2.1884	15.8	1.4	7.1	
2.3363 (S ₂)		2.3810 (T ₃)	2.2784 (T ₃)	2.2379	2.3106	2.1890	4.7	2.3	6.1	
2.3464 (T ₃)		2.3810 (T ₃)	2.2784 (T ₃)	2.2520	2.3393	2.1926	20186.0	431.2	11.8	
2.3464 (T ₃)		2.3810 (T ₃)	2.2784 (T ₃)	2.2527	2.3449	2.2026	38.8	5.1	24.6	

Tab. B.11.: Fortsetzung von Tabelle B.10.

Molekül	ω_n 1c	ω_n 1c (COSMO) COSMO-Struk.	ω_n 1c BP86-Struk.	ω_n 2c	ω_n 2c (COSMO) COSMO-Struk.	ω_n 2c BP86-Struk.	τ_n 2c	τ_n 2c (COSMO) COSMO-Struk.	τ_n 2c BP86-Struk.	
3	2.3143 (T ₁)	2.3995 (T ₁)	2.3403 (T ₁)	2.2668	2.3509	2.2904	813.5	457.7	854.1	
	2.3143 (T ₁)	2.3995 (T ₁)	2.3403 (T ₁)	2.2690	2.3534	2.2925	106.9	93.1	30.7	
	2.3143 (T ₁)	2.3995 (T ₁)	2.3403 (T ₁)	2.2777	2.3630	2.2971	2.8	1.3	7.8	
	2.4082 (S ₁)	2.5199 (S ₁)	2.4191 (S ₁)	2.3468	2.4476	2.3598	0.5	0.4		
	2.4190 (T ₂)	2.5723 (T ₂)	2.4802 (T ₂)	2.3711	2.5228	2.4312	7327.0	4062.6	3586.9	
	2.4190 (T ₂)	2.5723 (T ₂)	2.4802 (T ₂)	2.3715	2.5234	2.4320	66.9	16.7	36.8	
	2.4190 (T ₂)	2.5723 (T ₂)	2.4802 (T ₂)	2.3718	2.5235	2.4323	70.4	52.1	61.9	
	2.4394 (S ₂)	2.5877 (S ₂)	2.4920 (S ₂)	2.3855	2.5352	2.4414	1.5	3.4		
	2.5199 (T ₃)	2.6527 (T ₃)	2.5740 (T ₃)	2.4714	2.5999	2.5249	4685.2	192.0	3117.5	
	2.5199 (T ₃)	2.6527 (T ₃)	2.5740 (T ₃)	2.4720	2.6004	2.5256	30.7	99.7	198.5	
	4	2.3204 (T ₁)	2.2808 (T ₁)	2.3309 (T ₁)	2.2918	2.2487	2.3029	2352.3	2080.9	1318.6
		2.3204 (T ₁)	2.2808 (T ₁)	2.3309 (T ₁)	2.2924	2.2493	2.3035	150.1	186.8	105.3
		2.3204 (T ₁)	2.2808 (T ₁)	2.3309 (T ₁)	2.2946	2.2513	2.3059	5.7	5.4	4.4
		2.5541 (S ₁)	2.5349 (S ₁)	2.5155 (S ₁)	2.4993	2.4716	2.4688	0.4	0.2	0.5
		2.5687 (T ₂)	2.5703 (T ₂)	2.5279 (T ₂)	2.5280	2.5261	2.4906	786.3	787.2	274.9
2.5687 (T ₂)		2.5703 (T ₂)	2.5279 (T ₂)	2.5321	2.5291	2.4950	23.2	7.1	20.5	
2.5687 (T ₂)		2.5703 (T ₂)	2.5279 (T ₂)	2.5365	2.5325	2.4992	1.0	1.3	0.9	
2.6363 (S ₂)		2.6221 (S ₂)	2.6132 (S ₂)	2.5847	2.5702	2.5633	0.7	1.2	0.7	
2.7324 (T ₃)		2.6666 (T ₃)	2.6919 (T ₃)	2.6947	2.6252	2.6586	44.7	38.5	21.5	
2.7324 (T ₃)		2.6666 (T ₃)	2.6919 (T ₃)	2.6949	2.6261	2.6587	79.0	7.9	81.5	
5		2.3276 (T ₁)	2.2460 (T ₁)	2.3395 (T ₁)	2.2920	2.2003	2.3015	5990.9	6077.0	5079.0
		2.3276 (T ₁)	2.2460 (T ₁)	2.3395 (T ₁)	2.2928	2.2012	2.3027	35.9	31.4	13.2
		2.3276 (T ₁)	2.2460 (T ₁)	2.3395 (T ₁)	2.2974	2.2064	2.3066	4.5	2.9	4.1
		2.5249 (S ₁)	2.4529 (S ₁)	2.4809 (S ₁)	2.4588	2.3679	2.4202	0.6	0.4	0.9
		2.5356 (T ₂)	2.4725 (T ₂)	2.5166 (T ₂)	2.4863	2.4148	2.4702	771.7	2163.9	345.5
	2.5356 (T ₂)	2.4725 (T ₂)	2.5166 (T ₂)	2.4892	2.4169	2.4705	40.1	56.4	30.7	
	2.5356 (T ₂)	2.4725 (T ₂)	2.5166 (T ₂)	2.4901	2.4189	2.4731	2.7	2.0	3.3	
	2.5663 (T ₃)	2.5110 (T ₃)	2.5309 (T ₃)	2.5143	2.4487	2.4822	277.8	239.4	28.0	
	2.5663 (T ₃)	2.5110 (T ₃)	2.5309 (T ₃)	2.5203	2.4540	2.4886	15.2	11.2	17.0	
	2.5663 (T ₃)	2.5110 (T ₃)	2.5309 (T ₃)	2.5227	2.4591	2.4927	4.9	2.3	8.1	

Tab. B.12.: Fortsetzung von Tabelle B.11.

Molekül	ω_n 1c	ω_n 1c (COSMO) COSMO-Struk.	ω_n 1c BP86-Struk.	ω_n 2c	ω_n 2c (COSMO) COSMO-Struk.	ω_n 2c BP86-Struk.	τ_n 2c	τ_n 2c (COSMO) COSMO-Struk.	τ_n 2c BP86-Struk.	
6	2.2746 (T ₁)	2.2535 (T ₁)	2.2730 (T ₁)	2.2476	2.2224	2.2465	1228.3	1424.3	707.8	
	2.2746 (T ₁)	2.2535 (T ₁)	2.2730 (T ₁)	2.2481	2.2230	2.2470	138.2	169.4	49.0	
	2.2746 (T ₁)	2.2535 (T ₁)	2.2730 (T ₁)	2.2490	2.2239	2.2477	13.7	8.5	12.7	
	2.4821 (T ₂)	2.4860 (T ₂)	2.4359 (T ₂)	2.4422	2.4385	2.3998	3.9	0.1	1.5	
	2.4821 (T ₂)	2.4860 (T ₂)	2.4359 (T ₂)	2.4435	2.4416	2.4013	3.9	0.8	3.7	
	2.4821 (T ₂)	2.4860 (T ₂)	2.4359 (T ₂)	2.4478	2.4443	2.4047	1.9	0.2	1.4	
	2.4965 (S ₁)	2.4948 (S ₁)	2.4461 (S ₁)	2.4574	2.4490	2.4123	0.1	0.1	0.1	
	2.5930 (S ₂)	2.5511 (S ₂)	2.5611 (S ₂)	2.5334	2.4897	2.5100	0.0	0.1	0.0	
	2.6062 (T ₃)	2.5550 (T ₃)	2.5694 (T ₃)	2.5725	2.5162	2.5403	32.2	14.4	32.8	
	2.6062 (T ₃)	2.5550 (T ₃)	2.5694 (T ₃)	2.5730	2.5167	2.5408	5.6	4.2	3.6	
	7	2.0505(T ₁)	1.9924 (T ₁)	1.9374(T ₁)	2.0024	1.9508	1.9036	12260.1	9945.2	3479.4
		2.0505(T ₁)	1.9924 (T ₁)	1.9374(T ₁)	2.0026	1.9509	1.9038	2710.7	1539.1	802.8
		2.0505(T ₁)	1.9924 (T ₁)	1.9374(T ₁)	2.0059	1.9535	1.9067	16.4	14.5	14.7
		2.2023(S ₁)	2.1331 (S ₁)	1.9529(T ₂)	2.1309	2.0753	1.9182	0.6	0.4	2322.4
2.2741(T ₂)		2.2250 (T ₂)	1.9529(T ₂)	2.2174	2.1774	1.9187	70061.8	11260.3	157.6	
2.2741(T ₂)		2.2250 (T ₂)	1.9529(T ₂)	2.2186	2.1778	1.9212	38.1	161.2	22.6	
2.2741(T ₂)		2.2250 (T ₂)	1.9868(S ₁)	2.2220	2.1815	1.9501	6.9	6.5	1.5	
2.2976(S ₂)		2.2492 (S ₂)	1.9937(S ₂)	2.2377	2.1995	1.9561	1.9	1.6	1.5	
2.3115(T ₃)		2.2845 (T ₃)	2.0882(T ₃)	2.2538	2.2358	2.0523	5859.8	8792.0	4106.3	
2.3115(T ₃)		2.2845 (T ₃)	2.0882(T ₃)	2.2565	2.2365	2.0527	9.1	92.5	606.1	
8		2.1152 (T ₁)	2.0889 (T ₁)	2.0085 (T ₁)	2.0751	2.0495	1.9741	30422.5	21405.5	23753.6
		2.1152 (T ₁)	2.0889 (T ₁)	2.0085 (T ₁)	2.0752	2.0496	1.9752	1784.7	1522.4	88.3
		2.1152 (T ₁)	2.0889 (T ₁)	2.0085 (T ₁)	2.0780	2.0521	1.9762	56.7	43.8	43.4
		2.2738 (T ₂)	2.2875 (S ₁)	2.0165 (S ₁)	2.2203	2.2232	1.9815	15.4	0.3	296.7
	2.2738 (T ₂)	2.2905 (T ₂)	2.0243 (T ₂)	2.2208	2.2400	1.9912	1012.0	6428.5	27190.2	
	2.2738 (T ₂)	2.2905 (T ₂)	2.0243 (T ₂)	2.2244	2.2428	1.9915	13.2	11.7	275.4	
	2.2769 (S ₁)	2.2905 (T ₂)	2.0243 (T ₂)	2.2261	2.2437	1.9931	179.2	5.9	65.9	
	2.3219 (T ₃)	2.3048 (S ₂)	2.0856 (S ₂)	2.2655	2.2488	2.0493	0.5	1.3	1.0	
	2.3219 (T ₃)	2.3134 (T ₃)	2.1136 (T ₃)	2.2717	2.2655	2.0815	766.4	40588.7	40828.6	
	2.3219 (T ₃)	2.3134 (T ₃)	2.1136 (T ₃)	2.2720	2.2658	2.0816	76.7	683.9	2361.6	

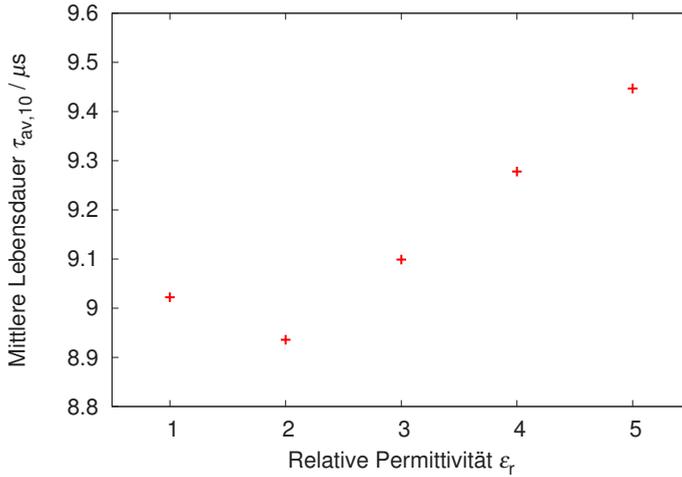
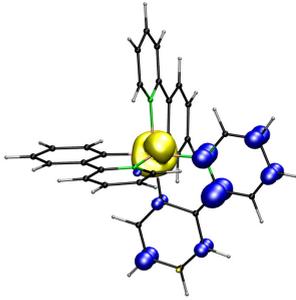
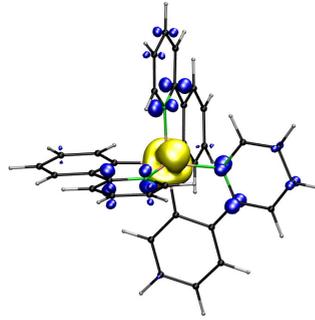


Abb. B.1.: Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer $\tau_{av,10}$ von der relativen Permittivität ϵ_r von Verbindung **5**. Die Berechnung erfolgte im Rahmen der zweikomponentigen TDDFT unter Verwendung des LSDA-Funktional in Kombination mit dhf-TZVP-2c-Basissätzen sowie dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP-T₁-Struktur. Es wurde die Geschwindigkeitsdarstellung der Lebensdauern verwendet. Zur Simulation der PMMA-Umgebung bei festem Brechungsindex ($n = 1.5$) und variablem ϵ_r wurde COSMO – auch bei der entsprechenden Strukturoptimierung – verwendet. Alle Lebensdauern sind in μs angegeben.

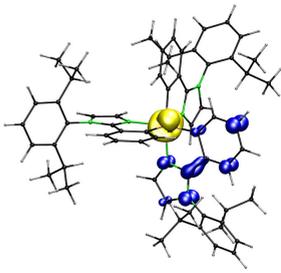
B. Tabellen und Abbildungen



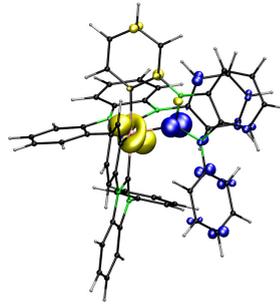
1



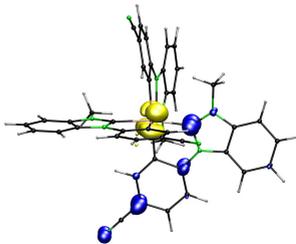
1 (BP86-Struk.)



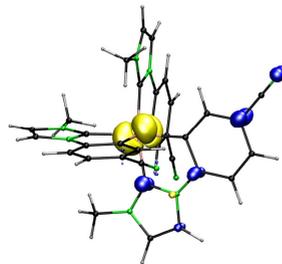
2



3



4



5

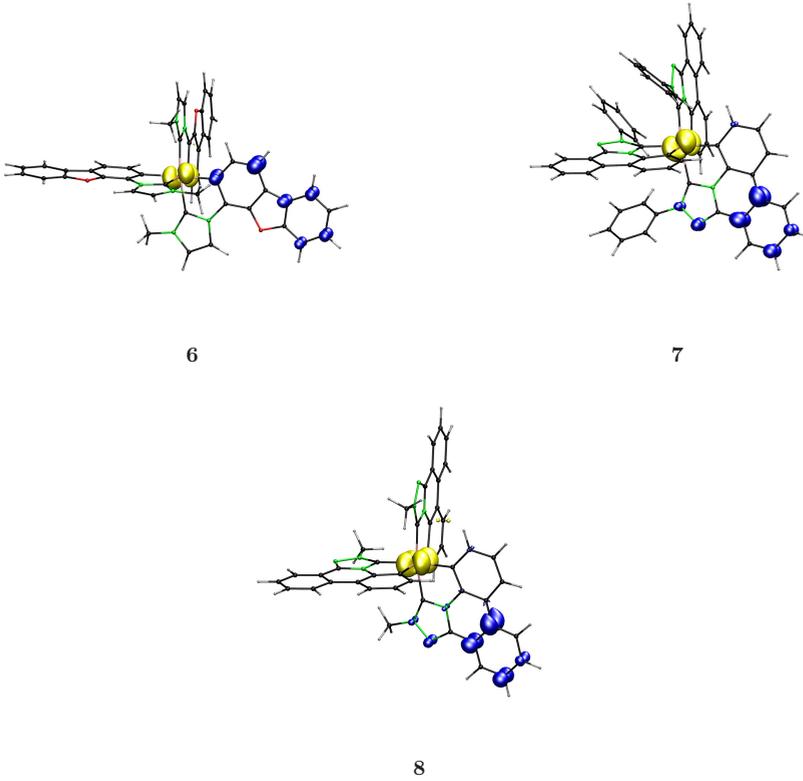
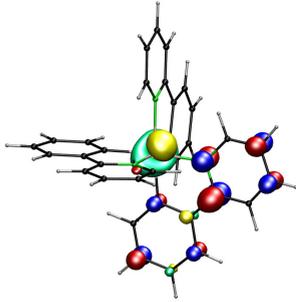
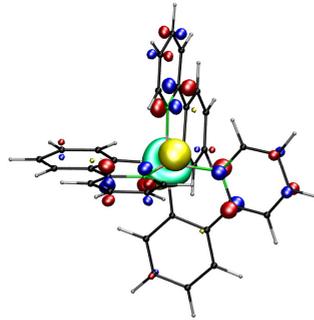


Abb. B.2.: Zweikomponentige Differenzdichten unter Einbezug der Triplettsubniveaus $T_{1,m}^{\text{SO}}$ von allen untersuchten Iridiumverbindungen. Sofern nicht anderweitig angemerkt, erfolgte die Berechnung in Kombination mit dem LSDA-Funktional und dhf-TZVP-2c-Basissätzen sowie dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP- T_1 -Struktur. Für weitere Informationen siehe Abbildung 5.12.

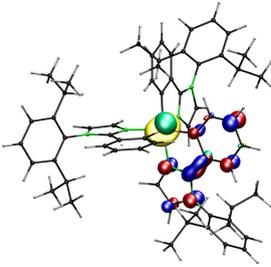
B. Tabellen und Abbildungen



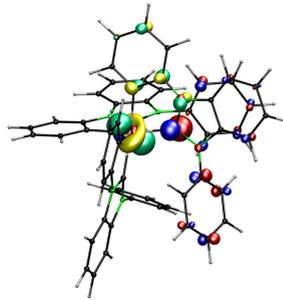
1



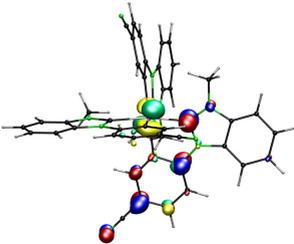
1 (BP86-Struk.)



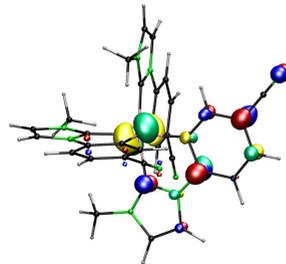
2



3



4



5

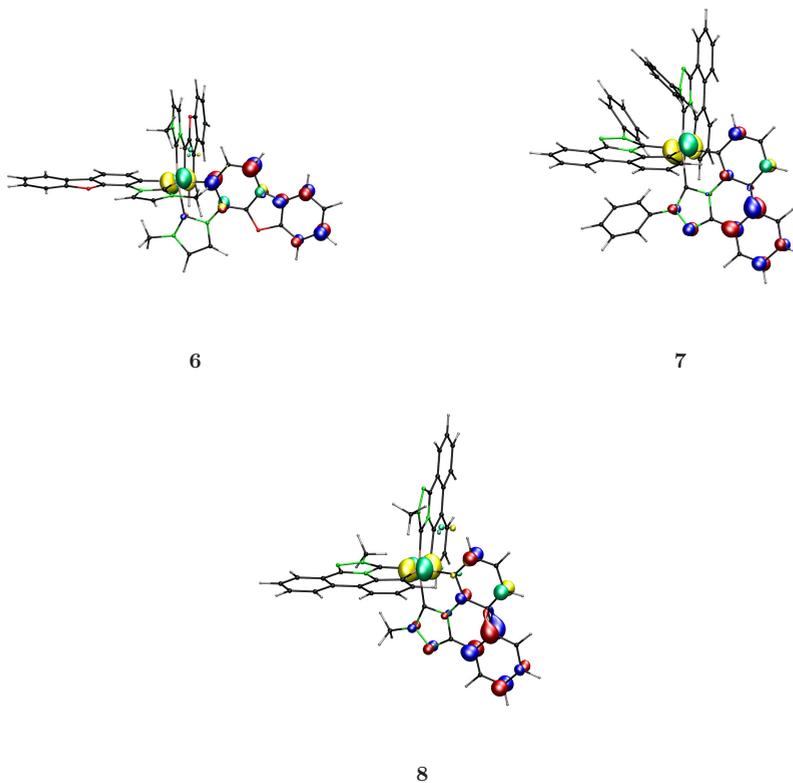


Abb. B.3.: Skalarrelativistische Grenzorbitale von allen untersuchten Iridiumverbindungen. Sofern nicht anderweitig angemerkt, erfolgte die Berechnung der Dichten im Rahmen der DFT in Kombination mit dem LSDA-Funktional und dhf-TZVP-2c-Basissätzen sowie dem dhf-ECP auf Grundlage der skalarrelativistischen B3LYP/TZVP- T_1 -Struktur. Für weitere Informationen siehe Abbildung 5.12.

C. Abdruckgenehmigungen

Diese Arbeit enthält zum Teil Material, das bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht wurde. Die Abdruckgenehmigungen für diese Inhalte (Text, Gleichungen, Tabellen, Abbildungen) wurden vom jeweiligen Rechteinhaber eingeholt. Im Detail:

- Abschnitte 2.2, 3.2, 4.1 und 5.1: Reprinted (adapted) with permission from *Implementation of two-component time-dependent density functional theory in TURBOMOLE*, M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5341–5348 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.
- Abschnitte 2.2, 2.3, 3.3, 4.2, 5.1, A und B: Reprinted (adapted) with permission from *Correlation energies from the two-component random phase approximation*, M. Kühn, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 623–633 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.
- Abschnitt 5.1: Reprinted (adapted) with permission from *Superatomic orbitals under spin-orbit coupling*, D. Jiang, M. Kühn, Q. Tang, F. Weigend, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3286–3289 (2014). Copyright 2014 American Chemical Society.
- Abschnitte 2.2, 3.2, 4.1, 5.2 und B: Reprinted with permission from *Phosphorescence lifetimes of organic light-emitting diodes from two-component time-dependent density functional theory*, M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **141**, 224302 (2014). Copyright 2014, AIP Publishing LLC.
- Abschnitte 2.2, 3.2, 4.1 und 5.2: Reprinted with permission from *Two-component hybrid time-dependent density functional theory within the Tamm-Dancoff approximation*, M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **142**, 034116 (2015). Copyright 2015, AIP Publishing LLC.
- Abschnitte 2.4, 3.4, 4.3 und B: Reprinted (adapted) with permission from *One-electron energies from the two-component GW method*, M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 969–979 (2015). Copyright 2015 American Chemical Society.

D. Abkürzungsverzeichnis

1c	Skalarrelativistisch
2c	Zweikomponentig
4c	Vierkomponentig
AO	Atomorbital
CIS	Konfigurationswechselwirkung der Einfachanregungen
CL	Summe der zum LUMO beitragenden Bruttopopulationen an direkt mit Iridium benachbarten Atomen
COSMO	Conductor-Like Screening Model
CT	Ladungstransfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECP	Effektives Rumpfpotential
GGA	Verallgemeinerte Gradientennäherung
GW	Green-Funktion mit dynamisch abgeschirmter Wechselwirkung
HF	Hartree-Fock
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
KS	Kohn-Sham
LDA	Lokale Dichtenäherung
LUMO	Tiefstes unbesetztes Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
NUE	Anzahl der ungepaarten Elektronen an Iridium
OLED	Organische Leuchtdiode
QED	Quantenelektrodynamik
rCCD	Ring Coupled Cluster der Zweifachanregungen
RI	Resolution of the Identity
RPA	Random-Phase-Näherung
SCF	Self-Consistent Field
SF	Spin Flip
TDA	Tamm-Dancoff-Näherung
TDDFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

D. Abkürzungsverzeichnis

TDH	Zeitabhängige Hartree
TDHB	Zeitabhängige Hartree-Breit
TDHF	Zeitabhängige Hartree-Fock
X2C	Exakte zweikomponentige Entkopplung
XC	Austausch-Korrelation
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ZORA	Reguläre Näherung nullter Ordnung

Literaturverzeichnis

- [1] M. E. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, Hrsg. D. P. Chong, World Scientific, Singapore, 1995.
- [2] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454 (1996).
- [3] Lokale Version von TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH since 2007.
- [4] F. Furche, D. Rappoport, in *Computational Photochemistry*, Hrsg. M. Olivucci, Bd. 16 von *Theoretical and Computational Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [5] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* **82**, 625 (1951).
- [6] D. Pines, D. Bohm, *Phys. Rev.* **85**, 338 (1952).
- [7] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* **92**, 609 (1953).
- [8] H. Eshuis, J. E. Bates, F. Furche, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1084 (2012).
- [9] L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- [10] L. Hedin, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R489 (1999).
- [11] M. J. van Setten, F. Weigend, F. Evers, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 232 (2013).
- [12] A. Einstein, *Ann. Phys.* **17**, 891 (1905).
- [13] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. A* **117**, 610 (1928).
- [14] M. Krauss, W. J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 357 (1984).
- [15] W. Liu, *Mol. Phys.* **108**, 1679 (2010).

- [16] T. Saue, *ChemPhysChem* **12**, 3077 (2011).
- [17] D. Peng, M. Reiher, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1081 (2012).
- [18] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4412 (2004).
- [19] L. J. Norrby, *J. Chem. Educ.* **68**, 110 (1991).
- [20] M. K. Armbruster, F. Weigend, C. van Wüllen, W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1748 (2008).
- [21] A. Baldes, F. Weigend, *Mol. Phys.* **111**, 2617 (2013).
- [22] F. A. Bischoff, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **132**, 094108 (2010).
- [23] D. Peng, N. Middendorf, F. Weigend, M. Reiher, *J. Chem. Phys.* **138**, 184105 (2013).
- [24] N. Middendorf, *Entwicklung und Anwendung quantenchemischer Methoden mit relativistischen, entkoppelten Operatoren*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014.
- [25] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **395**, 151 (1998).
- [26] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999).
- [27] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **250**, 2093 (2006).
- [28] H. Yersin, in *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [29] Persönliche Mitteilung: C. Lennartz und G. Wagenblast, BASF SE (2013).
- [30] F. Wang, T. Ziegler, E. van Lenthe, S. van Gisbergen, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **122**, 204103 (2005).
- [31] D. Peng, W. Zou, W. Liu, *J. Chem. Phys.* **123**, 144101 (2005).
- [32] L.-L. Shi, Y. Liao, L. Zhao, Z.-M. Su, Y.-H. Kan, G.-C. Yang, S.-Y. Yang, *J. Organomet. Chem.* **692**, 5368 (2007).

- [33] L.-L. Shi, Y. Geng, H.-Z. Gao, Z.-M. Su, Z.-J. Wu, *Dalton Trans.* **39**, 7733 (2010).
- [34] A. R. G. Smith, M. J. Riley, S.-C. Lo, P. L. Burn, I. R. Gentle, B. J. Powell, *Phys. Rev. B* **83**, 041105 (2011).
- [35] E. Baranoff, B. F. E. Curchod, J. Frey, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **51**, 215 (2012).
- [36] E. Baranoff, B. F. E. Curchod, F. Monti, F. Steimer, G. Accorsi, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, R. Scopelliti, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **51**, 799 (2012).
- [37] A. R. G. Smith, M. J. Riley, P. L. Burn, I. R. Gentle, S.-C. Lo, B. J. Powell, *Inorg. Chem.* **51**, 2821 (2012).
- [38] R. Heydová, E. Gindensperger, R. Romano, J. Sýkora, A. Vlček, Jr., S. Zálíš, C. Daniel, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11319 (2012).
- [39] K. Mori, T. P. M. Goumans, E. van Lenthe, F. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14523 (2014).
- [40] F. Wang, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **123**, 154102 (2005).
- [41] I. Tunell, Z. Rinkevicius, O. Vahtras, P. Salek, T. Helgaker, H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **119**, 11024 (2003).
- [42] M. S. Devadas, S. Bairu, H. F. Qian, E. Sinn, R. C. Jin, G. Ramakrishna, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2752 (2011).
- [43] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5883 (2008).
- [44] L. L. Foldy, S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **78**, 29 (1949).
- [45] H. A. Kramers, *Proc. Amsterdam Acad.* **33**, 959 (1930).
- [46] G. Breit, *Phys. Rev.* **34**, 553 (1929).
- [47] W. Buchmüller, *Phys. Rev. A* **18**, 1784 (1978).
- [48] I. P. Grant, H. M. Quinley, *Adv. At. Mol. Phys.* **23**, 37 (1988).

Literaturverzeichnis

- [49] M. H. Mittleman, *Phys. Rev. A* **24**, 1167 (1981).
- [50] J. Sucher, *Int. J. Quantum Chem.* **25**, 3 (1984).
- [51] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [52] A. Rosa, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, E. van Lenthe, J. A. Groeneveld, J. G. Snijders, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10356 (1999).
- [53] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **99**, 4597 (1993).
- [54] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **101**, 9783 (1994).
- [55] E. van Lenthe, , A. W. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **110**, 8943 (1999).
- [56] F. Weigend, A. Baldes, *J. Chem. Phys.* **133**, 174102 (2010).
- [57] I. S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **122**, 104103 (2005).
- [58] I. S. Lim, H. Stoll, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **124**, 034107 (2006).
- [59] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **126**, 124101 (2007).
- [60] D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **130**, 164108 (2009).
- [61] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, *Chem. Phys.* **311**, 227 (2005).
- [62] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **113**, 2563 (2000).
- [63] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).
- [64] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, in *Quantum Mechanics, Vol. 2, 2nd Edition*, Wiley, Chichester, 2006.
- [65] F. Furche, *J. Chem. Phys.* **114**, 5982 (2001).
- [66] R. Send, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **132**, 044107 (2010).

- [67] R. Send, *Strahlungsloser Zerfall durch innere Konversion – Methodenentwicklung und Anwendungen mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2010.
- [68] M. Kühn, *Nicht-spinerhaltende elektronische Anregungen in der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2011.
- [69] M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross (Hrsg.), *Time-Dependent Density Functional Theory*, Lecture notes in physics, Springer, Heidelberg, 2006.
- [70] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [71] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [72] A. K. Rajagopal, *Phys. Rev. A* **50**, 3759 (1994).
- [73] R. Bauernschmitt, *Statische und dynamische Aspekte des Kohn-Sham-Formalismus: Stabilität, statischer Response, Anregungsenergien*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1997.
- [74] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2850 (1985).
- [75] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [76] A. D. McLachlan, M. A. Ball, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 844 (1964).
- [77] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [78] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
- [79] R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960).
- [80] M. K. Armbruster, *Entwicklung und Implementierung zweikomponentiger Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
- [81] A. Szabo, N. S. Ostlund, in *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York, 1989.
- [82] C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **23**, 779 (2002).
- [83] F. Wang, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 2545 (2006).

Literaturverzeichnis

- [84] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **21**, 255 (1990).
- [85] M. Mayer, O. D. Häberlen, N. Rösch, *Phys. Rev. A* **54**, 4775 (1996).
- [86] W. Liu, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **110**, 3730 (1999).
- [87] W. Liu, C. van Wüllen, Y.-K. Han, Y.-J. Choi, Y.-S. Lee, *Adv. Quantum Chem.* **39**, 325 (2001).
- [88] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [89] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [90] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [91] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [92] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [93] F. Wang, W. Liu, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **50**, 597 (2003).
- [94] F. Wang, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **121**, 12191 (2004).
- [95] H. Sekino, R. J. Bartlett, *Int. J. Quant. Chem.* **43**, 119 (1992).
- [96] Y. Shao, M. Head-Gordon, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **118**, 4807 (2003).
- [97] M. Kühn, F. Weigend, *ChemPhysChem* **12**, 3331 (2011).
- [98] M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5341 (2013).
- [99] M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **142**, 034116 (2015).
- [100] F. Furche, *Dichtefunktionalmethoden für elektronisch angeregte Moleküle – Theorie, Implementierung, Anwendung*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [101] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 291 (1999).
- [102] M. Kühn, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 623 (2014).
- [103] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **17**, 87 (1975).
- [104] F. Furche, *J. Chem. Phys.* **129**, 114105 (2008).

- [105] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96**, 135 (1992).
- [106] J. Oddershede, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **66**, 1541 (1977).
- [107] T. D. Bouman, A. E. Hansen, *J. Chem. Phys.* **66**, 3460 (1977).
- [108] M. Grüning, A. Marini, X. Gonze, *Nano. Lett.* **9**, 2820 (2009).
- [109] M. E. Casida, M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 287 (2012).
- [110] A. L. Fetter, J. D. Walecka, in *Quantum theory of many-particle systems*, International series in pure and applied physics, Mac-Graw-Hill, New York, 1971.
- [111] S. Haneder, E. Da Como, J. Feldmann, J. M. Lupton, C. Lennartz, P. Erk, E. Fuchs, O. Molt, I. Münster, C. Schildknecht, G. Wagenblast, *Adv. Mater.* **20**, 3325 (2008).
- [112] X.-X. Yang, I. Isaac, S. Lebedkin, M. Kühn, F. Weigend, D. Fenske, O. Fuhr, A. Eichhöfer, *Chem. Commun.* **50**, 11043 (2014).
- [113] M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **141**, 224302 (2014).
- [114] G. Jansen, R.-F. Liu, J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **133**, 154106 (2010).
- [115] J. G. Ángyán, R.-F. Liu, J. Toulouse, G. Jansen, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3116 (2011).
- [116] A. Heßelmann, A. Görling, *Mol. Phys.* **109**, 2473 (2011).
- [117] X. Ren, P. Pinke, C. Joas, M. Scheffler, *J. Mater. Sci.* **47**, 7447 (2012).
- [118] J. Rekkedal, S. Coriani, M. F. Iozzi, A. M. Teale, T. Helgaker, T. B. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **139**, 081101 (2013).
- [119] F. Furche, *Phys. Rev. B* **64**, 195120 (2001).
- [120] H. Eshuis, J. Yarkony, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **132**, 234114 (2010).
- [121] J. F. Dobson, in *Time-Dependent Density Functional Theory*, Hrsg. M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross, Bd. 706 von *Lecture notes in physics*, Springer, Heidelberg, 2006.

- [122] J. Harl, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **77**, 045136 (2008).
- [123] J. Harl, G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 056401 (2009).
- [124] G. E. Scuseria, T. M. Henderson, D. C. Sorensen, *J. Chem. Phys.* **129**, 231101 (2008).
- [125] A. Grüneis, M. Marsman, J. Harl, L. Schimka, G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **131**, 154115 (2009).
- [126] J. Paier, B. G. Janesko, T. M. Henderson, G. E. Scuseria, A. Grüneis, G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **132**, 094103 (2010).
- [127] J. E. Bates, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **139**, 171103 (2013).
- [128] K. Krause, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **139**, 191102 (2013).
- [129] D. C. Langreth, J. P. Perdew, *Solid State Commun.* **17**, 1425 (1975).
- [130] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [131] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **76**, 6062 (1979).
- [132] H. B. Callen, T. A. Welton, *Phys. Rev.* **83**, 34 (1951).
- [133] D. C. Langreth, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- [134] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [135] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- [136] D. Chong, O. Gritsenko, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **116**, 1760 (2002).
- [137] O. Gritsenko, E. J. Baerends, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **87**, 1383 (2009).
- [138] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- [139] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
- [140] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. B* **56**, 16021 (1997).
- [141] M. Hellgren, U. von Barth, *Phys. Rev. B* **76**, 075107 (2007).

- [142] J. Toulouse, W. Zhu, J. G. Ángyán, A. Savin, *Phys. Rev. A* **82**, 032502 (2010).
- [143] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
- [144] F. Bechstedt, F. Fuchs, G. Kresse, *Phys. Status Solidi B* **246**, 1877 (2009).
- [145] X. Ren, P. Rinke, V. Blum, J. Wieferink, A. Tkatchenko, A. Sanfilippo, K. Reuter, M. Scheffler, *New J. Phys.* **14**, 053020 (2012).
- [146] F. Aryasetiawan, S. Biermann, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 116402 (2008).
- [147] F. Aryasetiawan, S. Biermann, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064232 (2009).
- [148] R. Sakuma, C. Friedrich, T. Miyake, S. Bügel, F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. B* **84**, 085144 (2011).
- [149] A. Kutepov, K. Haule, S. Y. Savrasov, G. Kotliar, *Phys. Rev. B* **85**, 155129 (1012).
- [150] P. Umari, E. Mosconi, F. De Angelis, *Scientific Reports* **4**, 4467 (2014).
- [151] M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 969 (2015).
- [152] M. S. Hybertsen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1418 (1985).
- [153] R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2415 (1986).
- [154] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
- [155] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 514 (1993).
- [156] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283 (1995).
- [157] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 652 (1995).
- [158] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 119 (1997).
- [159] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 573 (1997).
- [160] M. K. Armbruster, W. Klopper, F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4862 (2006).

- [161] R. Ahlrichs, K. Tsereteli, *J. Comput. Chem.* **23**, 306 (2002).
- [162] C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **32**, 1195 (2010).
- [163] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **100**, 3349 (1996).
- [164] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **124**, 094107 (2006).
- [165] Amsterdam Density Functional (ADF) version 2013.01a., <http://www.scm.com>.
- [166] W. Liu, G. Hong, D. Dai, L. Li, M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* **96**, 75 (1997).
- [167] W. Liu, F. Wang, L. Li, *J. Theor. Comput. Chem.* **2**, 257 (2003).
- [168] W. Liu, F. Wang, L. Li, in *Recent Advances in Relativistic Molecular Theory*, Hrsg. K. Hirao, Y. Ishikawa, Bd. 5 von *Recent Advances in Computational Chemistry*, World Scientific, Singapore, 2004.
- [169] J. Gao, W. Liu, B. Song, C. Liu, *J. Chem. Phys.* **121**, 6658 (2004).
- [170] J. Gao, W. Zou, W. Liu, Y. Xiao, D. Peng, B. Song, C. Liu, *J. Chem. Phys.* **123**, 054102 (2005).
- [171] R. Bast, H. J. A. Jensen, T. Saue, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2091 (2009).
- [172] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC12 (2012), written by H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue, and L. Visscher, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://www.diracprogram.org>).
- [173] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).

- [174] A. Nakata, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **135**, 224106 (2011).
- [175] D. Jiang, M. Kühn, Q. Tang, F. Weigend, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3286 (2014).
- [176] J. Olsen, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, *J. Comput. Phys.* **74**, 265 (1988).
- [177] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, 346 (1995).
- [178] N. Hale, N. J. Higham, L. N. Trefethen, *SIAM (Soc. Ind. Appl. Math.) J. Numer. Anal.* **46**, 2505 (2008).
- [179] J. P. Boyd, *J. Sci. Comput.* **2**, 99 (1987).
- [180] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13877 (2006).
- [181] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [182] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **77**, 123 (1990).
- [183] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057 (2006).
- [184] C. E. Moore, in *Atomic Energy Levels, Vols. 1–3*, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ. No. 467, U.S. GPO, Washington, DC, 1949, 1952, 1958.
- [185] J. Tellinghuisen, *J. Chem. Phys.* **58**, 2821 (1973).
- [186] J. Tellinghuisen, *J. Chem. Phys.* **76**, 4736 (1982).
- [187] K. P. Huber, G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. IV*, Van Nostrand and Reinhold, New York, 1979.
- [188] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. A* **123**, 714 (1929).
- [189] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [190] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [191] W. F. Howard, Jr., L. Andrews, *J. Raman Spectrosc.* **2**, 447 (1974).
- [192] M. Stener, A. Nardelli, G. Fronzoni, *Chem. Phys. Lett.* **462**, 358 (2008).
- [193] P. Tecmer, R. Bast, K. Ruud, L. Visscher, *J. Phys. Chem. A* **116**, 7397 (2012).

Literaturverzeichnis

- [194] H. Eshuis, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **136**, 084105 (2012).
- [195] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4285 (2002).
- [196] F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **116**, 3175 (2002).
- [197] C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **113**, 5154 (2000).
- [198] A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **119**, 5021 (2003).
- [199] C. Hättig, *Adv. Quantum Chem.* **50**, 37 (2005).
- [200] H. Schäfer, H. Rabeneck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **545**, 224 (1987).
- [201] E. G. Rauh, R. J. Ackermann, *J. Chem. Phys.* **70**, 1004 (1979).
- [202] A. Hoareau, B. Cabaud, P. Mélinon, *Surf. Sci.* **106**, 195 (1981).
- [203] M. C. R. Cockett, R. J. Donovan, K. P. Lawley, *J. Chem. Phys.* **105**, 3347 (1996).
- [204] R. K. Yoo, B. Ruscic, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **99**, 8445 (1993).
- [205] J. Berkowitz, *Adv. High Temp. Chem.* **3**, 123 (1971).
- [206] R. Viswanathan, K. Hilpert, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **88**, 125 (1984).
- [207] M. T. Zanni, T. R. Taylor, J. Greenblatt, B. Soep, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **107**, 7613 (1997).
- [208] Z. Sun, S. T. Sun, H. T. Liu, Q. H. Zhu, Z. Gao, Z. C. Tang, *J. Phys. Chem. A* **113**, 8045 (2009).
- [209] T. M. Miller, D. G. Leopold, K. K. Murray, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **85**, 2368 (1986).
- [210] G. Schön, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2**, 75 (1973).
- [211] J. C. Idrobo, W. Walkosz, S. F. Yip, S. Ögüt, J. Wang, J. Jellinek, *Phys. Rev. B* **76**, 205422 (2007).
- [212] C. M. Aikens, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13317 (2006).
- [213] E. S. Kryachko, F. Remacle, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2922 (2007).

- [214] R.-H. Xie, G. W. Bryant, J. Zhao, T. Kar, V. H. Smith, Jr., *Phys. Rev. B* **71**, 125422 (2005).
- [215] J. V. Koppen, M. Hapka, M. M. Szczeniński, G. Chałasiński, *J. Chem. Phys.* **137**, 114302 (2012).
- [216] D. W. Silverstein, L. Jensen, *J. Chem. Phys.* **132**, 194302 (2010).
- [217] J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Science* **299**, 864 (2003).
- [218] M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3754 (2008).
- [219] P. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **318**, 430 (2007).
- [220] R. C. Jin, *Nanoscale* **2**, 343 (2010).
- [221] W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 4134 (2014).
- [222] Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5261 (2005).
- [223] A. Muñoz-Castro, R. Arratia-Perez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1408 (2012).
- [224] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11322 (2007).
- [225] D. Jiang, *Nanoscale* **5**, 7149 (2013).
- [226] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Molec. Graphics* **14**, 33 (1996).
- [227] K. Clemenger, *Phys. Rev. B* **32**, 1359 (1985).
- [228] W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen, in *Solid State Physics*, Hrsg. F. Seitz, D. Turnbull, Bd. 40, Academic Press, New York, 1987.
- [229] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368**, 1245 (2010).
- [230] M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Gönbeck, H. Häkkinen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 9157 (2008).

- [231] J. Akola, M. Walter, R. L. Whetten, H. Häkkinen, H. Gönbeck, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3756 (2008).
- [232] O. Lopez-Acevedo, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Häkkinen, C. M. Aikens, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8210 (2010).
- [233] A. Tlahuice-Flores, R. L. Whetten, M. Jose-Yacaman, *J. Phys. Chem. C* **117**, 20867 (2013).
- [234] C. Rajesh, C. Majumder, M. Rajan, S. Kulshreshtha, *Phys. Rev. B* **72**, 235411 (2005).
- [235] A. Baldes, R. Gulde, F. Weigend, *J. Cluster Sci.* **22**, 355 (2011).
- [236] A. Wiesel, N. Drebov, T. Rapps, R. Ahlrichs, U. Schwarz, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes, D. Schooss, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 234 (2012).
- [237] N. Drebov, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **134**, 124308 (2011).
- [238] W. J. Finkenzeller, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.* **377**, 299 (2003).
- [239] T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **49**, 9290 (2010).
- [240] H. Sasabe, J.-I. Takamatsu, T. Motoyama, S. Watanabe, G. Wagenblast, N. Langer, O. Molt, E. Fuchs, C. Lennartz, J. Kido, *Adv. Mater.* **22**, 5003 (2010).
- [241] P. J. Hay, *J. Phys. Chem. A* **106**, 1634 (2002).
- [242] J. Fine, K. Diri, A. I. Krylov, C. Nemirow, Z. Lu, C. Wittig, *Mol. Phys.* **110**, 1849 (2012).
- [243] R. Terki, L.-P. Simoneau, A. Rochefort, *J. Phys. Chem. A* **113**, 534 (2009).
- [244] K. Glusac, M. E. Köse, H. Jiang, K. S. Schanze, *J. Phys. Chem. B* **111**, 929 (2007).
- [245] G. S.-M. Tong, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **15**, 7225 (2009).
- [246] C. Sarcher, A. Lühl, F. C. Falk, S. Lebedkin, M. Kühn, C. Wang, J. Paradies, M. M. Kappes, W. Klopper, P. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5033 (2012).

- [247] D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopfer, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **52**, 2292 (2013).
- [248] K. Nozaki, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **53**, 101 (2006).
- [249] A. R. G. Smith, P. L. Burn, B. J. Powell, *ChemPhysChem* **12**, 2429 (2011).
- [250] J. M. Younker, K. D. Dobbs, *J. Phys. Chem. C* **117**, 25714 (2013).
- [251] E. Jansson, B. Minaev, S. Schrader, H. Ågren, *Chem. Phys.* **333**, 157 (2007).
- [252] B. Minaev, H. Ågren, F. De Angelis, *Chem. Phys.* **358**, 245 (2009).
- [253] F. De Angelis, L. Belpassi, S. Fantacci, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **914**, 74 (2009).
- [254] X. Li, B. Minaev, H. Ågren, H. Tian, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2517 (2011).
- [255] E. Jansson, P. Norman, B. Minaev, H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **124**, 114106 (2006).
- [256] H. Ku, C. Wang, C. Tu, *J. Chem. Eng. Data* **53**, 566 (2008).
- [257] I. M. Smallwood, in *Handbook of Organic Solvent Properties*, Halsted, New York, 1996.
- [258] S. N. Kasarova, N. G. Sultanova, C. D. Ivanov, I. D. Nikolov, *Opt. Mater.* **29**, 1481 (2007).
- [259] K. Mazur, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 1383 (1997).
- [260] K. G. Dyall, A. S. P. Gomes, *Theor. Chem. Acc.* **125**, 97 (2010).
- [261] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* , 3683 (1961).
- [262] R. J. F. Berger, H.-G. Stammer, B. Neumann, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1613 (2010).
- [263] A. C. Jacko, B. J. Powell, *Chem. Phys. Lett.* **508**, 22 (2011).
- [264] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
- [265] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **117**, 7433 (2002).

Literaturverzeichnis

- [266] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [267] A. K. Rajagopal, J. Callaway, *Phys. Rev. B* **7**, 1912 (1973).
- [268] A. K. Rajagopal, *J. Phys. C* **11**, L943 (1978).
- [269] A. H. MacDonald, S. H. Vosko, *J. Phys. C* **12**, 2977 (1979).
- [270] W. R. Johnson, *Adv. At. Mol. Phys.* **25**, 375 (1989).
- [271] L. Visscher, T. Saue, J. Oddershede, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 181 (1997).
- [272] T. Saue, H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.* **118**, 522 (2003).

Veröffentlichungen

1. *One-electron energies from the two-component GW method*
M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 969–979 (2015).
2. *Two-component hybrid time-dependent density functional theory within the Tamm-Dancoff approximation*
M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **142**, 034116 (2015).
3. *Phosphorescence lifetimes of organic light-emitting diodes from two-component time-dependent density functional theory*
M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **141**, 224302 (2014).
4. *Superatomic orbitals under spin-orbit coupling*
D. Jiang, M. Kühn, Q. Tang, F. Weigend, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3286–3289 (2014).
5. *Red-luminescent biphosphine stabilized ‘Cu₁₂S₆’ cluster molecules*
X.-X. Yang, I. Isaac, S. Lebedkin, M. Kühn, F. Weigend, D. Fenske, O. Fuhr, A. Eichhöfer, *Chem. Commun.* **50**, 11043–11045 (2014).
6. *Correlation energies from the two-component random phase approximation*
M. Kühn, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 623–633 (2014).
7. *Implementation of two-component time-dependent density functional theory in TURBOMOLE*
M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5341–5348 (2013).
8. *Electron tunneling from electronically excited states of isolated bisdisulizole-derived trianion chromophores following UV absorption*
M.-O. Winghart, J.-P. Yang, M. Kühn, A.-N. Unterreiner, T. J. A. Wolf, P. D. Dau, H.-T. Liu, D.-L. Huang, W. Klopper, L.-S. Wang, M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6726–6736 (2013).

9. *Synthesis, structure, and characterization of dinuclear copper(I) halide complexes with P[^]N ligands featuring exciting photoluminescence properties*
D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopfer, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **52**, 2292–2305 (2013).
10. *[2.2]paracyclophanediylldiphosphane complexes of gold*
C. Sarcher, A. Lühl, F. C. Falk, S. Lebedkin, M. Kühn, C. Wang, J. Paradies, M. M. Kappes, W. Klopfer, P. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5033–5042 (2012).
11. *Phosphorescence energies of organic light-emitting diodes from spin-flip Tamm-Dancoff approximation time-dependent density functional theory*
M. Kühn, F. Weigend, *ChemPhysChem* **12**, 3331–3336 (2011).
12. *Assessing excited state methods by adiabatic excitation energies*
R. Send, M. Kühn, F. Furche, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2376–2386 (2011).

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich aufrichtig bei PD Dr. Florian Weigend für die Betreuung und Unterstützung bedanken. Ich danke ihm für das stete Vertrauen und seine ständige Bereitschaft, Fragen zu beantworten und Probleme zu diskutieren.

Ich danke Prof. Dr. Wim Klopper für die Finanzierung zu Beginn meiner Promotion und dafür, dass ich mein Promotionsvorhaben in seiner Abteilung durchführen konnte.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Filipp Furche für seine hilfreichen Anregungen. Ich bin ihm und seiner Arbeitsgruppe für die lehrreichen und schönen Aufenthalte an der University of California, Irvine sehr dankbar.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Dage Sundholm für seine Gastfreundlichkeit während meiner Besuche an der University of Helsinki, wo ich an spannenden Projekten jenseits meines eigentlichen Promotionsthemas mitarbeiten durfte.

Dr. Christian Lennartz bin ich für die Weitergabe von experimentellen Daten der BASF SE sowie für hilfreiche Diskussionen über OLEDs ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Ein herzliches Dankeschön gilt meinem langjährigen Bürokollegen Dr. Nils Middendorf für die unzähligen interessanten fachlichen und nichtfachlichen Gespräche.

Ich bedanke mich außerdem bei Dr. Markus Armbruster, Dr. Angela Bihlmeier und Dr. Nils Middendorf für die kritische Durchsicht der Dissertation.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich der Carl-Zeiss-Stiftung für die finanzielle Förderung meiner Promotion im Rahmen ihres Stipendien-Programms. Darüber hinaus danke ich dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD), dem HPC-Europa 2 Projekt der Europäischen Kommission sowie dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) für die Bewilligung von Reisestipendien. Außerdem gilt mein Dank auch der TURBOMOLE GmbH sowie dem SFB/TRR 88 „Kooperative Effekte in homo- und heterometallischen Komplexen (3MET)“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Mutter danken, die mich in allen erdenklichen Belangen unterstützt und somit die Anfertigung dieser Arbeit erst ermöglicht hat.

DIE ARBEIT BEFASST SICH MIT DER HERLEITUNG, IMPLEMENTIERUNG UND ANWENDUNG VON ZWEIKOMPONENTIGEN METHODEN IM RAHMEN DER ZEITABHÄNGIGEN DICHTEFUNKTIONALTHEORIE. MIT DIESEN VERFAHREN IST DIE BERÜCKSICHTIGUNG DES EINFLUSSES DER SPIN-BAHN-KOPPLUNG AUF ELEKTRONISCHE ÜBERGÄNGE SOWIE AUF DEN KORRELATIONSBEITRAG ZUR ELEKTRONISCHEN GRUNDZUSTANDSENERGIE (RPA) UND ZU DEN ORBITALENERGIEN (GW) MÖGLICH. DER FOKUS DER ANWENDUNGEN WURDE AUF ORGANISCHE LEUCHTDIODEN SOWIE AUF CLUSTER SCHWERER METALLE GELEGT.

ISBN 978-3-7315-0428-3



9 783731 504283 >