

Entwicklung und Anwendung zweikomponentiger Coupled-Cluster-Antwortmethoden zur theoretischen Beschreibung elektronisch angeregter Zustände

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Katharina Krause, M. Sc.

aus

Bremerhaven

Dekan: Prof. Dr. W. Klopper

Referent: Prof. Dr. W. Klopper

Korreferent: PD Dr. F. Weigend

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Oktober 2015

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Der quasi-relativistische Hamiltonoperator	3
2.1.1. Die Diracgleichung	3
2.1.2. Der quasi-relativistische Einelektronenoperator	4
2.1.3. Entkopplungsverfahren	4
2.1.4. Die skalarrelativistische, modifizierte Diracgleichung	6
2.1.5. Effektive Pseudopotentiale	7
2.1.6. Der molekulare Hamiltonoperator	7
2.2. Die 2c-Hartree-Fock-Wellenfunktion	8
3. Der elektronische Grundzustand	12
3.1. Die zweikomponentige Coupled-Cluster-Theorie	13
3.1.1. Die zweikomponentige CC2-Methode	14
3.1.2. Implementierung in das TURBOMOLE-Programmpaket	17
3.1.3. Speicherbedarf und zeitbestimmender Schritt	25
3.2. Die zweikomponentige RPA-Methode	27
3.2.1. Herleitung der 2c-dRPA-Methode	28
3.2.2. Implementierung	30
3.2.3. Beurteilung des Rechenaufwands	31
3.3. Anwendungen	32
3.4. Zusammenfassung	36
4. Energien elektronisch angeregter Zustände	37
4.1. Die lineare Antwort- und EOM-CC-Theorie	37
4.2. Die 2c-CC2-Methode für Anregungsenergien	39
4.3. Verwandte Methoden	41
4.4. Abgrenzung zu bestehenden Methoden	42
4.5. Implementierung	43
4.5.1. Vorbemerkungen	44
4.5.2. Implementierung der σ -Vektoren	44
4.5.3. Programmablauf	49
4.5.4. Änderungen des allgemeinen Verfahrens	49
4.6. Vergleich mit einkomponentigen Methoden	51
4.7. Anwendungen	54
4.8. Zusammenfassung	57

5. Spinverbotene Übergänge	58
5.1. Die 2c-CC2-Übergangsstärken	58
5.1.1. Das Residuum der linearen Antwortfunktion	58
5.1.2. Implementierung	60
5.2. Die 2c-ADC(2)-Übergangsstärken	67
5.3. Visualisierungen von elektronischen Übergängen	68
5.4. Anwendungen	70
5.4.1. Phosphoreszenzlebensdauern	70
5.4.2. Spinverbotene Beiträge zum UV/Vis-Spektrum	73
5.5. Zusammenfassung	76
6. Spinverbotene Übergänge in Lösung	77
6.1. Lösungsmittelleffekte in der Quantenchemie	77
6.2. Die zweikomponentige Hartree-Fock-Methode im polarisierbaren Kraftfeld	79
6.3. Die CC2-Methode im polarisierbaren Kraftfeld	81
6.3.1. Der Ansatz von Schwabe	81
6.3.2. Unzulänglichkeiten aufgrund der Λ -Dichte	83
6.3.3. Komplexe Dichtematrizen	84
6.3.4. 2c-PERI-CC2 mit projizierter Coupled-Cluster-Dichte	86
6.4. Anwendungen	88
6.4.1. Vergleich der CC- und Λ -Variante	89
6.4.2. Halogen-Wassercluster	91
6.4.3. Phosphoreszenz in Lösung	96
6.5. Zusammenfassung	101
7. Zusammenfassung	103
A. Implementierung von $m^{\text{eff}}(C^n)$	105
B. Übersicht über Y- und B-Intermediate	107
C. Kraftfeldparameter	108
Publikationsliste	110
Literaturverzeichnis	112

1. Einleitung

Photoinduzierte Prozesse in Molekülen stehen im Mittelpunkt vieler aktueller Forschungsprojekte. Häufig können zu ihrem tieferen Verständnis theoretische Untersuchungen entscheidend beitragen, z. B. können durch den Vergleich von berechneten mit experimentell aufgenommenen UV/Vis-Absorptionsspektren Strukturvorhersagen begründet oder ausgeschlossen werden. Zusätzlich können Aussagen über die elektronischen Prozesse, die den gemessenen Banden zugrunde liegen, gemacht werden. Die meisten dieser Untersuchungen werden heutzutage entweder mit genauen Coupled-Cluster-Methoden^[1,2] oder – insbesondere wenn größere Moleküle untersucht werden – auf Basis der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (*time-dependent density functional theory*, TD-DFT)^[3,4] durchgeführt. Vielfach werden auch TD-DFT-Untersuchungen durch gezielte Coupled-Cluster-Rechnungen unterstützt, z. B. um ein geeignetes Austausch-Korrelationsfunktional auszuwählen oder um akkurate Energien zu TD-DFT-optimierten Strukturen zu erhalten.^[5–10]

Insbesondere der CC2-Ansatz (*coupled cluster singles and approximated doubles*)^[11] hat sich zur genauen Beschreibung von Einelektronenanregungen etabliert,^[12–16] wozu seine effiziente Programmierung^[17] mithilfe des RI-Verfahrens in das TURBOMOLE-Programmpaket^[18] entscheidend beigetragen hat. Dies zeigt sich auch anhand der wissenschaftlichen Publikationen, die im Jahre 2014 veröffentlicht wurden. Demnach wurden zur Beantwortung chemischer Fragestellungen in etwa 60 Fällen CC2-basierte Methoden angewendet. Dazu wurde in mehr als 85 % der Untersuchungen das RICC2-Modul des TURBOMOLE-Programmpakets verwendet. Hiermit werden in der Regel Absorptions- und Fluoreszenzprozesse organischer Moleküle untersucht. Dagegen sind Phosphoreszenzintensitäten, d. h. Momente spinverbotener Übergänge, ebenso wie Nullfeldaufspaltungen mit dem RICC2-Modul bisher nicht zugänglich, da die hierfür nötige Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen bisher nicht implementiert ist.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, den CC2-Ansatz ausgehend von einem quasirelativistischen N -Elektronenoperator und damit einer zweikomponentigen Hartree-Fock-Wellenfunktion im Rahmen des TURBOMOLE-Programmpakets zu entwickeln. Die Spin-Bahn-Beiträge sollen dabei durch einen effektiven Einelektronenoperator, wie z. B. einen Dirac-artigen Operator oder ein effektives Pseudopotential, berücksichtigt werden. Hierdurch soll eine quasirelativistische CC2-Methode erhalten werden, die wie auch die nicht-relativistische CC2-Methode größenkonsistent und parameterfrei ist und zudem nicht der

Wahl eines aktiven Raumes bedarf, wie es z. B. bei der Spin-Bahn-Konfigurationswechselwirkungsmethode^[19] der Fall ist. Dank dieser technischen Eigenschaften in Kombination mit der hohen statistischen Genauigkeit aufgrund des CC2-Ansatzes^[20] soll diese neue Methode als Referenz für störungstheoriebasierte Ansätze, wie z. B. der Berechnung von Phosphoreszenzlebensdauern aus der quadratischen Antwortfunktion,^[21] und – analog zur nichtrelativistischen CC2-Methode – als Ergänzung für zweikomponentige TD-DFT-Rechnungen^[22] dienen. Da die Methode in das RICC2-Modul als effizientes RI-Verfahren implementiert werden soll, sollen zudem Untersuchungen mittelgroßer Moleküle, deren elektronische Struktur durch mehrere hundert Basisfunktionen beschrieben werden kann, ermöglicht werden.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 werden die relevanten Grundlagen der quasirelativistischen, zweikomponentigen Quantenchemie skizziert. In Kapitel 3 wird die Entwicklung und technische Umsetzung der zweikomponentigen CC2-Wellenfunktion beschrieben. Ihre Qualität wird anhand von spektroskopischen Konstanten exemplarisch überprüft. Als Referenz dient dazu die zweikomponentige direkte RPA-Methode (*random phase approximation*),^[23] deren Entwicklung zuvor beschrieben wird. Die Berechnung von Energien elektronisch angeregter Zustände wird im nächsten Kapitel beschrieben. Dabei werden neben der Entwicklung der 2c-CC2-Methode auch die der verwandten Methoden 2c-ADC(2) und 2c-CIS(D_∞) beschrieben und exemplarisch verglichen. Zur Berechnung von Phosphoreszenzlebensdauern werden Übergangsmomente ausgehend von den Methoden 2c-CC2 und 2c-ADC(2) entwickelt, was in Kapitel 5 beschrieben wird. Abschließend wird eine Erweiterung der 2c-CC2-Methode um Wechselwirkungen mit einem polarisierbaren Kraftfeld vorgestellt, wodurch Anwendungen unter Berücksichtigung von Umgebungseffekten – insbesondere Lösungsmittelleffekten – ermöglicht werden.

2. Grundlagen

Ausgehend von einem zweikomponentigen, quasi-relativistischen Eielektronenoperator wurden im Rahmen dieser Arbeit zweikomponentige Methoden entwickelt. Bevor diese Entwicklungen in den folgenden Kapiteln ausführlich diskutiert werden, wird daher in diesem Kapitel zunächst dieser Eielektronenoperator erklärt, indem seine Herleitung ausgehend von der Diracgleichung des freien Elektrons skizziert wird. Der Ansatz für die resultierende Eindeterminantenwellenfunktion sowie die Gleichungen zu ihrer Optimierung im Rahmen des zweikomponentigen Hartree-Fock-Verfahrens werden präsentiert.

Die Gleichungen in dieser Arbeit werden in atomaren Einheiten angegeben. Ausnahmen hiervon werden explizit gekennzeichnet. Spinoren sowie hiervon abgeleitete zwei- bzw. vierkomponentige Vektoren werden durch einen Vektorpfeil gekennzeichnet. Alle übrigen Vektoren werden als Spaltenmatrizen aufgefasst und daher genauso wie Matrizen und Tensoren als \boldsymbol{v} geschrieben.

2.1. Der quasi-relativistische Hamiltonoperator

Die Eigenschaften der Diracgleichung in ihrer vierkomponentigen Form sowie ihre Entkoppelung wird in Referenz 24 ausführlich dargestellt. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht gegeben.

2.1.1. Die Diracgleichung

Bereits 1928 hat Dirac^[25] die folgende Gleichung für ein freies Elektron vorgeschlagen, die hier in ihrer zeitunabhängigen Form gegeben ist:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 c^2 & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} & -\mathbf{1}_2 c^2 \end{pmatrix} \vec{\psi} = E\vec{\psi} . \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet E die Energie, $\vec{\psi}$ die vierkomponentige (4c) Wellenfunktion, c die Lichtgeschwindigkeit, $\hat{\boldsymbol{p}}$ den Vektor der drei kartesischen Komponenten des Impulsoperators und

$\boldsymbol{\sigma}$ den Vektor der Pauli-Spinmatrizen (2.2):

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Neben Lösungen mit positiver Energie, die anschaulich elektronische Zustände mit positiver kinetischer Energie und Ruheenergie beschreiben, werden Lösungen mit negativer Energie erhalten:

$$E = \pm \sqrt{c^2 p^2 + c^4}. \quad (2.3)$$

Diese Lösungen negativer Energie dagegen scheinen Zustände mit negativer Ruheenergie $E_{-0} = -c^2$ und negativer kinetischer Energie zu implizieren. Eine mögliche Interpretation dieser Lösungen lieferte Dirac mit dem Lochmodell. Die Zustände existieren demnach, sind aber alle mit Elektronen voll besetzt mit Ausnahme weniger Zustände mit geringer Geschwindigkeit. Beobachtet werden können nicht die unendlich vielen Elektronen, sondern die Löcher, d. h. Positronen.

2.1.2. Der quasi-relativistische Einelektronenoperator

Um den Diracoperator (2.1) zu einem quasi-relativistischen molekularen Einelektronenoperator zu erweitern, müssen die Wechselwirkungen der Elektronen mit den N_N Kernen \hat{V}_{eN} berücksichtigt werden. Hierbei werden Retardationseffekte vernachlässigt. Unter der Annahme punktförmiger Kerne mit der Ladung Z_A am Punkt \mathbf{R}_A kann in guter Näherung der Dirac-Einelektronenoperator entsprechend

$$\hat{h}^D \begin{pmatrix} \vec{\psi}^L \\ \vec{\psi}^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 \hat{V}_{eN} & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} & \mathbf{1}_2 \hat{V}_{eN} - \mathbf{1}_2 2c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\psi}^L \\ \vec{\psi}^S \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \vec{\psi}^L \\ \vec{\psi}^S \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_A^{N_N} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}, \quad (2.5)$$

formuliert werden. Hierbei wurde von den Diagonalelementen die Ruheenergie c^2 subtrahiert, sodass analog zur nichtrelativistischen Schrödingergleichung für wasserstoffähnliche Atome Lösungen mit negativer Energie gebundene Teilchen beschreiben, während Lösungen positiver Energie ungebundenen Teilchen entsprechen. Positronische Lösungen haben nun eine maximale Energie von $-2c^2$.

2.1.3. Entkopplungsverfahren

Da positronische Lösungen keine Relevanz für chemische Anwendungen haben, ist es zweckmäßig, sie von den elektronischen Lösungen zu entkoppeln, sodass ein zweidimensionaler,

elektronischer Einteilchenoperator $\hat{\mathbf{h}}^{2c}$ erhalten wird. Zwar kann $\vec{\psi}^S$ durch $\vec{\psi}^L$ ausgedrückt werden,

$$\vec{\psi}^S = \frac{c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{\varepsilon - \hat{V}_{eN} + 2c^2} \vec{\psi}^L = \mathbf{X}(\varepsilon) \vec{\psi}^L, \quad (2.6)$$

wodurch ein effektives, zweikomponentiges (2c) Gleichungssystem erhalten wird, jedoch hängt die Entkopplungsmatrix \mathbf{X} vom Eigenwert ε ab. Da eine analytische, exakte Entkopplungsmatrix, die unabhängig von ε ist, nicht formuliert werden konnte, wurden in der Vergangenheit iterative Näherungsverfahren entwickelt, die formal entsprechend

$$\dots \mathbf{U}_2^\dagger \mathbf{U}_1^\dagger \mathbf{U}_0^\dagger \hat{\mathbf{h}}^D \mathbf{U}_0 \mathbf{U}_1 \mathbf{U}_2 \dots \approx \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{h}}^{2c} & 0 \\ 0 & \hat{\mathbf{h}}^P \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

formuliert werden können. Die zweikomponentigen Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{h}}^{2c}$ beschreiben dann die elektronischen Lösungen, entsprechend werden aus dem Eigenwertproblem zu $\hat{\mathbf{h}}^P$ die positronischen Lösungen erhalten. Beide Eigenwertprobleme können dann unabhängig voneinander gelöst werden.

Eines der ersten Verfahren stammt von Foldy und Wouthuysen,^[26] die 1950 vorgeschlagen haben, \mathbf{U}_i so zu wählen, dass die Terme mit niedrigster Ordnung in c^{-1} eliminiert werden. Später hat Heß^[27,28] die Douglas-Kroll-Transformation^[29] angewendet und nicht in c^{-1} , sondern in \hat{V}_{eN} entwickelt. Zwei Iterationen, was häufig als DKH2 abgekürzt wird, führen im Allgemeinen zu einem Fehler aufgrund der Entkopplung, der geringer ist als der Fehler aufgrund der übrigen Näherungen.^[24]

Die verhältnismäßig neue X2C-Methode (*eXact 2 Component decoupling method*),^[30] die auf dem von Dyall entwickelten NESC-Verfahren (*normalized elimination of the small component*)^[31–35] basiert, geht anders als die zuvor vorgestellten nicht von der analytischen Form des Diracoperators aus, sondern von seiner Matrixdarstellung in einer gewählten Basis. Diese Matrix kann exakt entkoppelt werden:

$$\mathbf{U}^{X2C} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 & -\mathbf{X}^\dagger \\ \mathbf{X} & \mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+\mathbf{X}^\dagger \mathbf{X}}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{1+\mathbf{X} \mathbf{X}^\dagger}} \end{pmatrix} \text{ mit } \mathbf{X} = \mathbf{c}_+^S (\mathbf{c}_+^L)^{-1}. \quad (2.8)$$

Die dazu notwendigen Eigenvektoren $(\mathbf{c}_+^L, \mathbf{c}_+^S)^\top$ können mittels gewöhnlicher Matrixalgebra berechnet werden. Unabhängig von der gewählten Entkopplungsmethode muss prinzipiell die gleiche Transformation bei der Berechnung molekularer Eigenschaften durchgeführt werden, z. B.

$$(\mathbf{U}^{X2C})^\dagger \mathbf{Q}^{4c} \mathbf{U}^{X2C} = \mathbf{Q}^{X2C}. \quad (2.9)$$

Anstelle der Matrixdarstellung des ursprünglichen Operators \mathbf{Q}^{4c} werden dann die Eigenschaften mittels des „elektronischen“ Blocks der transformierten Matrix \mathbf{Q}^{X2C} erhalten. Da

aber im Falle von Operatoren, die Blockdiagonalform haben, keine Terme beitragen, die linear in \mathbf{X} sind, und da \mathbf{X} relativ klein im Vergleich zur Einheitsmatrix ist, wird die Näherung gemacht

$$\mathbf{Q}^{4c} \approx \mathbf{Q}^{\mathbf{X}2c}. \quad (2.10)$$

Ein Beispiel hierfür ist der Dipoloperator, mit dem Übergangsmomente in Kapitel 5 berechnet werden. Die gleiche Näherung, d. h. die Verwendung der nichttransformierten Integrale, wird bei der Behandlung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung angewendet, was zum Dirac-Coulomb-Operator führt. Der resultierende Fehler wird als *picture change* Fehler bezeichnet.

2.1.4. Die skalarrelativistische, modifizierte Diracgleichung

Wie Dyall^[36] gezeigt hat, kann ausgehend vom Dirac-Einelektronenoperator (2.4) auch ein skalarrelativistischer Einelektronenoperator hergeleitet werden. Hierzu wird erneut $\vec{\psi}^{\text{S}}$ durch $\vec{\psi}^{\text{L}}$ ausgedrückt, wobei jetzt zusätzlich die Näherung $2c^2 \gg -V_{\text{eN}} + \varepsilon$ gemacht wird. Damit geht Gleichung (2.6) in die sogenannte kinetische Balancebedingung über.

$$\vec{\psi}^{\text{S}} = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{2c} \vec{\psi}^{\text{L}'} \approx \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{2c} \vec{\psi}^{\text{L}} \quad (2.11)$$

Wird diese nun in die zeitunabhängige Dirac-Einelektronengleichung eingesetzt, kann sie in die kinetisch balancierte Form überführt werden.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 \hat{V}_{\text{eN}} & \mathbf{1}_2 \hat{T} \\ \mathbf{1}_2 \hat{T} & \frac{1}{4c^2} \hat{\mathbf{W}} - \mathbf{1}_2 \hat{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\psi}^{\text{L}} \\ \vec{\psi}^{\text{L}'} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2c^2} \mathbf{1}_2 \hat{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\psi}^{\text{L}} \\ \vec{\psi}^{\text{L}'} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Dabei wurde der nichtrelativistische Operator der kinetischen Energie mit $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2}$ bezeichnet. Der Operator des relativistisch modifizierten Kern-Elektron-Potentials $\hat{\mathbf{W}}$ ist durch

$$\hat{\mathbf{W}} = \mathbf{1}_2 \hat{W}^0 + \begin{pmatrix} i\hat{W}^z & \hat{W}^y + i\hat{W}^x \\ -\hat{W}^y + i\hat{W}^x & -i\hat{W}^z \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

gegeben. Der erste Term ist ein skalarrelativistischer Beitrag, der zweite entspricht dem Spin-Bahn-Operator. Die einzelnen Elemente werden entsprechend (2.14) aus Produkten des Impulsoperators und des Kern-Elektron-Anziehungsoperators gebildet.

$$\hat{W}^0 = \hat{p}_x \hat{V}_{\text{eN}} \hat{p}_x + \hat{p}_y \hat{V}_{\text{eN}} \hat{p}_y + \hat{p}_z \hat{V}_{\text{eN}} \hat{p}_z \quad (2.14a)$$

$$\hat{W}^x = \hat{p}_y \hat{V}_{\text{eN}} \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{V}_{\text{eN}} \hat{p}_y \quad (2.14b)$$

$$\hat{W}^y = \hat{p}_z \hat{V}_{\text{eN}} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{V}_{\text{eN}} \hat{p}_z \quad (2.14c)$$

$$\hat{W}^z = \hat{p}_x \hat{V}_{\text{eN}} \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{V}_{\text{eN}} \hat{p}_x \quad (2.14d)$$

Ein skalarrelativistischer Einelektronenoperator wird erhalten, wenn die Spin-Bahn-Anteile vernachlässigt werden, wodurch $\hat{\mathbf{W}}$ in die Diagonalmatrix $\mathbf{1}_2 \hat{W}^0$ übergeht. Dementsprechend treten keine Beiträge mehr auf, die ψ_α^L und ψ_β^L koppeln. Die skalarrelativistische, modifizierte Diracgleichung lautet somit

$$\begin{pmatrix} \hat{V}_{\text{eN}} & \hat{T} \\ \hat{T} & \frac{1}{4c^2} \hat{W}^0 - \hat{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^{\text{sL}} \\ \psi^{\text{sL}'} \end{pmatrix} = \varepsilon^{\text{s}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2c^2} \hat{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^{\text{sL}} \\ \psi^{\text{sL}'} \end{pmatrix}. \quad (2.15)$$

Nach der Entkopplung der elektronischen von den positronischen Lösungen werden reelle, einkomponentige Eigenfunktionen erhalten. Der resultierende eindimensionale, skalarrelativistische Einelektronenoperator kann daher ohne aufwendige Modifikationen in bestehenden einkomponentigen Verfahren verwendet werden.

2.1.5. Effektive Pseudopotentiale

Als Alternative zu dem zuvor vorgestellten All-Elektronen-Ansatz bietet sich bei der Beschreibung schwerer Elemente häufig die Verwendung effektiver Pseudopotentiale (*effective core potentials*, ECPs) an. Diese beruhen auf der Annahme, dass die elektronische Struktur des Atoms in Valenz und Rumpf separiert werden kann. Die Valenz dominiert die chemische Bindung, während der Rumpf weitestgehend unabhängig von der chemischen Umgebung des Atoms ist. Daher werden nur die Valenzspinoren explizit in der Rechnung behandelt. Die effektive Zahl der Elektronen und damit der Rechenaufwand sind als Folge reduziert. Anstelle eines entkoppelten Diracoperators wird in der Regel der nichtrelativistische Einelektronenoperator für die Valenz verwendet. Das Potential aufgrund des Rumpfs wird durch ein effektives Potential approximiert. Der Einelektronenoperator kann dann formuliert werden als

$$\hat{h}^{\text{ECP}} = \mathbf{1}_2 \left(\frac{\hat{p}^2}{2} - \frac{Q}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right) + \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{V}}^{\text{ECP}}. \quad (2.16)$$

Q beschreibt hier die effektive Ladung des Atoms am Punkt \mathbf{R} . Das Produkt $\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{V}}^{\text{ECP}}$ beschreibt die Kopplung von Spin und Drehimpuls, wobei der Operator $\hat{\mathbf{V}}^{\text{ECP}}$ ein Produkt des Drehimpulsoperators mit Parametern ist.^[37] Diese Parameter werden in der Regel für das freie Atom optimiert, sodass Ergebnisse vierkomponentiger Rechnungen möglichst genau reproduziert werden.

2.1.6. Der molekulare Hamiltonoperator

Unabhängig davon, ob ein All-Elektronenansatz oder effektive Pseudopotentiale verwendet werden, kann der Hamiltonoperator des molekularen Gesamtsystems im Rahmen der Born-

Oppenheimer-Näherung formuliert werden als

$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{pmatrix} \hat{h}_{\alpha\alpha}^{2c} + \hat{g} + V_{\text{NN}} & \hat{h}_{\alpha\beta}^{2c} \\ \hat{h}_{\beta\alpha}^{2c} & \hat{h}_{\beta\beta}^{2c} + \hat{g} + V_{\text{NN}} \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

wobei $\hat{\mathbf{h}}^{2c}$ die Summe der zweidimensionalen Eielektronenoperatoren beschreibt,

$$\hat{\mathbf{h}}^{2c} = \sum_i^N \hat{\mathbf{h}}^{2c}(\mathbf{r}_i) \quad \text{bzw.} \quad \hat{\mathbf{h}}^{2c} = \sum_i^N \hat{\mathbf{h}}^{\text{ECP}}(\mathbf{r}_i), \quad (2.18)$$

der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsoperator mit \hat{g} bezeichnet wurde, welcher nichtrelativistisch behandelt wird und durch Gleichung (2.19) definiert ist, und die Kern-Kern-Wechselwirkung durch die Konstante V_{NN} entsprechend Gleichung (2.20) gegeben ist. N beschreibt hier wie auch in den folgenden Kapiteln die effektive Anzahl der Elektronen, d. h. die Anzahl aller Elektronen im Falle eines All-Elektronen-Ansatzes bzw. die Anzahl der besetzten Valenzspino- ren wenn effektive Pseudopotentiale verwendet werden.

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N r_{ij}^{-1} \quad (2.19)$$

$$V_{\text{NN}} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^{N_{\text{N}}} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.20)$$

Wenn vom Dirac-Eielektronenoperator ausgegangen wird, wird der resultierende N -Elektronenoperator auch als Dirac-Coulomb-Operator bezeichnet. Da die Methodenentwicklungen, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden, im Wesentlichen aber unabhängig von der expliziten Wahl von $\hat{\mathbf{h}}^{2c}$ sind, wird der N -Elektronenoperator im Folgenden nur noch als Hamiltonoperator bezeichnet.

2.2. Die 2c-Hartree-Fock-Wellenfunktion

Aufgrund der zweidimensionalen Struktur des molekularen Hamiltonoperators (2.17) sind dessen Lösungsfunktionen, die zugehörigen N -Elektronenwellenfunktionen, zweikomponentig. Da die exakten Lösungen für molekulare Systeme nicht analytisch bestimmt werden können, werden in der Quantenchemie häufig Verfahren basierend auf Slaterdeterminanten verwendet, womit approximier- te Lösungsfunktionen erhalten und systematisch verbessert werden können.

Die wellenfunktionsbasierten, zweikomponentigen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, basieren auf der Hartree-Fock-Methode, bei der eine zweikomponentige Slaterdeterminante, d. h. ein antisymmetrisiertes Produkt aus zweikomponentigen Spino-

ren, als N -Elektronenwellenfunktion angesetzt wird. Wenn diese Spinoren unter der Nebenbedingung der Orthonormalität im Hartree-Fock-Verfahren optimiert werden, werden effektive Einteilchengleichungen der Form

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r})\vec{\phi}_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\vec{\phi}_i(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

erhalten, wobei ε_i als Spinorenergie bezeichnet wird. Der Fock-Operator (2.22) hängt über den antisymmetrisierten Zweielektronenterm von den Einelektronenlösungsfunktionen ab.

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}_1) = \hat{\mathbf{h}}^{2c}(\mathbf{r}_1) + \sum_j \int d^3\mathbf{r}_2 \left(\vec{\phi}_j(\mathbf{r}_2) \right)^\dagger \frac{1}{r_{12}} \left(1 - \hat{P}_{12} \right) \vec{\phi}_j(\mathbf{r}_2) \quad (2.22)$$

In der Praxis werden die Spinoren $\vec{\phi}_i(\mathbf{r})$ in eine endliche Basis aus N_{Bf} reellen, atomzentrierten, teilweise kontrahierten Gaußfunktionen $\{\chi_\rho\}$ entwickelt. Die komplexen Entwicklungskoeffizienten $\{c_{\rho i}^{\alpha/\beta}\}$ werden dann ausgehend von Gleichung (2.21) iterativ bestimmt.

$$\vec{\phi}_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \phi_i^\alpha(\mathbf{r}) \\ \phi_i^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \sum_\rho^{N_{\text{Bf}}} \chi_\rho(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} c_{\rho i}^\alpha \\ c_{\rho i}^\beta \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Die N -Elektronenwellenfunktion ist bis auf einen Phasenfaktor invariant unter unitärer Transformation der N besetzten Spinoren untereinander. Als Folge kann die gleiche Wellenfunktion z. B. auch durch einen Satz lokalisierter Spinoren dargestellt werden, was motiviert durch die Arbeiten von Pulay und Sæbø^[38–40] bei der Entwicklung linear skalierender, lokaler, einkomponentiger Methoden zur Beschreibung großer Moleküle ausgenutzt wird.^[41–44] Im Gegensatz zu den sogenannten kanonischen Spinoren, die aus Gleichung (2.22) erhalten werden, sind transformierte Spinoren keine Eigenfunktionen des Fockoperators. Da die Diagonalform der Matrixdarstellung des Fockoperators essentiell ist bei der Herleitung der Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, werden im Folgenden ausschließlich kanonische Spinoren verwendet.

Als Folge des Produktansatzes der N -Elektronenwellenfunktion wird die Wechselwirkung eines Elektrons im gemittelten Feld aller übrigen beschrieben, nicht aber die instantane Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Dies ist zum Beispiel der Ausgangspunkt für eine störungstheoretische Korrektur der Wellenfunktion, wobei die Differenz der exakten zur gemittelten Elektron-Elektron-Wechselwirkung als Störung behandelt wird und die Hartree-Fock-Wellenfunktion als Referenzwellenfunktion, d. h. als ungestörte Funktion, verwendet wird.

Bevor auf die systematische Verbesserung der Wellenfunktion im folgenden Kapitel eingegangen wird, sollen an dieser Stelle noch zum allgemeinen Ansatz (2.23) verwandte Ansätze

für Wellenfunktionen vorgestellt werden, die ebenfalls in dieser Arbeit verwendet wurden. Bisher wurde ein Hamiltonoperator angenommen, der die zwei Spinkomponenten α und β koppelt. Da weder angenommen wurde, dass die Spinoren in Paaren auftreten, d. h. dass ein geschlossenschaliges System vorliegt, noch dass sie orthogonal zu einer der beiden Spinfunktionen

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

sind, wird der Ansatz (2.23) als verallgemeinert (*generalized* Hartree-Fock, GHF) bezeichnet. Wenn dagegen angenommen wird, dass sämtliche Spinoren in Paaren i, j vorliegen, die durch die Kramerssymmetrie ineinander überführt werden können,

$$\vec{\phi}_i^{\text{KHF}} = -i\sigma_y \left(\vec{\phi}_j^{\text{KHF}} \right)^* = \begin{pmatrix} -\phi_j^{\beta\text{KHF}} \\ \phi_j^{\alpha\text{KHF}} \end{pmatrix}^*, \quad (2.25)$$

wird der Ansatz als Kramers-Hartree-Fock (KHF) bezeichnet. Dieser bedingt ein geschlossenschaliges System. Werden stattdessen die Spin-Bahn-Beiträge vernachlässigt, so können anstelle von zweikomponentigen Spinoren zwei Sätze von reellen, einkomponentigen Orbitalen gewählt werden. Um die Beziehung zum zweikomponentigen GHF-Ansatz (2.23) herzustellen, wird hier weiterhin die zweikomponentige Schreibweise verwendet:

$$\vec{\phi}_i^{\text{UHF}} = \begin{pmatrix} \phi_i^{\text{UHF}} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{\phi}_j^{\text{UHF}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_j^{\text{UHF}} \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

Wenn zwei verschiedene, nicht orthogonale Sätze von Raumfunktionen $\{\phi_i^{\text{UHF}}\}$ und $\{\phi_j^{\text{UHF}}\}$ verwendet werden, resultiert der UHF-Ansatz (*unrestricted* Hartree-Fock).

Am häufigsten in der nicht- und skalarrelativistischen Quantenchemie wird der RHF-Ansatz (*restricted* Hartree-Fock) angewendet, welcher analog zu KHF auf geschlossenschalige Systeme beschränkt ist und von Paaren i, j von Orbitalen mit gleicher Raumfunktion ausgeht:

$$\vec{\phi}_i^{\text{RHF}} = \begin{pmatrix} \phi_i^{\text{RHF}} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{\phi}_j^{\text{RHF}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_i^{\text{RHF}} \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

Die zweikomponentigen Methoden, die in den folgenden Kapiteln hergeleitet werden, basieren alle auf dem GHF-Ansatz und eignen sich somit auch zur Beschreibung offenschaliger Moleküle unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen. Da die Kramerssymmetrie in diesen Implementierungen nicht explizit ausgenutzt wird, werden die Bezeichnungen zweikomponentig und GHF im Bezug auf Methoden im Folgenden synonym verwendet. Diese zweikomponentigen Methoden können in ihre UHF- und RHF-Analoga überführt werden, in dem z. B. reelle Spinoren mit reiner α - oder β -Komponente angenommen werden. Dies wurde zum Einen zur Verifizierung der Gleichungen ausgenutzt, zum Anderen,

um die Implementierungen der neuen Methoden zu testen. Werden z. B. UHF-Spinoren in Verbindung mit einem nichtrelativistischen Hamiltonoperator verwendet, muss das zweikomponentige Programm das selbe Ergebnis liefern wie das UHF-Analogon.

3. Der elektronische Grundzustand

Im vorangegangenen Kapitel wurden zweikomponentige Hamiltonoperatoren sowie eine Näherung zur Berechnung der Grundzustandswellenfunktion vorgestellt. In diesem Kapitel wird nun eine Korrektur präsentiert, wodurch der Fehler der approximierten Lösung der Schrödinger- bzw. Diracgleichung verringert wird. Hierdurch wird eine hinreichend akkurate, zweikomponentige Wellenfunktion für den elektronischen Grundzustand erhalten, die aufgrund des Hamiltonoperators Spin-Bahn-Wechselwirkungen intrinsisch enthält. Mithilfe der linearen Antworttheorie werden hieraus Eigenschaften der elektronisch angeregten Zustände in den folgenden Kapiteln hergeleitet.

Dieses Kapitel ist wie folgt gegliedert. Zunächst wird der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Coupled-Cluster-Ansatz erläutert. Die notwendigen Gleichungen zur technischen Umsetzung der in dieser Arbeit neu entwickelten Grundzustandsmethode werden hergeleitet und ihre Implementierung in das TURBOMOLE-Programmpaket^[18] skizziert.

Die RPA-Methode (*random phase approximation*) kann formal aus der Coupled-Cluster-Theorie hergeleitet werden. Diese Verwandtschaft wird für den zweikomponentigen Fall in Abschnitt 3.2 gezeigt. Die technische Lösung der Gleichung wird im Anschluss skizziert. Da die 2c-dRPA-Methode eine Alternative zur Berechnung akkurater Energien darstellt, wird sie als Referenz für Grundzustandseigenschaften im letzten Abschnitt dieses Kapitels verwendet.

Zur Verbesserung der Lesbarkeit der Gleichungen werden Summen zusammengefasst und die Summationsgrenzen nicht explizit angegeben. Eine Erklärung der Indizes sowie ihre Obergrenzen sind in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Nomenklatur der Indizes

Index	Beschreibung	Maximum
i, j, k, \dots	besetzte (aktive) Spinoren	N_{occ}
a, b, c, \dots	virtuelle (aktive) Spinoren	N_{vir}
p, q, r, \dots	alle Spinoren	$2N_{\text{Bf}}$
P, Q, R, \dots	Funktionen der Auxiliarbasis	N_{aux}
$\rho, \sigma, \tau, \dots$	Basisfunktionen	N_{Bf}
μ, ν, κ, \dots	Anregungen	$N_{\text{occ}}N_{\text{vir}} + \frac{1}{2}N_{\text{occ}}^2N_{\text{vir}}^2 + \dots$
$\mu_1, \nu_1, \kappa_1, \dots$	Einfachanregungen	$N_{\text{occ}}N_{\text{vir}}$
$\mu_2, \nu_2, \kappa_2, \dots$	Zweifachanregungen	$\frac{1}{2}N_{\text{occ}}^2N_{\text{vir}}^2$

3.1. Die zweikomponentige Coupled-Cluster-Theorie

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben kann die zeitunabhängige Diracgleichung für Mehrelektronensysteme

$$\hat{H}|\Psi^{\text{exakt}}\rangle = E^{\text{exakt}}|\Psi^{\text{exakt}}\rangle \quad (3.1)$$

nicht analytisch gelöst werden. Die Hartree-Fock-Methode liefert eine approximierete Wellenfunktion Ψ^{GHF} mit der Energie E^{GHF} , die für die meisten Moleküle sogar mehr als 99 % der exakten Energie E^{exakt} ausmacht.^[45] Dennoch ist diese Genauigkeit für viele chemische Fragestellungen nicht ausreichend. Für chemische und spektroskopische Prozesse sind nicht absolute Energien, sondern Energiedifferenzen relevant, die in der Regel nur einen Bruchteil eines Prozents der elektronischen Energie ausmachen. Insbesondere wenn verschiedene Geometrien oder elektronische Zustände verglichen werden, können sich die Fehler der Hartree-Fock-Energien signifikant unterscheiden, sodass sie sich nicht kompensieren, sondern zu einem deutlichen Fehler der chemisch relevanten Energiedifferenz führen.

Wenn die Hartree-Fock-Wellenfunktion bereits eine qualitativ korrekte Beschreibung der exakten Wellenfunktion Ψ^{exakt} liefert, kann der Fehler auf die Behandlung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zurückgeführt werden. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert wird in der Hartree-Fock-Methode nicht die instantane Korrelation der Bewegung der Elektronen beschrieben, sondern nur die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem gemittelten Feld der übrigen erhalten. Der Fehler wird daher als dynamische Korrelation, die Energie als Korrelationsenergie bezeichnet,

$$E^{\text{corr}} = E^{\text{exakt}} - E^{\text{GHF}}. \quad (3.2)$$

Eine einfache Korrektur wird nach Møller und Plesset aus der Störungstheorie erhalten, wenn die Differenz der exakten zur gemittelten Elektron-Elektron-Wechselwirkung als Störung behandelt wird.^[46] In der Praxis wird häufig die Møller-Plesset-Korrektur zweiter Ordnung (MP2) für Grundzustandsenergien verwendet. Dieser Ansatz erfüllt zwar nicht das Variationsprinzip, d. h. die exakte Energie kann unterschritten werden, da aber nur Energiedifferenzen betrachtet werden, wird diese Eigenschaft als weniger wichtig eingeschätzt. Wichtiger ist dagegen die Eigenschaft der Größenkonsistenz. Die Korrelationsenergie eines Systems aus zwei nichtwechselwirkenden Subsystemen, z. B. zwei unendlich weit voneinander entfernten Molekülen, muss gleich der Summe der Korrelationsenergien der Subsysteme sein. Die störungstheoretische Behandlung der Elektronenkorrelation erfüllt diese Eigenschaft. Ihre Erweiterung auf elektronische Anregungen im Rahmen der Antworttheorie ist dagegen schwierig. Die meisten elektronischen Anregungen werden von Einelektronenanregungen aus der Grundzustandskonfiguration dominiert, daher sollte die Antworttheorie

nur auf Methoden angewendet werden, die Einfachanregungen explizit enthalten.^[47] Dies ist nicht der Fall für MP2. Zwei Varianten, wie trotz der fehlenden Einfachanregungen elektronisch angeregte Zustände zum MP2-Grundzustand definiert werden können, werden in Abschnitt 4.3 aufgezeigt.

Der effizienteste, wenn auch in der Praxis nicht variationelle Ansatz zur akkuraten Beschreibung der Energie und Wellenfunktion von Molekülen ist die Coupled-Cluster-Theorie (CC). Die exponentielle Parametrisierung der CC-Wellenfunktion führt zu einer größenkonsistenten Methode, selbst wenn der Anregungsoperator \hat{T} auf eine beliebig gewählte Ordnung von Anregungen beschränkt wird. Durch Beschränkung auf Einfach- und Zweifachanregungen wird die CCSD-Methode (*coupled cluster singles and doubles*) erhalten, die aufgrund der Zweifachanregungen einen wesentlichen Anteil der Korrelationsenergie liefert. Da zusätzlich Einfachanregungen im Clusteroperator enthalten sind, eignet sich die Methode auch zur Beschreibung von Eigenschaften angeregter Zustände auf Basis der Antworttheorie. Im Rahmen dieser Arbeit wird die verwandte CC2-Methode (*coupled cluster singles and approximated doubles*) verwendet. In den letzten 20 Jahren hat sich diese Methode für einkomponentige Wellenfunktionen als Referenz für Eigenschaften elektronisch angeregter Zustände etabliert. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals für zweikomponentige Wellenfunktionen entwickelt und effizient implementiert.

Ihre Ableitung aus den Gleichungen der CCSD-Methode für GHF-Referenzfunktionen wird im folgenden Abschnitt für die Grundzustandsenergie und -wellenfunktion erläutert. Die Berechnung von Anregungsenergien wird in Kapitel 4 beschrieben.

3.1.1. Die zweikomponentige CC2-Methode

Ausgehend von der allgemeinen zweikomponentigen Wellenfunktion Ψ^{GHF} kann die zweikomponentige CCSD-Wellenfunktion formuliert werden als

$$\Psi^{\text{CCSD}} = e^{\hat{T}} \Psi^{\text{GHF}}. \quad (3.3)$$

Der Operator \hat{T} beschreibt dabei anschaulich Anregungen von Elektronen in virtuelle Spinoren. Er kann zerlegt werden in eine Summe von Einfach- (\hat{T}_1) und Zweifachanregungen (\hat{T}_2):

$$\hat{T} = \sum_{\mu} t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2, \quad (3.4)$$

$$\hat{T}_1 = \sum_{\mu_1} t_{\mu_1} \hat{\tau}_{\mu_1} = \sum_{ia} t_i^a \hat{a}_a^{\dagger} \hat{a}_i, \quad (3.5)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{\mu_2} t_{\mu_2} \hat{\tau}_{\mu_2} = \frac{1}{2} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^{\dagger} \hat{a}_i \hat{a}_b^{\dagger} \hat{a}_j. \quad (3.6)$$

Da von allgemeinen zweikomponentigen Spinoren ausgegangen wird, können diese Anregungsoperatoren nicht weiter vereinfacht werden. Dies ist ein Unterschied zu einkomponentigen Methoden, bei denen der Ansatz reiner α - bzw. β -Spinorbitale dazu führt, dass nur Anregungen des Typs $\hat{a}_{a\alpha}^\dagger \hat{a}_{i\alpha}$ bzw. $\hat{a}_{a\beta}^\dagger \hat{a}_{i\beta}$ von Null verschiedene Amplituden liefern. Amplituden des Typs $t_{i\beta}^{a\alpha}$ tragen nicht zur Wellenfunktion bei. Der \hat{T}_1 -Operator im RHF-Fall kann daher vereinfacht werden zu

$$\hat{T}_1^{\text{RHF}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_i^{N_{\text{occ}}/2} \sum_a^{N_{\text{vir}}/2} t_i^a \left(\hat{a}_{a\alpha}^\dagger \hat{a}_{i\alpha} + \hat{a}_{a\beta}^\dagger \hat{a}_{i\beta} \right), \quad (3.7)$$

wobei N_{occ} die Zahl der besetzten Spinorbitale/Spinoren und N_{vir} die Zahl der virtuellen Spinorbitale/Spinoren bezeichnen.

Die Gesamtenergie wird durch Projektion der Diracgleichung mit der Referenzdeterminante $\langle \text{GHF} |$ bestimmt:

$$\langle \text{GHF} | \hat{\mathbf{H}} e^{\hat{T}} | \text{GHF} \rangle = E^{\text{CCSD}}. \quad (3.8)$$

Analog werden die Bestimmungsgleichungen der Amplituden durch Projektion mit $\langle \mu | e^{-\hat{T}}$ erhalten, die nach Anwendung der Baker-Campbell-Hausdorff-Entwicklung wie folgt lauten:

$$\langle \mu_1 | \hat{\mathbf{H}} + [\hat{\mathbf{H}}, \hat{T}_2] | \text{GHF} \rangle = 0 \equiv \Omega_{\mu_1}^{\text{CCSD}}, \quad (3.9)$$

$$\langle \mu_2 | \hat{\mathbf{H}} + [\hat{\mathbf{H}}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[\hat{\mathbf{H}}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \text{GHF} \rangle = 0 \equiv \Omega_{\mu_2}^{\text{CCSD}}. \quad (3.10)$$

Ω_μ wird als Vektorfunktion bezeichnet. Für die \hat{T}_1 -Transformation des Hamiltonoperators $e^{-\hat{T}_1} \hat{\mathbf{H}} e^{\hat{T}_1}$ wurde die Abkürzung $\hat{\mathbf{H}}$ eingeführt.

Da der Beitrag zur Korrelationsenergie mit zunehmendem Anregungslevel abnimmt, der Rechenaufwand (für genügend große Systeme) aber durch die höchste Anregungsordnung dominiert wird, ist es naheliegend, Näherungen in der Vektorfunktion der höchsten Anregungsordnung einzuführen.^[48] Ein möglicher Ausgangspunkt hierfür ist die Møller-Plesset-Zerlegung des Hamiltonoperators in den Fock-Operator $\hat{\mathbf{F}}$ und die Kern-Kern-Abstoßung als Operatoren nullter Ordnung. Das Fluktuationpotential, das die Differenz der exakten (nichtrelativistischen) Elektron-Elektron-Wechselwirkung zum gemittelten Fock-Potential beschreibt, wird als Störung definiert. In zweiter Quantisierung unter Verwendung normalgeordneter Operatoren

$$\hat{x}_N = \hat{x} - \langle \text{GHF} | \hat{x} | \text{GHF} \rangle \quad (3.11)$$

entspricht das Fluktuationpotential gerade \hat{g}_N und der ungestörte Teil des Hamiltonoperators $\mathbf{1}_2 E^{\text{GHF}} + \hat{\mathbf{F}}_N$,

$$\hat{\mathbf{H}} = \mathbf{1}_2 E^{\text{GHF}} + \hat{\mathbf{F}}_N + \mathbf{1}_2 \hat{g}_N. \quad (3.12)$$

Die Matrix $\mathbf{1}_2$ wird im Folgenden in Integralen über zweikomponentige Wellenfunktionen nicht explizit notiert.

Die zweikomponentige CC2-Methode wird erhalten, indem ausgehend von den CCSD-Gleichungen die Terme in der Vektorfunktion der Doppelanregungen vernachlässigt werden, die in zweiter oder höherer Ordnung beitragen. Dabei werden Doppelanregungen \hat{T}_2 als Parameter erster Ordnung aufgefasst, während Einfachanregungen \hat{T}_1 als Parameter nullter Ordnung behandelt werden.^[11] Die Gleichungen der Einfachanregungen bleiben unverändert,

$$\Omega_{\mu_1}^{\text{CC2}} = \Omega_{\mu_1}^{\text{CCSD}} , \quad (3.13)$$

$$\Omega_{\mu_2}^{\text{CC2}} \equiv \langle \mu_2 | \hat{g}_N + [\hat{\mathbf{F}}_N, \hat{T}_2] | \text{GHF} \rangle = 0 . \quad (3.14)$$

\hat{g}_N bezeichnet das \hat{T}_1 -transformierte Fluktuationpotential, das gegeben ist durch

$$\hat{g}_N = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} (pq|rs) \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_q \}_N , \quad (3.15)$$

$$(pq|rs) = \sum_{tuvw} x_{tp} y_{uq} (tu|vw) x_{vr} y_{ws} , \quad (3.16)$$

$$(tu|vw) = \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \left(\vec{\phi}_t(\mathbf{r}_1) \right)^\dagger \vec{\phi}_u(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \left(\vec{\phi}_v(\mathbf{r}_2) \right)^\dagger \vec{\phi}_w(\mathbf{r}_2) . \quad (3.17)$$

Die Transformationsmatrizen \mathbf{x} und \mathbf{y} wurden dabei definiert als

$$x_{tp} = \delta_{tp} - \sum_{ia} t_i^a \delta_{ti} \delta_{pa} , \quad y_{uq} = \delta_{uq} + \sum_{ia} t_i^a \delta_{ua} \delta_{qi} . \quad (3.18)$$

Als Folge der Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung kann aus der Vektorfunktion $\Omega_{abj}^{\text{CC2}}$ die Amplitude t_{ij}^{ab} in Abhängigkeit der Amplituden \mathbf{t}_S (S für *singles*, Einfachanregungen) direkt bestimmt werden:

$$t_{ij}^{ab} = \frac{(ai|bj)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} . \quad (3.19)$$

Hierbei wurde ausgenutzt, dass kanonische Spinoren verwendet werden. Die Lösung der CC2-Gleichungen kann somit auf die iterative Bestimmung der Amplituden der Einfachanregungen reduziert werden. Da für den Fall verschwindender Amplituden \mathbf{t}_S die Amplituden der Zweifachanregungen (3.19) in die der MP2-Methode übergehen, kann die CC2-Methode auch als MP2 mit iterativen Einfachanregungen verstanden werden. Auf diese Verwandtschaft wird unter Anderem in Abschnitt 4.3 näher eingegangen.

Die technische Umsetzung der iterativen Lösung der 2c-CC2-Gleichungen im TURBOMOLE-Programmpaket wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

3.1.2. Implementierung in das TURBOMOLE-Programmpaket

Die Implementierung der 2c-CC2-Methode in das RICC2-Modul kann als Verallgemeinerung des bestehenden 1c-UHF-CC2-Verfahrens^[17] auf komplexe, zweikomponentige Spinoren verstanden werden. Sie baut außerdem auf der 2c-MP2-Implementierung von Bischoff *et al.*^[49] auf. Bevor die einzelnen Zwischenstufen, die explizit im Programm aufgestellt werden, diskutiert werden, werden die relevanten Gleichungen in der Spinorbasis angegeben.

Vorbereitungen

Der erste Schritt zur technischen Umsetzung der zweikomponentigen CC2-Methode (2c-CC2) für Grundzustandsenergien und damit der zu lösenden Gleichung (3.9) ist die Auswertung der Operatoren. Die Vektorfunktion einer beliebigen Einfachanregung Ω_{ai}^{CC2} , wobei das Superskript CC2 im Folgenden weggelassen wird, folgt zu (3.20), wobei \hat{T}_1 -transformierte Integrale verwendet werden. Die Terme wurden dabei völlig analog zur einkomponentigen Vektorfunktion^[17] gruppiert und zur besseren Vergleichbarkeit auch analog benannt.

$$\Omega_{ai} = \Omega_{ai}^G + \Omega_{ai}^H + \Omega_{ai}^I + \Omega_{ai}^J \quad (3.20)$$

$$\Omega_{ai}^G = \sum_{jbc} (t_{ij}^{bc} - t_{ji}^{bc}) (jc|ab) \quad (3.21)$$

$$\Omega_{ai}^H = - \sum_{jkb} (t_{jk}^{ab} - t_{kj}^{ab}) (kb|ji) \quad (3.22)$$

$$\Omega_{ai}^I = \sum_{jb} (t_{ij}^{ab} - t_{ji}^{ab}) \tilde{F}_{jb} \quad (3.23)$$

$$\Omega_{ai}^J = \tilde{F}_{ai} \quad (3.24)$$

Die Elemente der \hat{T}_1 -transformierten Fockmatrix folgen aus der Transformation der Ein- und Zweielektronenintegrale zu

$$\tilde{F}_{ij} = F_{ij} + \sum_a F_{ia} t_j^a + \sum_{ka} t_k^a [(ij|ka) - (ia|kj)] , \quad (3.25a)$$

$$\tilde{F}_{jb} = F_{jb} + \sum_{kc} t_k^c [(jb|kc) - (kb|jc)] , \quad (3.25b)$$

$$\tilde{F}_{ai} = F_{ai} + (\varepsilon_a - \varepsilon_i) t_i^a + \sum_{kc} t_k^c [(ai|kc) - (ac|ki)] , \quad (3.25c)$$

$$\tilde{F}_{ab} = F_{ab} - \sum_i F_{ib} t_i^a + \sum_{kc} t_k^c [(ab|kc) - (ac|kb)] , \quad (3.25d)$$

wobei F_{jb} und F_{ai} null sind und die Blöcke besetzt-besetzt und virtuell-virtuell diagonal sind ($F_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$, $F_{ab} = \varepsilon_a \delta_{ab}$), da kanonische Spinoren verwendet werden.

Zur Reduktion des Rechenaufwands der Integralberechnung und -transformation sowie der

Größe von Integraldateien wird die RI-Näherung (*resolution of the identity*) bei der Berechnung der Zweielektronenintegrale (3.26) angewendet,

$$(pq|rs) = \sum_Q^{N_{\text{aux}}} B_{pq,Q} B_{rs,Q} \quad \text{bzw.} \quad (pq\tilde{r}s) = \sum_Q^{N_{\text{aux}}} \tilde{B}_{pq,Q} \tilde{B}_{rs,Q}, \quad (3.26)$$

wodurch formal die neue Methode 2c-RI-CC2 erhalten wird. Die Intermediate $\tilde{B}_{pq,Q}$ und $B_{pq,Q}$ enthalten dabei Dreindex-Zweielektronenintegrale über jeweils Paare von Basisfunktionen $\chi_\rho(\mathbf{r})\chi_\sigma(\mathbf{r})$ und eine Funktion einer zusätzlichen Auxiliärbasis. Das Intermediat $B_{ia,Q}$ tritt auch bei der Berechnung der zweikomponentigen MP2-Korrelationsenergie in seiner komplexen Form auf, weswegen es bereits im Rahmen der Arbeit von Bischoff ins RICC2-Modul implementiert wurde.^[49] Das Intermediat $\tilde{B}_{pq,Q}$ tritt dagegen im Kontext dieser Arbeit erstmals in der komplexen Form auf. Es wird entsprechend

$$\tilde{B}_{pq,Q} = \sum_{\rho\sigma} \sum_P (\rho\sigma|P) V_{PQ}^{-1/2} \begin{pmatrix} \Lambda_{\rho\rho,\alpha}^p \\ \Lambda_{\rho\rho,\beta}^p \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \Lambda_{\sigma q,\alpha}^h \\ \Lambda_{\sigma q,\beta}^h \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

berechnet. Anstelle reiner Spinorkoeffizienten \mathbf{c} werden bei der Berechnung der \hat{T}_1 -transformierten Integrale (3.27) die Integrale in der Atomorbitalbasis direkt mit Teilchen- (Λ^p , Gl. 3.28) und Lochtransformationskoeffizienten (Λ^h , Gl. 3.29) kontrahiert, die aus der Auswertung der \hat{T}_1 -Transformation folgen. Es wird daher zwischen der Atomorbitalbasis, der Spinorbasis und der Λ -Basis unterschieden. Die Verwendung der Λ -Basis hat den Vorteil, dass die effektive Anzahl der Matrixmultiplikationen beim Aufstellen von Ω_{ai} reduziert ist.

$$\vec{\Lambda}_{\rho q}^p = \begin{pmatrix} c_{\rho q}^\alpha \\ c_{\rho q}^\beta \end{pmatrix} - \sum_{ia} (t_i^a)^* \begin{pmatrix} c_{\rho i}^\alpha \\ c_{\rho i}^\beta \end{pmatrix} \delta_{aq} \quad (3.28)$$

$$\vec{\Lambda}_{\rho q}^h = \begin{pmatrix} c_{\rho q}^\alpha \\ c_{\rho q}^\beta \end{pmatrix} + \sum_{ai} t_i^a \begin{pmatrix} c_{\rho a}^\alpha \\ c_{\rho a}^\beta \end{pmatrix} \delta_{iq} \quad (3.29)$$

Anhand der Gleichungen (3.27), (3.28) und (3.29) können Unterschiede zur einkomponentigen RI-Methode UHF-CC2 verdeutlicht werden. Während im UHF-Fall das Intermediat $\tilde{B}_{pq,Q}^{\text{UHF}}$ als α oder β klassifiziert werden kann, enthält es im GHF-Fall Beiträge von beiden Spinkomponenten. Die Koeffizienten \mathbf{c}^{UHF} sowie sämtliche Intermediate sind im einkomponentigen Fall reell, im zweikomponentigen Fall dagegen komplex. In der Spinorbasis führt dies dazu, dass Intermediate wie z. B. $B_{ai,Q}^{\text{RHF}}$ und $B_{ia,Q}^{\text{RHF}}$ synonym verwendet werden können, wohingegen im zweikomponentigen Fall die Komplexkonjugation ($B_{ai,Q} = (B_{ia,Q})^*$) berücksichtigt werden muss. In der Λ -Basis bestehen diese Beziehungen unabhängig von der Referenzfunktion nicht mehr, die Intermediate $\tilde{B}_{ai,Q}$ und $\tilde{B}_{ia,Q}$ sind numerisch verschieden und müssen separat berechnet werden.

Übersicht des Programmablaufs

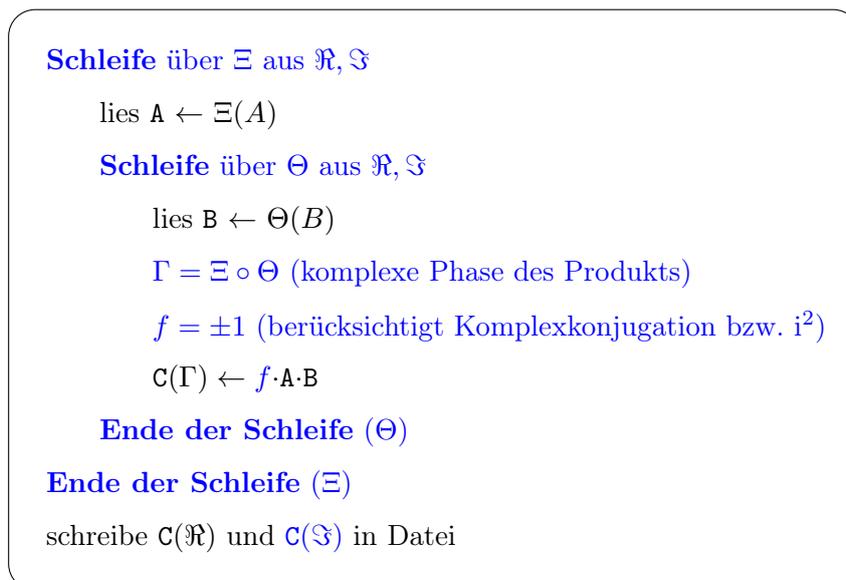
Die 2c-CC2-Methode wurde in das in FORTRAN geschriebene RICC2-Modul des Programmpakets TURBOMOLE implementiert. Die wesentliche Struktur des Moduls, das auch zur Berechnung von Ω_{ai}^{RHF} und Ω_{ai}^{UHF} verwendet wird,^[17] wurde beibehalten, was aufgrund der formalen Ähnlichkeit der Vektorfunktionen möglich ist. Dies hat den Vorteil, dass das Programm leichter um weitere Methoden basierend auf sowohl RHF-, UHF- als auch GHF-Referenzen erweitert werden kann. Auch ist die Wartung von referenzunabhängigen Komponenten des Moduls erleichtert. Der Nachteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass weiterhin der Datentyp REAL verwendet werden muss, sodass der Real- und Imaginärteil jedes Intermediats, z. B. in Matrixmultiplikationen, explizit behandelt werden müssen. Ausnahmen davon stellen Routinen dar, in denen Eigenwertprobleme oder lineare Gleichungssysteme gelöst werden. In diesen Fällen wurden neue Routinen für den zweikomponentigen Fall erstellt, die den Datentyp COMPLEX verwenden. Sämtliche Gleitkommazahlen werden in Felder der Größe 8 Bytes gespeichert.

Die Implementierung der einzelnen Intermediate der 2c-CC2-Methode für Grundzustandsenergien erfolgte jeweils entsprechend einer der drei folgenden Varianten. Variante 1, die hauptsächlich angewendet wurde, eignet sich für Routinen, in denen verschiedene Intermediate (z. B. $\tilde{B}_{ai,Q}$) eingelesen und miteinander multipliziert werden. Das Ergebnis wird in der Regel ebenfalls innerhalb der Routine in eine Datei geschrieben. Zum Beispiel wird die Rechenoperation $C = A \cdot B$ in Variante 1 entsprechend

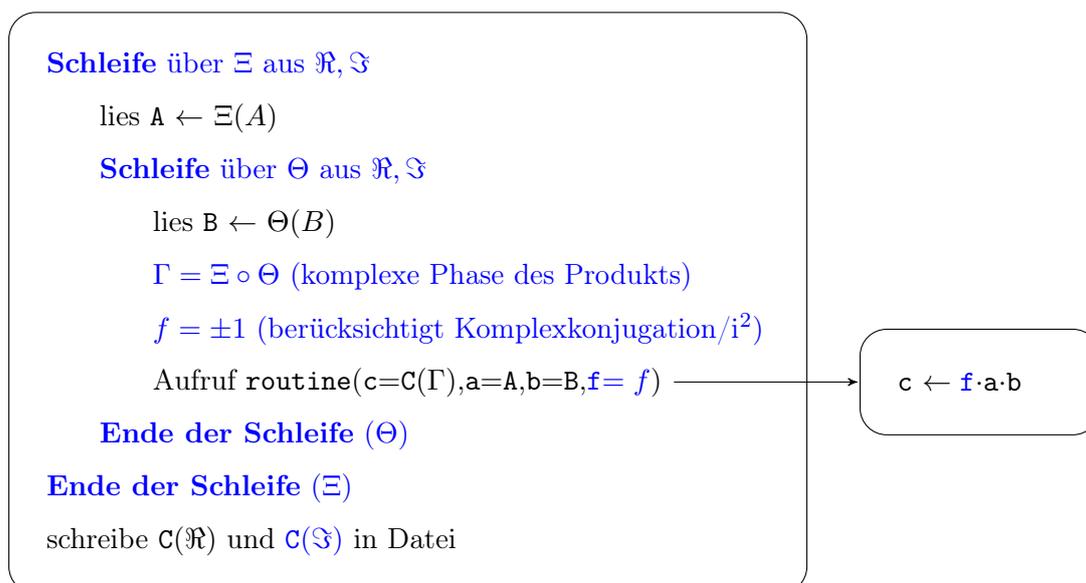
$$\begin{aligned}\Re(C) &\leftarrow +\Re(A) \cdot \Re(B) \\ \Im(C) &\leftarrow +\Re(A) \cdot \Im(B) \\ \Re(C) &\leftarrow +\Im(A) \cdot \Re(B) \\ \Im(C) &\leftarrow -\Im(A) \cdot \Im(B)\end{aligned}$$

schrittweise durchgeführt. Die Erweiterung einer Routine zur Programmierung dieser Variante ist in Abbildung 3.1a schematisch für das Beispiel der einfachen Multiplikation gezeigt. Die zweite Variante (Abbildung 3.1b) wurde in Fällen angewendet, in denen Intermediate an Routinen übergeben werden, in denen sie z. B. miteinander multipliziert werden. Das Ergebnis wird in einem Feld zurückgegeben. Zur Durchführung der Rechenoperation mit komplexen Größen wird daher die Routine, die dazu meist nur um einen Vorfaktor erweitert wurde, mehrfach aufgerufen. Diese Variante wurde auch verwendet, wenn ein Intermediat und das Produkt teilweise in der Atomorbitalbasis vorliegen, sodass die zwei Spinkomponenten separat behandelt werden müssen. Dies ist z. B. der Fall beim Aufstellen der Λ -Transformationskoeffizienten.

Während im Falle von Variante 1 also ein Routine, die das gewünschte Intermediat berechnet, explizit auf komplexe Größen erweitert wird, wird in Variante 2 im Wesentlichen die



(a) Variante 1: Modifikation der Routine, die das Intermediat berechnet.



(b) Variante 2: Modifikation der aufrufenden Routine.

Abbildung 3.1: Varianten 1 und 2 zur Erweiterung von Routinen auf komplexe Größen. Änderungen des zuvor reellen Verfahrens sind blau gekennzeichnet.

aufrufenden Hauptroutine verändert. Die dritte Variante wurde nur in Fällen angewendet, in denen Gleichungssysteme oder Eigenwertprobleme gelöst werden, da für die Lösung bestehende LAPACK-Routinen verwendet wurden. Hierbei wurden neue Routinen angelegt, die Intermediate in Felder des Datentyps COMPLEX kopieren. Diese komplexen Felder werden dann an effiziente Eigenwert- oder Gleichungssystemlöser übergeben. Das Ergebnis wird schließlich in ein Feld des Typ REAL zurückkopiert.

Eine Übersicht der Programmhierarchie der iterativen Optimierung der Amplituden ist in Abbildung 3.2 gegeben. Die einzelnen Routinen werden im Folgenden erklärt. Das Einlesen der Spinoren wurde bereits im Zuge der 2c-MP2-Methode implementiert.^[49] Diese Routinen konnten auch im 2c-CC2-Fall unverändert verwendet werden, weswegen sie nicht weiter erklärt werden.

Die Steuerung der iterativen Optimierung der Amplituden erfolgt in der Routine `cc2_solve_t0`, welche auf den zweikomponentigen Fall erweitert wurde. Die Amplituden $t_{\mu_1}^0$ werden mit einem Nullvektor initialisiert, bevor das iterative Verfahren gestartet wird. Sie werden in der Datei `CCR0-1-1--0` mit der Größe von $2 \cdot N_{\text{occ}} \cdot N_{\text{vir}}$ Gleitkommazahlen und bei Bedarf in einem entsprechend großen Feld gespeichert, wobei die erste Hälfte den Realteil der Dimension $N_{\text{occ}} \cdot N_{\text{vir}}$ enthält, die zweite entsprechend den Imaginärteil.

In jeder Iteration I wird aus den Amplituden $t_{\mu_1}^{I-1}$ die Vektorfunktion $\Omega_{\mu_1}^I$ in der Routine `ccvecfun` berechnet, welche ausführlich im nächsten Abschnitt erklärt wird. Anschließend wird die Korrelationsenergie entsprechend

$$E^{\text{CC2}} = \frac{1}{2} \sum_{ijab} [\Delta t_{ij}^{ab}(ia|jb) + t_i^a t_j^b (ia||jb)] = \frac{1}{2} \sum_{ia} \left(\sum_Q Y_{ai,Q} (B_{ai,Q})^* + t_i^a \tilde{F}_{ia} \right) \quad (3.30)$$

mit $\Delta t_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} - t_{ji}^{ab}$ in `cc_energy` berechnet. Da sämtliche Intermediate zuvor in `ccvecfun` berechnet wurden, belief sich die Verallgemeinerung der Routine `cc_energy` im Wesentlichen auf die Programmierung der komplexen Skalarprodukte als Produkte der Real- und der Imaginärteile (Variante 1).

Der Korrekturvektor $\Delta t_{\mu_1}^I$ der Amplituden $t_{\mu_1}^I$ kann z. B. durch einen Quasi-Newton-Schritt abgeschätzt werden, sodass ein neuer Satz von Amplituden entsprechend

$$t_i^{a,I+1} = t_i^{a,I} + \Delta t_i^{a,I} = t_i^{a,I} + \frac{\Omega_{ai}^I}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} \quad (3.31)$$

berechnet wird. Eine schnellere Konvergenz wird in der Regel erhalten, wenn Informationen aus mehreren Korrekturvektoren zur Abschätzung der Amplituden $t_{\mu_1}^{I+1}$ verwendet werden. Dies ist der Fall im DIIS-Verfahren^[50] (*direct inversion of the iterative subspace*). Da dieses Verfahren die Lösung eines linearen Gleichungssystems (3.32) umfasst, wurde entsprechend Variante 3 eine separate Routine für den komplexen Fall programmiert (`twocdiis`). Dort werden die Matrix und der Vektor in Feldern des Datentyps `COMPLEX` aufgestellt, sodass die Routine `zgesv` zur Lösung des Gleichungssystems verwendet werden kann.

$$\begin{pmatrix} \langle \Delta t_{\mu_1}^0 | \Delta t_{\mu_1}^0 \rangle & \langle \Delta t_{\mu_1}^0 | \Delta t_{\mu_1}^1 \rangle & \cdots & -1 \\ \langle \Delta t_{\mu_1}^1 | \Delta t_{\mu_1}^0 \rangle & \langle \Delta t_{\mu_1}^1 | \Delta t_{\mu_1}^1 \rangle & \cdots & -1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ -1 \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

Die Amplituden, mit denen die nächste Iteration gestartet wird, werden schließlich entsprechend (3.33) bestimmt.

$$t_i^{a,I+1} = \sum_{J=0}^I c_J \left(t_i^{a,J} + \Delta t_i^{a,J} \right) \quad (3.33)$$

Wenn die Norm der Vektorfunktion und die Änderung der Energie hinreichend klein sind, wobei der Anwender den Grenzwert selber wählen kann, gilt das Verfahren als konvergiert.

Die Berechnung der Vektorfunktion

Die Vektorfunktion wird in der Routine `ccvecfun` schrittweise zusammengesetzt. Die einzelnen Teilschritte können über die OpenMP-Schnittstelle (*open multi-processing*) parallel auf mehreren Prozessoren eines Computers durchgeführt werden.

Neben den Λ -Transformationskoeffizienten, die im GHF- aber auch im UHF-Fall durch mehrfache Aufrufe der Routine `cc_lambda` berechnet werden, werden die Dreiindexintegrale $B_{ia,Q}$, $\tilde{B}_{ai,Q}$ und $\tilde{B}_{ij,Q}$ benötigt. Die Integrale $B_{ai,Q}$ und $B_{ij,Q}$ werden in der ersten Iteration ($t_{\mu_1} = 0$) in der Routine `ccmkbaoi` berechnet und bleiben im gesamten Programmablauf erhalten. Die Erweiterung der Routine erfolgte bereits im Rahmen der 2c-MP2-Implementierung.^[49] Zur Berechnung der Intermediate in der Λ -Basis ($\tilde{B}_{ai,Q}$ und $\tilde{B}_{ij,Q}$) in den folgenden Iterationen wurde die Routine `ccmkbaoi` vollständig verallgemeinert.

Kontraktionen von Amplituden mit Dreiindexintegralen in der Spinorbasis werden in der verallgemeinerten Routine `cc_intij` gebildet:

$$i_Q = \sum_{kc} (B_{ck,Q})^* t_k^c \quad \text{und} \quad I_{kj,Q} = \sum_c (B_{ck,Q})^* t_j^c . \quad (3.34)$$

Um zu betonen, dass nicht das Integral $B_{ia,Q}$, sondern seine Komplexkonjugation $B_{ai,Q}$ gespeichert ist, wird in den Gleichungen in diesem Abschnitt die Formulierung $(B_{ai,Q})^*$ verwendet. Die Komplexkonjugation wird explizit in der Matrixmultiplikation durch einen Vorfaktor berücksichtigt, z. B.

$$\Re(I_{kj,Q}) = \sum_c \Re(B_{ck,Q}) \Re(t_j^c) + \sum_c \Im(B_{ck,Q}) \Im(t_j^c) , \quad (3.35)$$

$$\Im(I_{kj,Q}) = \sum_c \Re(B_{ck,Q}) \Im(t_j^c) - \sum_c \Im(B_{ck,Q}) \Re(t_j^c) . \quad (3.36)$$

Der besetzt-virtuell-Block der \hat{T}_1 -transformierten Fockmatrix \tilde{F}_{ia} (3.25b) wird in der auf komplexe Größen verallgemeinerten Routine `cc_fhatia` wie folgt berechnet:

$$\tilde{F}_{ia} = \sum_Q i_Q (B_{ai,Q})^* - \sum_{jQ} I_{ij,Q} (B_{aj,Q})^* . \quad (3.37)$$

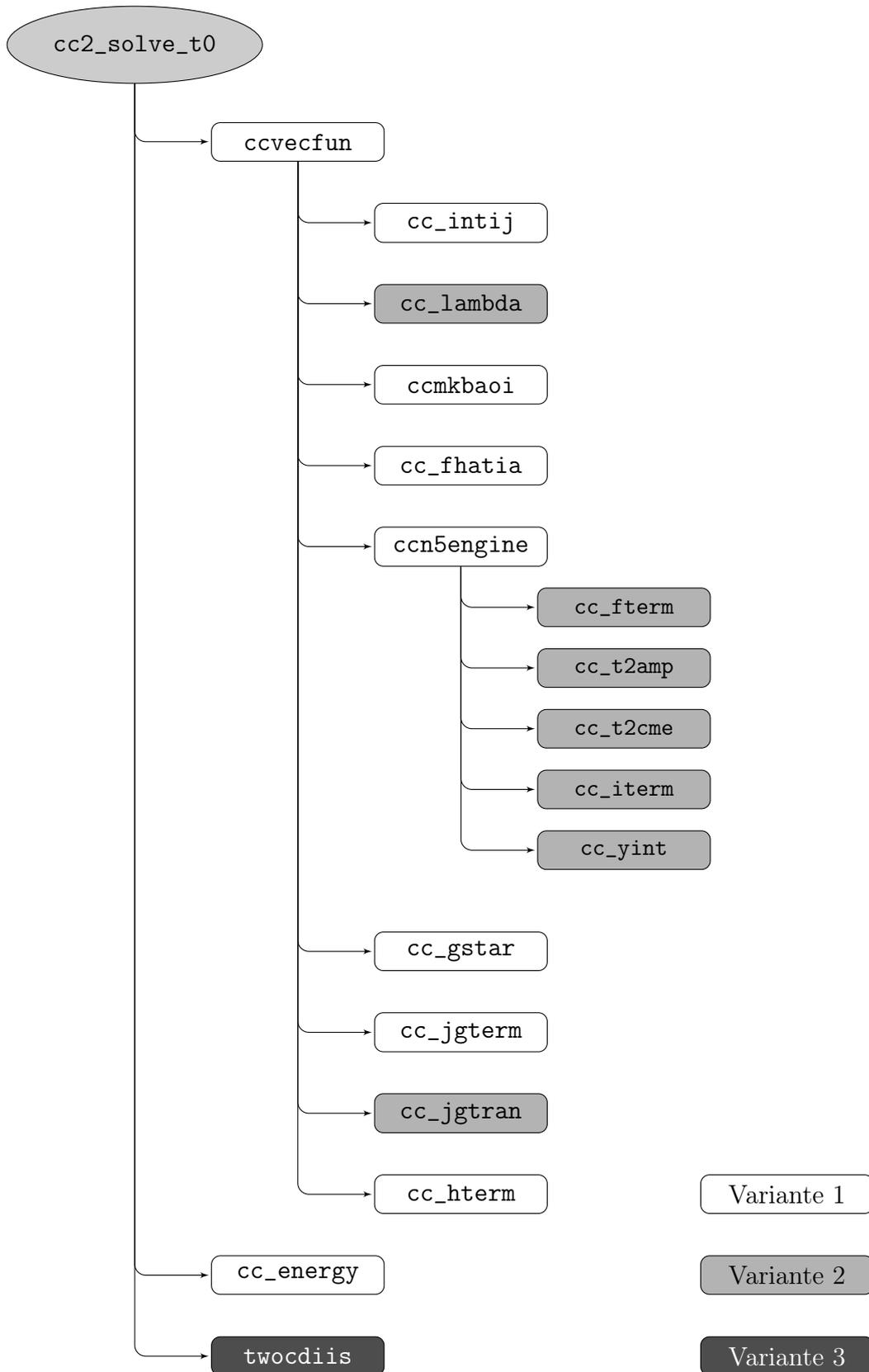


Abbildung 3.2: Programmhierarchie zur iterativen Optimierung der Amplituden. Farblich wurde gekennzeichnet, welche Variante bei der Erweiterung der jeweiligen Routine auf komplexe Größen hauptsächlich verwendet wurde.

Die Berechnung der Amplituden der Zweifachanregungen wird in `ccn5engine` gesteuert. Für Blöcke von Paaren besetzter Spinoren werden Amplituden von Zweifachanregungen als Produkt von $\tilde{B}_{ai,Q}$ -Intermediaten entsprechend Variante 2 in den Routinen `cc_fterm` und `cc_t2amp` berechnet,

$$t_{ij}^{ab} = \sum_Q \frac{\tilde{B}_{ai,Q} \tilde{B}_{bj,Q}}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (3.38)$$

antisymmetrisiert ($\Delta t_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} - t_{ji}^{ab}$, `cc_t2tcme`) und direkt zu Zwei- (Ω_{ai}^I) bzw. Dreiindexintermediaten (3.39) in `cc_itym` bzw. `cc_yint` entsprechend Variante 2 kontrahiert,

$$Y_{ai,Q} = \sum_{jb} \Delta t_{ij}^{ab} (B_{bj,Q})^*. \quad (3.39)$$

Die Speicherung aller Amplituden, welche eine Datei der Größe $2N_{\text{occ}}^2 N_{\text{vir}}^2$ Gleitkommazahlen benötigen würde, wird somit umgangen.

Der Beitrag Ω_{ai}^G (3.21) genauso wie der letzte Term in \tilde{F}_{ai} (3.25c) können theoretisch als Produkt des Intermediats $\tilde{B}_{ab,Q}$ mit $Y_{bi,Q}$ bzw. $\tilde{B}_{ki,Q}$ formuliert werden. Da das Intermediat $\{\tilde{B}_{ab,Q}\}$ der Größe $2N_{\text{aux}} N_{\text{vir}}^2$ Gleitkommazahlen für die meisten Anwendungen aufgrund der großen Anzahl von Basisfunktionen und damit der virtuellen Spinoren sehr groß ist, wird seine Aufstellung durch die schrittweisen Kontraktionen umgangen. Das Intermediat $\vec{\Gamma}_{\sigma i,P}$ der Größe $4N_{\text{BF}} N_{\text{occ}} N_{\text{aux}}$ Gleitkommazahlen wird in `cc_gstar` (3.40) nach Variante 1 und in Unterroutinen nach Variante 2 berechnet.

$$\vec{\Gamma}_{\sigma i,P} = \sum_Q V_{PQ}^{-1/2} \sum_b Y_{bi,Q}^\star \vec{c}_{\sigma b} + i_Q \vec{c}_{\sigma i} \quad (3.40)$$

$$Y_{bi,Q}^\star = Y_{bi,Q} - \sum_j \tilde{B}_{ji,Q} t_j^b + t_i^b i_Q \quad (3.41)$$

Dann wird es in `cc_jgterm` mit dem reellen Intergral $(\rho\sigma|P)$ multipliziert (Variante 1) und das Ergebnis $\vec{\Omega}_{\rho i}$ in `cc_jgtran` nach Variante 2 zum Beitrag zur Vektorfunktion transformiert (3.42).

$$\Omega_{ai}^{\text{JG}} = \sum_\rho \left(\vec{\Lambda}_{\rho a}^{\text{p}} \right)^\dagger \vec{\Omega}_{\rho i} \quad (3.42)$$

Der fehlende Beitrag von Ω_{ai}^{J} , der abhängig von den Spinorenergien ist, wird nachträglich in `ccvecfun` addiert.

Der letzte Beitrag zur Vektorfunktion wird entsprechend Variante 1 in `cc_hterm` und hierin entsprechend Variante 2 in `cc_hterm2` gebildet:

$$\Omega_{ai}^{\text{H}} = - \sum_{kQ} Y_{ak,Q} \tilde{B}_{ki,Q}. \quad (3.43)$$

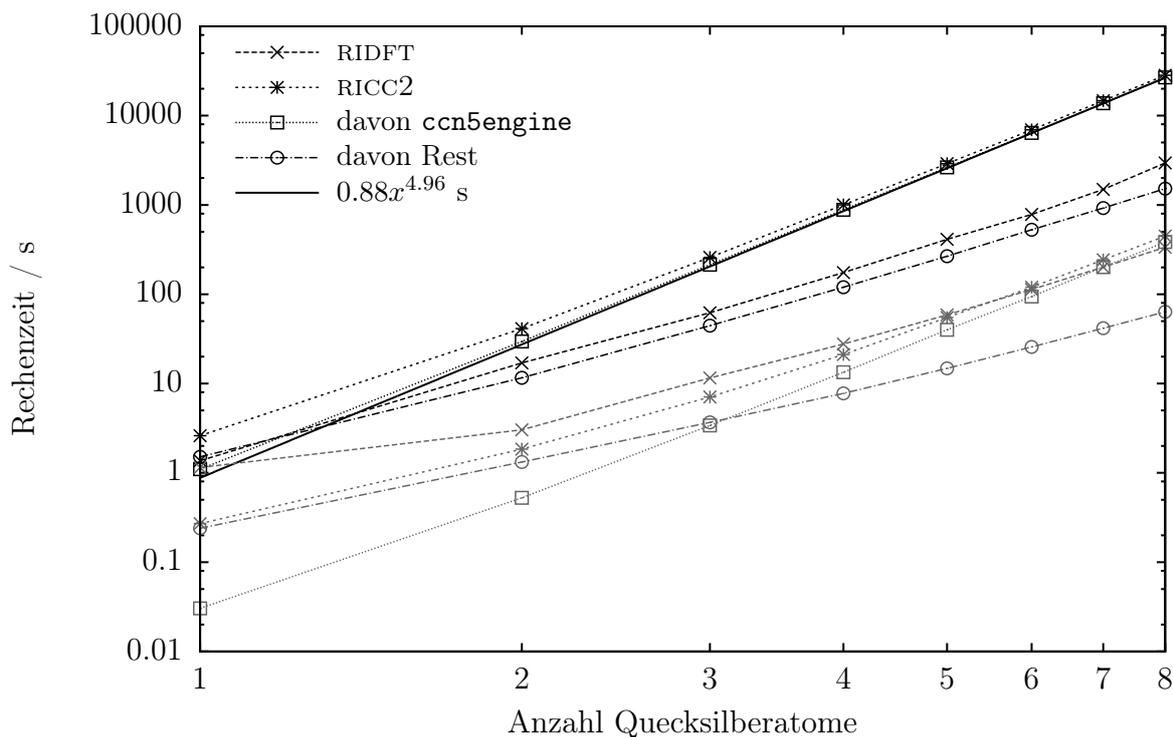


Abbildung 3.3: Rechenzeiten des 1c- (grau) und 2c-CC2-Grundzustandsverfahrens (schwarz) für Ketten aus Quecksilberatomen.

3.1.3. Speicherbedarf und zeitbestimmender Schritt

Um den Speicherbedarf der GHF-Implementierung relativ zur RHF-Variante abzuschätzen, können die Größen der einzelnen Intermediate verglichen werden. Im RHF-Fall werden nur halb so viele Orbitale in der Rechnung berücksichtigt, da mit paarweise besetzten Raumorbitalen gearbeitet wird. Da die Raumorbitale zudem reell sind, wird zusätzlich ein Faktor von 2 relativ zur GHF-Variante eingespart. Das komplexe GHF-Intermediat $\{\tilde{B}_{ai,Q}\}$ benötigt somit 8-mal mehr Festplattenspeicher als das RHF-Analogon.

Es ist naheliegend, dass die einzige Vierindexgröße t_{ij}^{ab} den Bedarf an Arbeitsspeicher dominiert. Alle übrigen Intermediate sind maximal Dreiindexgrößen. Theoretisch hätte t_{ij}^{ab} die Größe $2N_{\text{occ}}^2 N_{\text{vir}}^2$ Gleitkommazahlen und wäre damit 32-mal größer als im RHF-Fall. Tatsächlich werden die Amplituden aber für Paare besetzter Spinoren i, j berechnet. Um den Arbeitsspeicherbedarf zu verringern, werden der Real- und Imaginärteil der Amplituden der Zweifachanregungen nacheinander berechnet, es wird also nur ein Feld der Größe N_{vir}^2 Gleitkommazahlen benötigt, das somit nur viermal so groß ist wie im RHF-Fall.

Auch die Dreiindexintegrale werden nicht für alle besetzten Spinoren, sondern für Blöcke $N_{\text{batch}} \leq N_{\text{occ}}$ im Arbeitsspeicher gehalten, wobei die Größe der Blöcke vom verfügbaren Speicher abhängt. Die Blockgröße kann sich folglich für den RHF- und GHF-Fall unterscheiden, wenn das selbe Molekül mit dem gleichen Basissatz einkomponentig und zweikomponentig berechnet wird. Im Grenzfall sehr großer Systeme bzw. im Limit des mini-

malen verfügbaren Arbeitsspeichers benötigt das Intermediat $\tilde{B}_{ai,Q}$ also ein Feld der Größe $2N_{\text{aux}}N_{\text{vir}}$ Gleitkommazahlen und ist damit größer als das Feld für t_{ij}^{ab} , wenn die Anzahl der virtuellen Spinoren weniger als doppelt so groß ist wie die Anzahl an Hilfsfunktionen. Insgesamt werden in `ccn5engine` die sechs Dreiindexintermediate $\tilde{B}_{ai,Q}$, $\tilde{B}_{bj,Q}$, $B_{ia,Q}$, $B_{ib,Q}$, $Y_{ai,Q}$ und $Y_{bj,Q}$ simultan verwendet.

Im Limit sehr großer Systeme sind die zeitbestimmenden Schritte diejenigen, die die Amplituden der Zweifachanregungen explizit involvieren. Diese sind in (3.38) und (3.39) gegeben. Sie skalieren mit $N_{\text{vir}}^2 N_{\text{occ}}^2 N_{\text{aux}}$ und damit mit \mathcal{N}^5 in der Systemgröße \mathcal{N} , was analog zu den einkomponentigen Varianten ist. Dagegen unterscheiden sich die Vorfaktoren. Im GHF-Fall ist dieser um den Faktor 64 größer als im RHF-Fall, wobei ein Faktor 4 durch die komplexe Matrixmultiplikation auftritt und der Faktor 2^4 auf die Verwendung von N Spinoren anstelle von $\frac{N}{2}$ Raumfunktionen zurückzuführen ist. Alle übrigen Schritte skalieren maximal mit \mathcal{N}^4 .

Das Skalierungsverhalten der Rechenzeit wurde exemplarisch untersucht, wobei als Testsystem Ketten von Quecksilberatomen gewählt wurden. Der große Abstand der Atome von $20a_0$ wurde gewählt, sodass die interatomaren Wechselwirkungen, die den Charakter der Wellenfunktion signifikant verändern können, vernachlässigbar sind. Der für zweikomponentige Dirac-Hartree-Fock-Rechnungen optimierte Basissatz `dhf-TZVPP-2c`^[51] sowie das effektive Kernpotential `dhf-ecp-2c`^[52] die beide in der TURBOMOLE-Datenbank enthalten sind, wurden verwendet. Die zugehörigen RI-Basissätze wurden in der Hartree-Fock-Rechnung eingesetzt, für die CC2-Rechnung wurde der Auxiliarbasissatz `def2-TZVPP`^[53] bestehend aus 186 Gaußfunktionen verwendet. Pro Atom wurden in der CC2-Rechnung 12 Elektronen, was der Konfiguration $5d^{10}6s^2$ entspricht, und 126 virtuelle Spinoren explizit berücksichtigt. Der dem Programm vorgegebene verfügbare Speicher betrug pro Atom 100 MB. Zusätzlich wurden vergleichbare skalarrelativistische Rechnungen durchgeführt.

Die Rechenzeiten für die jeweilige RI-GHF-Rechnung (RIDFT) ausgehend von reellen Spinoren bzw. Orbitalen, die aus der erweiterten Hückel-Methode erhalten wurden, sowie der CC2-Berechnung (RICC2) sind in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Rechenzeit der Korrelationsrechnung wurde zusätzlich aufgeteilt in den Beitrag, der auf die Routine `ccn5engine` zurückgeführt werden kann, und den der übrigen Routinen.

Bereits für das System bestehend aus drei Quecksilberatomen wird im zweikomponentigen Fall über 80 % der Rechenzeit der Korrelationsrechnung durch die Routine `ccn5engine`, d. h. durch die Berechnung und Kontraktion der Amplituden der Zweifachanregungen Δt_{ij}^{ab} , dominiert. Dieser Anteil nimmt mit zunehmender Systemgröße weiter zu. Anhand der 2c-CC2-Datenpunkte wurden die Parameter der allgemeinen Potenzfunktion ax^b zu $a = 0.88 \pm 0.02$ s und $b = 4.96 \pm 0.01$ bestimmt. Die Funktion wurde ebenfalls in Abbildung

3.3 eingezeichnet. Sie bestätigt die theoretischen Überlegungen zum Skalierungsverhalten der Methode.

Im Falle der 1c-CC2-Rechnungen dagegen fällt auf, dass erst ab einer Systemgröße von sieben anstelle von drei Quecksilberatomen die Routine `ccn5engine` mehr als 80 % der Rechenzeit ausmacht. Da die untersuchten Kettenlängen nicht ausreichen, um eine aussagekräftige Potenzkurve, die die Extrapolation zu sehr großen Systemen erlaubt, zu bestimmen, werden stattdessen die CC2-Rechenzeiten der längsten Kette, Hg_8 , verglichen. Ihr Quotient beträgt 63 und bestätigt damit die theoretischen Überlegungen zum relativen Vorfaktor (64) der zwei Methoden.

3.2. Die zweikomponentige RPA-Methode

Die *random phase* Näherung (RPA) stellt eine akkurate Methode dar, um im Kontext der Dichtefunktionaltheorie die Korrelationsenergie des Grundzustands (3.44) zu berechnen. Ausgelöst durch die Arbeiten von Furche^[54] und Scuseria^[55] in 2008 wurde die RPA zum Gegenstand vieler Forschungsprojekte. Neben selbstkonsistenten Varianten^[56] wurden analytische Gradienten der Kernkoordinaten entwickelt.^[57] Auch wurden unter anderem der Einfluss des Austauschbeitrags,^[58,59] der im direkten RPA (dRPA) nicht berücksichtigt wird, und die Abhängigkeit von der Kohn-Sham- bzw. Hartree-Fock-Referenz untersucht.^[60] Einen explizit korrelierten Ansatz, mit dem die Konvergenz der Energie mit der Basissatzgröße beschleunigt werden kann, wurde in Referenz 61 gezeigt. Für weitere Entwicklungen basierend auf der RPA und Anwendungen wird auf aktuelle Übersichtsartikel^[62,63] verwiesen. Der wesentliche Erfolg der Näherung kann auf die folgenden drei Eigenschaften zurückgeführt werden. Sie eignet sich zur Beschreibung langreichweitiger Dispersionswechselwirkungen im Gegensatz zu konventionellen Dichtefunktionalen,^[64] sie ist parameterfrei und auch auf Systeme mit kleiner Bandlücke anwendbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die *random phase* Näherung zur Anwendung im Kontext zweikomponentiger Kohn-Sham-Rechnungen verallgemeinert, sodass sie auch auf Systeme angewendet werden kann, bei denen Spin-Bahn-Wechselwirkungen eine signifikante Rolle spielen. Sie eignet sich daher als Referenz für Grundzustandsenergien, mit denen Ergebnisse der 2c-CC2-Methode verglichen werden können. Während in dieser Arbeit die Energieberechnung über die zweikomponentige direkte Ring-Coupled-Cluster-Gleichung für Zweifachanregungen (2c-drCCD) programmiert wurde, wurde zeitgleich von Kühn^[65] eine Variante basierend auf der zeitabhängigen Hartree-Fock-Theorie entwickelt.

Im Folgenden wird die Plasmonformel für komplexe Kohn-Sham-Determinanten hergeleitet, die anschließend zu der 2c-drCCD-Gleichung umgeformt wird. Die Implementierung der Gleichung wird in Abschnitt 3.2.2 erklärt.

3.2.1. Herleitung der 2c-dRPA-Methode

Die Entwicklung der 2c-dRPA-Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Publikation 23 veröffentlicht. Hieran orientiert sich daher die folgende Herleitung. Die RPA-Korrelationsenergie^[62] wird im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durch die Integration über die Kopplungsstärke λ entsprechend

$$E^{\text{RPAcorr}} = \int_0^1 d\lambda \sum_{n \neq 0} (E_{\text{H}}[\rho_{\lambda n}] - E_{\text{H}}[\rho_{0n}]) \quad (3.44)$$

erhalten, wobei $\lambda = 0$ dem Kohn-Sham-Referenzsystem und $\lambda = 1$ dem physikalischen System entsprechen. Mit $E_{\text{H}}[\rho_{\lambda n}]$ wird hier das Coulombfunktional der n -ten Übergangsdichte mit der Kopplungsstärke λ bezeichnet. Das Coulombfunktional kann entsprechend

$$E_{\text{H}}[\rho_{\lambda n}] = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pq|rs) \langle \Psi_0^\lambda | a_p^\dagger a_q | \Psi_n^\lambda \rangle \langle \Psi_n^\lambda | a_r^\dagger a_s | \Psi_0^\lambda \rangle \quad (3.45)$$

berechnet werden. Die Wellenfunktionen Ψ_n^λ ($n = 0, 1, 2, \dots$) bezeichnen hierbei Eigenfunktionen des Hamiltonoperators

$$\hat{H}^\lambda = \hat{T} + \hat{V}^\lambda[\rho] + \lambda \hat{V}_{\text{ee}}, \quad (3.46)$$

wobei das Potential $\hat{V}^\lambda[\rho]$ garantiert, dass alle Wellenfunktionen Ψ_0^λ die Elektronendichte ρ des Systems liefern. Wenn eine Übergangsdichte definiert wird als

$$\rho_{\lambda n}(\mathbf{r}) = \sum_{rs} \left(\vec{\phi}_r(\mathbf{r}) \right)^\dagger \vec{\phi}_s(\mathbf{r}) \langle \Psi_n^\lambda | a_r^\dagger a_s | \Psi_0^\lambda \rangle, \quad (3.47)$$

kann das Coulombfunktional als Integral über zwei komplexe Dichten formuliert werden:

$$E_{\text{H}}[\rho_{\lambda n}] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \frac{\rho_{\lambda n}^*(\mathbf{r}_1) \rho_{\lambda n}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (3.48)$$

Um die Übergangsdichten der direkten RPA zu berechnen, wurde die zeitabhängige Kohn-Sham-Theorie verwendet, wonach An- und Abregungsvektoren $\mathbf{X}_{\lambda n}$ und $\mathbf{Y}_{\lambda n}$ als Lösung des nichthermiteschen Eigenwertproblems

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}_\lambda & \mathbf{B}_\lambda \\ \mathbf{B}_\lambda^* & \mathbf{A}_\lambda^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_\lambda \\ \mathbf{Y}_\lambda \end{pmatrix} = \omega_\lambda \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_\lambda \\ \mathbf{Y}_\lambda \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

erhalten werden. ω_λ bezeichnet die Diagonalmatrix der An- bzw. Abregungsenergien $\omega_{\lambda n}$. Anders als in der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie tritt dabei das Austausch-Korre-

lationsfunktional nicht in den Matrizen \mathbf{A}_λ (3.50) und \mathbf{B}_λ (3.51) auf.

$$(\mathbf{A}_\lambda)_{ai,bj} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + \lambda (ia|bj) \quad (3.50)$$

$$(\mathbf{B}_\lambda)_{ai,bj} = \lambda (ia|jb) \quad (3.51)$$

Aus den Eigenvektoren, die die Orthonormalitätsbedingung

$$\mathbf{X}_{\lambda n}^\dagger \mathbf{X}_{\lambda m} - \mathbf{Y}_{\lambda n}^\dagger \mathbf{Y}_{\lambda m} = \delta_{nm} \quad (3.52)$$

erfüllen, folgen die Übergangsdichten zu

$$\rho_{\lambda n}^{\text{dRPA}}(\mathbf{r}) = \sum_{ai} \left[(\mathbf{X}_{\lambda n})_{ai} \left(\vec{\phi}_a(\mathbf{r}) \right)^\dagger \vec{\phi}_i(\mathbf{r}) + (\mathbf{Y}_{\lambda n})_{ai} \left(\vec{\phi}_i(\mathbf{r}) \right)^\dagger \vec{\phi}_a(\mathbf{r}) \right]. \quad (3.53)$$

Die Übergangsdichten des Spezialfalls ($\lambda = 0$) können direkt ausgewertet werden, da \mathbf{A}_0 eine Diagonalmatrix und \mathbf{B}_0 null ist. Somit ist die Lösung dieses dRPA-Eigenwertproblems trivial. Die Summe über Produkte von Übergangsdichten $\rho_{0n}^{\text{dRPA}}(\mathbf{r})$ folgt damit zu:

$$\sum_{n \neq 0} (\rho_{0n}^{\text{dRPA}}(\mathbf{r}_1))^* \rho_{0n}^{\text{dRPA}}(\mathbf{r}_2) = \sum_{ai} \left(\vec{\phi}_i(\mathbf{r}_1) \right)^\dagger \vec{\phi}_a(\mathbf{r}_1) \left(\vec{\phi}_a(\mathbf{r}_2) \right)^\dagger \vec{\phi}_i(\mathbf{r}_2). \quad (3.54)$$

Wird diese Summe in (3.48) eingesetzt, kann $E_{\text{H}}[\rho_{0n}^{\text{dRPA}}]$ als Summe von Zweielektronenintegralen berechnet werden:

$$\sum_{n \neq 0} E_{\text{H}}[\rho_{0n}^{\text{dRPA}}] = \frac{1}{2} \text{tr} (\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_0). \quad (3.55)$$

Zur Berechnung von $E_{\text{H}}[\rho_{\lambda n}^{\text{dRPA}}]$ ($\lambda \neq 0$) wird der Ansatz von Furche^[54] verfolgt. In Gleichung (3.48) wird dazu $\rho_{\lambda n}^{\text{dRPA}}(\mathbf{r})$ eingesetzt. Dabei können die resultierenden Zweielektronenintegrale als Elemente der Matrizen $\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_0$, d. h. des zweiten Terms in (3.50) für $\lambda = 1$, und \mathbf{B}_1 identifiziert werden, sodass der Term als

$$E_{\text{H}}[\rho_{\lambda n}^{\text{dRPA}}] = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{\lambda n} \\ \mathbf{Y}_{\lambda n} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_0 & \mathbf{B}_1 \\ \mathbf{B}_1^* & \mathbf{A}_1^* - \mathbf{A}_0^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{\lambda n} \\ \mathbf{Y}_{\lambda n} \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

formuliert werden kann. Um diesen Ausdruck über die Kopplungsstärke zu integrieren, kann ausgenutzt werden, dass die Ableitung der Energie $\omega_{\lambda n}$ entsprechend des Hellmann-Feynman-Theorems genau den Ausdruck

$$\frac{d\omega_{\lambda n}}{d\lambda} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{\lambda n} \\ \mathbf{Y}_{\lambda n} \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_0 & \mathbf{B}_1 \\ \mathbf{B}_1^* & \mathbf{A}_1^* - \mathbf{A}_0^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{\lambda n} \\ \mathbf{Y}_{\lambda n} \end{pmatrix} = 2E_{\text{H}}[\rho_{\lambda n}^{\text{dRPA}}] \quad (3.57)$$

liefert. Wird dieser zusammen mit (3.55) in (3.44) eingesetzt und die Integration über die Kopplungsstärke durchgeführt, wird die Plasmongleichung erhalten:

$$E^{\text{dRPAcorr}} = \frac{1}{2} \text{tr}(\boldsymbol{\omega}_1 - \mathbf{A}_1) . \quad (3.58)$$

Um das Gleichungssystem der zeitabhängigen Kohn-Sham-Theorie in Gleichungen der Coupled-Cluster-Theorie zu überführen, wird zunächst die symmetrische Matrix $\mathbf{t} = \mathbf{Y}_1 \mathbf{X}_1^{-1}$ definiert, die die Dimension von Amplituden der Zweifachanregungen hat. Das Gleichungssystem (3.49) kann damit umgeschrieben werden zu

$$\mathbf{A}_1 + \mathbf{B}_1 \mathbf{t} = \boldsymbol{\omega}_1 , \quad (3.59)$$

$$\mathbf{B}_1^* + \mathbf{A}_1^* \mathbf{t} = -\mathbf{t} \boldsymbol{\omega}_1 . \quad (3.60)$$

Wenn nun Gleichung (3.59) in (3.60) eingesetzt wird, wird die zweikomponentige, direkte Ring-Coupled-Cluster-Gleichung erhalten, d. h. die Coupled-Cluster-Gleichung für Zweifachanregungen, bei der nur Beiträge berücksichtigt werden, die Ringdiagrammen entsprechen, und die Zweielektronenintegrale nicht antisymmetrisiert werden:

$$\mathbf{B}_1^* + \mathbf{A}_1^* \mathbf{t} + \mathbf{t} \mathbf{A}_1 + \mathbf{t} \mathbf{B}_1 \mathbf{t} = \mathbf{0} , \quad (3.61a)$$

$$(ai|bj) + \sum_{kc} (ai|kc) t_{kj}^{cb} + \sum_{kc} t_{ik}^{ac} (kc|bj) + \sum_{klcd} t_{ik}^{ac} (kc|ld) t_{lj}^{db} = (\varepsilon_i - \varepsilon_a + \varepsilon_j - \varepsilon_b) t_{ij}^{ab} . \quad (3.61b)$$

Ebenso wird ein alternativer Ausdruck für die Korrelationsenergie erhalten:

$$E^{\text{dRPAcorr}} = \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{B}_1 \mathbf{t}) . \quad (3.62)$$

Die erhaltenen 2c-drCCD-Gleichungen sind analog zum einkomponentigen Fall, der in Referenz 66 erstmals beschrieben wurde.

3.2.2. Implementierung

Analog zur 2c-CC2-Implementierung werden die Terme der 2c-drCCD-Gleichung durch Anwendung der RI-Näherung berechnet:

$$(A_1 - A_0)_{ai,bj} = \sum_Q (B_{ai,Q})^* B_{bj,Q} = (\mathbf{B}^* \mathbf{B}^\top)_{ai,bj} , \quad (3.63)$$

$$(B_1)_{ai,bj} = \sum_Q (B_{ai,Q})^* (B_{bj,Q})^* = (\mathbf{B}^* \mathbf{B}^\dagger)_{ai,bj} . \quad (3.64)$$

Die 2c-drCCD-Gleichung kann dann als Summe von Matrixprodukten formuliert werden,

$$\bar{\mathbf{T}} = \mathbf{B}\mathbf{B}^\top + \mathbf{B}\mathbf{Y}^\top + \mathbf{Y}\mathbf{B}^\top + \mathbf{Y}\mathbf{Y}^\top, \quad (3.65)$$

wobei die Matrix \mathbf{Y} wie bereits in Gleichung (3.39) als Kontraktion der Amplituden der Zweifachanregungen mit Dreindexintegralen definiert ist. Die Elemente der Matrix $\bar{\mathbf{T}}$ sind über

$$\bar{T}_{ai,bj} = t_{ij}^{ab} (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) \quad (3.66)$$

mit den Amplituden der Zweifachanregungen verknüpft. Die 2c-drCCD-Gleichung wird iterativ gelöst. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein FORTRAN-basiertes Computerprogramm erstellt, das im Folgenden erklärt wird. Es liest Spinorenergien und die komplexen Dreindexintegrale, die mit dem RICC2-Modul des TURBOMOLE-Programmpakets berechnet wurden, ein. Die Amplituden werden zunächst mit dem Nullvektor initialisiert, sodass die erste Iteration der direkten MP2-Lösung entspricht. In jeder Iteration I wird die Matrix $\bar{\mathbf{T}}^I$ (3.65) abhängig von den Amplituden \mathbf{t}^{I-1} aufgestellt, woraus im Anschluss nach (3.66) die Amplituden \mathbf{t}^I berechnet werden. Da die beiden Größen nicht gleichzeitig vorliegen müssen, werden sie im selben Feld gespeichert. Aus den Amplituden wird durch Matrixmultiplikation $\mathbf{Y} = \mathbf{t}\mathbf{B}^*$ berechnet, woraus die 2c-dRPA-Korrelationsenergie erhalten wird:

$$E^{\text{dRPAcorr}} = \frac{1}{2} \text{tr} (\mathbf{B}^\dagger \mathbf{Y}) . \quad (3.67)$$

Das Verfahren wird beendet, wenn die absolute Änderung der Energie das Konvergenzkriterium von standardmäßig $10^{-8} E_h$ unterschreitet. Zur Beschleunigung des Konvergenzverhaltens wurde ebenfalls das DIIS-Verfahren implementiert.

3.2.3. Beurteilung des Rechenaufwands

Im Grenzfall sehr großer Systeme dominieren die Berechnung von $\bar{\mathbf{T}}$ und \mathbf{Y} die Rechenzeit. Diese Schritte skalieren mit $N_{\text{vir}}^2 N_{\text{occ}}^2 N_{\text{aux}}$ und damit mit \mathcal{N}^5 mit der Systemgröße \mathcal{N} . Anders als beim 2c-CC2, wo die Amplituden der Zweifachanregungen aus denen der Einfachanregungen berechnet werden können, sodass das Aufstellen und Speichern des Feldes \mathbf{t}_D umgangen werden kann, müssen beim Lösen der 2c-drCCD-Gleichungen die Amplituden der Zweifachanregungen vollständig gespeichert werden. Der Speicherbedarf der 2c-drCCD-Methode ist daher für sehr große Systeme deutlich größer, wenn $N_{\text{occ}} N_{\text{vir}} \gg N_{\text{aux}}$ ist.

3.3. Anwendungen

In Abschnitt 3.1 wurde die Entwicklung der 2c-CC2-Methode für den elektronischen Grundzustand beschrieben. Die Motivation war dabei, den elektronischen Grundzustand im Vergleich zur 2c-Hartree-Fock-Methode akkurater zu beschreiben und gleichzeitig eine Methode zu erhalten, die für die Beschreibung elektronisch angeregter Zustände und ihrer Eigenschaften erweitert werden kann. Bevor diese Erweiterungen in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, soll an dieser Stelle die Genauigkeit der 2c-CC2-Methode im Vergleich zur 2c-Hartree-Fock- sowie der eng verwandten 2c-MP2-Methode exemplarisch untersucht werden. Als Referenz wurde dabei die 2c-dRPA-Methode gewählt, da dies den Vorteil bietet, dass die Berechnungen nicht nur alle unter Anwendung der RI-Näherung und der gleichen Basis- und Auxiliarbasissätze durchgeführt wurden, sondern auch die gleiche Entkopplungsmethode zum Erhalt des zweikomponentigen Einelektronenoperators verwendet wurde. Zusätzlich zu den zweikomponentigen Rechnungen wurden vergleichbare nichtrelativistische und skalarrelativistische Berechnungen durchgeführt, anhand derer untersucht wird, ob die erhaltenen Trends der Genauigkeit vom Grad der Beschreibung der relativistischen Effekte abhängig sind.

Im Rahmen der Entwicklung und der ersten Tests der 2c-dRPA-Methode konnte gezeigt werden, dass sie Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen vergleichsweise akkurat wie 4c-CCSD(T) beschreibt, aber wie auch die einkomponentigen Varianten^[67] Bindungsenergien leicht unterschätzt.^[23] Da dieser Fehler aber für nicht-, skalarrelativistische und spinabhängige Ergebnisse annähernd gleich ist, wurden zusätzlich einkomponentige CCSD(T)-Rechnungen unter Verwendung der gleichen Basissätze und Entkopplungsmethoden durchgeführt, anhand derer der Fehler der 2c-dRPA-Bindungsenergien abgeschätzt wurde.

Als exemplarische Testsysteme wurden die Halogenwasserstoffe HBr, HI und HAt gewählt sowie die Münzmetallhydride CuH, AgH und AuH, für die die Bindungslängen (r_e), harmonische Schwingungsfrequenzen (ω_e) und Dissoziationsenergien (D_e) berechnet wurden.

Technische Details

Alle Berechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programmpaket, das im Rahmen dieser Arbeit um die 2c-CC2-Methode erweitert wurde, unter Anwendung der RI-Näherung zur Berechnung der Zweielektronintegrale durchgeführt. Die Ausnahme hiervon stellen die Berechnungen der 2c-dRPA-Korrelationsenergien dar, die mit dem 2c-dRPA-Programm, das in Abschnitt 3.2.2 beschrieben wurde, durchgeführt wurden. Bei der Berechnung der dRPA-, MP2- und CC2-Korrelationsenergien wurden Anregungen aus den rumpfnahen Orbitalen bzw. Spinoren nicht berücksichtigt. Als Rumpf wurden dabei die Konfiguration [Ar] für Cu/Br, [Kr] für Ag/I und [Xe]4f¹⁴ für Au/At definiert. Im Falle der skalarrelativistischen und zweikomponentigen Rechnungen wurde die X2C-Implementierung^[68]

im TURBOMOLE-Programmpaket verwendet. Die dRPA-Rechnungen wurden basierend auf Kohn-Sham-Determinanten durchgeführt, die mit dem Dichtefunktional von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE)^[69] erhalten wurden.

Dekontrahierte relativistische ANO-Basissätze (*atomic-natural-orbital*)^[70,71] wurden ausgewählt, da sie sowohl für nichtrelativistische, skalarrelativistische als auch für Berechnungen mit Spin-Bahn-Wechselwirkungen geeignet sind. Der Fehler aufgrund des verwendeten Basissatzes wird daher für alle drei Varianten des Hamiltonoperators als gleich groß und aufgrund der Güte des Basissatzes als vernachlässigbar eingeschätzt. Ebenfalls wurden sämtliche Auxiliärbasissätze mit dem Kriterium ausgewählt, dass Fehler aufgrund der RI-Näherung vernachlässigbar sind im Hinblick auf die in Tabelle 3.2 angegebene Genauigkeit. Im Falle der PBE- und Hartree-Fock-Rechnungen wurde daher ein universeller Auxiliärbasissatz (jbas bzw. jkbas im TURBOMOLE-Jargon) für die Atome Br, I, At, Ag und Au bestehend aus 288 unkontrahierten Basisfunktionen (*56s50p44d38f32g26h20i14k8l*) verwendet. Dieser wurde als eine Sequenz von Exponenten im Verhältnis von 1 : 1.6 generiert beginnend mit dem kleinsten *s*-Exponenten von $0.02 a_0^{-2}$ und den kleinsten Exponenten der Funktionen mit einem Drehimpuls $\ell > 0$ von $\zeta_\ell = \zeta_0(2\ell + 3)/3$.^[72] Für Wasserstoff wurde der Basissatz aug-cc-pV5Z^[73] als ausreichend angesehen.

Die Berechnungen der Korrelationsenergien wurden unter Verwendung der Auxiliärbasissätze aug-cc-pV5Z^[74] für Wasserstoff und aug-cc-pwCV5Z-PP^[75] für die übrigen Atome durchgeführt (cbas).

Da die dRPA-Methode dazu neigt, Bindungsenergien leicht zu unterschätzen,^[67] wurden zusätzlich 2c-CCSD(T)-Potentialkurven aus den 2c-dRPA-Energien sowie der Abweichung der skalarrelativistischen dRPA- von der entsprechenden CCSD(T)-Potentialkurve abgeschätzt:

$$E^{2c\text{-CCSD(T)}} = E^{2c\text{-dRPA}} - E^{s\text{-dRPA}} + E^{s\text{-CCSD(T)}} . \quad (3.68)$$

Hierbei wurde also angenommen, dass die Spin-Bahn-Beiträge zur jeweiligen 2c-CCSD(T)-Energie gleich denen der 2c-dRPA-Energie sind. Aus diesen approximierten 2c-CCSD(T)-Potentialkurven wurden neben der jeweiligen Bindungsenergie auch der Gleichgewichtsabstand und die harmonische Schwingungswellenzahl erhalten.

Ergebnisse

In Tabelle 3.2 sind die Bindungslängen, Schwingungsfrequenzen und Dissoziationsenergien, die mit den Methoden Hartree-Fock, MP2, CC2, dRPA und CCSD(T) jeweils mit einem nichtrelativistischen, skalarrelativistischen und spinabhängigen Einelektronenoperator berechnet wurden, einander gegenübergestellt. Alle Methoden zeigen die gleichen Trends, die

Kapitel 3. Der elektronische Grundzustand

Tabelle 3.2: Bindungslängen (r_e), harmonische Schwingungsfrequenzen (ω_e) und Dissoziationsenergien (D_e) von Halogenwasserstoffen und Münzmetallhydriden für einen nichtrelativistischen (n), skalarrelativistischen (s) und zweikomponentigen (2c) Hamiltonoperator.

System	Methode	r_e/pm			ω_e/cm^{-1}			$D_e/\text{kcal mol}^{-1}$		
		n	s	2c	n	s	2c	n	s	2c
HBr	Hartree-Fock	140.7	140.4	140.4	2797	2789	2785	65.2	64.4	59.9
	MP2	140.7	140.4	140.5	2730	2721	2717	94.0	93.4	90.3
	CC2	140.8	140.5	140.6	2721	2712	2707	94.1	93.5	90.4
	dRPA(PBE)	141.8	141.5	141.6	2629	2619	2615	88.5	87.9	85.2
	CCSD(T)	141.5	141.2	(141.3)	2665	2655	(2650)	94.0	93.4	(90.3)
HI	Hartree-Fock	160.6	159.8	160.1	2465	2452	2431	54.5	52.9	45.3
	MP2	159.9	159.2	159.4	2430	2413	2392	81.1	79.8	73.5
	CC2	160.1	159.3	159.6	2420	2402	2382	81.1	79.9	73.6
	dRPA(PBE)	161.1	160.5	160.8	2332	2313	2290	77.3	76.0	71.4
	CCSD(T)	161.1	160.4	(160.7)	2356	2336	(2314)	81.5	80.3	(75.3)
HAt	Hartree-Fock	170.9	168.2	171.1	2315	2284	2116	49.3	45.5	28.4
	MP2	169.9	167.5	170.0	2294	2260	2115	75.3	72.7	56.0
	CC2	170.1	167.7	170.2	2283	2247	2101	75.3	73.0	56.4
	dRPA(PBE)	171.1	168.9	171.8	2204	2160	1993	74.0	71.8	56.2
	CCSD(T)	171.2	168.9	(171.8)	2217	2176	(2012)	76.0	73.6	(57.5)
CuH	Hartree-Fock	156.9	154.1	154.1	1642	1696	1697	32.8	34.1	34.1
	MP2	144.9	142.4	142.4	2024	2124	2125	61.3	64.1	64.2
	CC2	145.1	143.5	143.6	2145	2213	2212	67.4	71.4	71.4
	dRPA(PBE)	148.2	145.9	145.9	1888	1967	1967	60.7	63.1	63.2
	CCSD(T)	148.1	145.5	(145.5)	1881	1967	(1967)	62.3	64.9	(64.5)
AgH	Hartree-Fock	177.9	170.0	170.0	1475	1600	1602	26.3	28.6	28.7
	MP2	164.8	157.6	157.5	1742	1934	1936	48.9	53.8	53.9
	CC2	164.6	157.6	157.6	1744	1939	1940	50.0	55.6	55.7
	dRPA(PBE)	167.9	160.8	160.7	1620	1799	1801	50.4	55.0	55.1
	CCSD(T)	168.2	160.8	(160.8)	1623	1799	(1802)	51.9	56.4	(56.1)
AuH	Hartree-Fock	182.9	157.1	156.7	1474	2083	2106	25.1	40.1	41.3
	MP2	170.8	149.5	149.5	1686	2456	2467	45.5	71.3	72.4
	CC2	170.6	150.4	150.3	1683	2416	2424	46.9	74.6	75.6
	dRPA(PBE)	174.1	152.3	152.3	1560	2274	2287	47.9	70.1	70.9
	CCSD(T)	174.5	152.1	(152.0)	1567	2299	(2313)	49.2	73.0	(73.5)

im Folgenden kurz erläutert werden. Bei den untersuchten Systemen führen die skalarrelativistischen Effekte zu einer Kontraktion der s- und p-Schalen und damit der Bindungslängen. Diesem Effekt wirken im Falle der Halogenwasserstoffe die Spin-Bahn-Wechselwirkungen entgegen, was zu einer größeren Bindungslänge im Vergleich zum skalarrelativistischen Ergebnis führt. Im Falle von HAt ist dieser Effekt sogar so groß, dass die Bindungslänge, die unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Beiträgen erhalten wurde, größer ist als die der nichtrelativistischen Rechnung. Sowohl die skalarrelativistischen als auch die Spin-Bahn-Wechselwirkungen schwächen die Bindung in Halogenwasserstoffmolekülen, was anhand von geringeren Schwingungsfrequenzen und Dissoziationsenergien sichtbar wird. Im Gegensatz dazu führen die relativistischen Effekte zu größeren Schwingungsfrequenzen und Dissoziationsenergien der Münzmetallhydride.

Beim Vergleich der Ergebnisse relativ zu dRPA fällt auf, dass mit Ausnahme von Goldhydrid die Abweichungen unabhängig von der Wahl des Hamiltonoperators sind. Die Bindungslängen der Halogenwasserstoffe werden mit der Hartree-Fock-Methode im Mittel um 1 pm unterschätzt, wohingegen die der Münzmetallhydride im Mittel um 8 pm überschätzt werden. Im Falle von AuH wird die Abweichung bei Hinzunahme von skalarrelativistischen Effekten etwa halbiert. Die post-Hartree-Fock-Methoden MP2 und CC2 führen dagegen in allen Fällen zu einer kürzeren Bindungslänge als dRPA. Die Abweichung beträgt dabei im Mittel ebenfalls -1 pm für die Halogenwasserstoffe und -3 pm im Falle der Münzmetallhydride.

Auch die harmonischen Schwingungsfrequenzen der Halogenwasserstoffe werden durch die Korrelationseffekte nur wenig beeinflusst. Sie werden durch die Hartree-Fock-Methode im Mittel um 142 cm^{-1} , durch MP2 um 102 cm^{-1} und durch CC2 um 91 cm^{-1} überschätzt. Die Abweichungen sind im Falle der Münzmetalle erneut größer. Die Schwingungsfrequenzen werden durch die Hartree-Fock-Methode um 199 cm^{-1} im Mittel unterschätzt, wobei der Fehler der relativistischen Rechnungen von Goldhydrid mehr als verdoppelt ist verglichen mit dem Fehler der nichtrelativistischen Schwingungsfrequenz. Auch die Abweichungen der MP2- und CC2-Methoden nehmen zu, allerdings werden die Schwingungsfrequenzen systematisch überschätzt. Signifikante Unterschiede zwischen den MP2- und CC2-Frequenzen gibt es im Falle von CuH und AuH. Im ersten Fall ist der Fehler der CC2-Frequenzen fast doppelt so groß wie der der MP2-Schwingungsfrequenzen. Dagegen nimmt im Falle von AuH der Fehler beim Übergang von der nichtrelativistischen zur skalarrelativistischen Beschreibung um 44 % für MP2 zu, wohingegen es im CC2-Fall nur 15 % sind.

Da die dRPA-Methode dazu neigt, Bindungsenergien leicht zu unterschätzen,^[67] werden die Bindungsenergien mit den berechneten bzw. abgeschätzten CCSD(T)-Ergebnissen verglichen. Die Bindungsenergien werden mit der Hartree-Fock-Methode deutlich unterschätzt. Dieser Fehler wird durch die post-Hartree-Fock-Methoden MP2 und CC2 korrigiert, wofür die gemittelten absoluten Abweichungen aller Bindungsenergien 1.2 kcal mol^{-1} bzw.

1.8 kcal mol⁻¹ betragen. Sie sind damit kleiner als die Abweichungen der dRPA-Methode (2.7 kcal mol⁻¹).

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass bereits die Hartree-Fock-Methode qualitativ die Trends der Grundzustandseigenschaften der sechs Moleküle korrekt beschreibt, quantitativ die Fehler aber insbesondere für die Münzmetallhydride groß sind. Die Fehler können durch Verwendung der post-Hartree-Fock-Methoden MP2 und CC2 auch im zweikomponentigen Fall signifikant verringert werden. Auch hat die gute Übereinstimmung der Bindungsenergien mit der quantenchemischen Referenz gezeigt, dass die 2c-MP2- und 2c-CC2-Methoden abgeschlossenschalige Moleküle und offenschalige Systeme ähnlich akkurat beschreiben, was eine Voraussetzung zur akkuraten Beschreibung von vertikalen, elektronischen Anregungsenergien ist. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass für die meisten Systeme der Fehler annähernd unabhängig davon ist, ob eine skalarrelativistische oder zweikomponentige Rechnung durchgeführt wird.

3.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung der 2c-CC2-Methode für Grundzustandswellenfunktionen ausgehend von einer GHF-Wellenfunktion und ihre Implementierung in das TURBOMOLE-Programmpaket unter Verwendung der RI-Näherung beschrieben. Außerdem wurde aus einem allgemeinen Ausdruck der RPA-Korrelationsenergie die zweikomponentige Plasmongleichung und daraus die 2c-drCCD-Gleichung hergeleitet, womit die neue Methode 2c-dRPA erhalten wurde, die als Referenz für Grundzustandseigenschaften verwendet wurde. Die Programmierung der relevanten Gleichungen unter Verwendung RI-genäherter Zweielektronenintegrale in einem FORTRAN-basierten Programm wurde beschrieben.

Anhand von Bindungslängen, harmonischen Schwingungsfrequenzen und Dissoziationsenergien von Halogenwasserstoffen und Münzmetallhydriden wurde gezeigt, dass die 2c-CC2-Methode für Grundzustandseigenschaften für die hier untersuchten Systeme vergleichsweise akkurat ist wie die 2c-MP2-Methode und damit eine deutliche Verbesserung des Hartree-Fock-Ergebnisses darstellt. Die 2c-CC2-Grundzustandswellenfunktion erscheint somit als ein geeigneter Ausgangspunkt, um im Rahmen der linearen Antworttheorie elektronische Anregungen zu beschreiben. Dies wird im nächsten Kapitel beschrieben.

4. Energien elektronisch angeregter Zustände

Im vorherigen Kapitel wurde die in dieser Arbeit entwickelte 2c-CC2-Methode vorgestellt und das Verfahren ihrer Berechnung im Rahmen des TURBOMOLE-Programmpakets diskutiert. Wie ausgehend von dieser Methode Energien elektronisch angeregter Zustände erhalten werden können, wird in diesem Kapitel beschrieben. Dazu werden zunächst die EOM-CC-Theorie (*equation-of-motion*) und lineare Antworttheorie skizziert. Ihre Anwendung auf die 2c-CC2-Wellenfunktion wird in Abschnitt 4.2 beschrieben. Trotz des unterschiedlichen Ursprungs weisen die CIS(D_∞)-Methode und ADC(2)-Methode (*algebraic diagrammatic construction scheme up to second order*) eine Verwandtschaft zur CC2-Methode auf. Daher wurden aus den 2c-CC2-Gleichungen die zweikomponentigen CIS(D_∞)- und ADC(2)-Methoden im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergeleitet. In Abschnitt 4.5 wird erklärt, wie die relevanten Gleichungen der zwei Methoden in das RICC2-Modul implementiert wurden. Im Anschluss werden einerseits formale Unterschiede zu entsprechenden einkomponentigen Methoden diskutiert, andererseits explizit Rechenzeiten verglichen. Anhand exemplarischer Anwendungen der Methoden werden unter Anderem ihre Genauigkeiten diskutiert.

4.1. Die lineare Antwort- und EOM-CC-Theorie

In Abschnitt 3.1.1 wurde beschrieben, wie eine genäherte Wellenfunktion und Energie für den elektronischen Grundzustand erhalten werden können. Die Berechnung von Wellenfunktionen elektronisch angeregter Zustände gestaltet sich dagegen als wesentlich schwieriger. Beim Coupled-Cluster-Ansatz für den Grundzustand wurde angenommen, dass die Hartree-Fock-Wellenfunktion bereits eine qualitativ korrekte Beschreibung der Wellenfunktion liefert. Viele elektronisch angeregte Zustände dagegen sind Mehrdeterminantenprobleme, sodass eine einzige Hartree-Fock-Referenzdeterminante nicht ausreicht, um den Zustand zu beschreiben. Und selbst wenn der Zustand durch eine einzelne Determinante qualitativ korrekt beschrieben werden kann, gibt es kein universelles Verfahren, mit dem diese gefunden werden kann.

Um diese Probleme zu umgehen, wurden bereits vor über 30 Jahren verschiedene Ansätze entwickelt, mit denen die Energien und Eigenschaften ausgehend von der Coupled-

Cluster-Grundzustandswellenfunktion erhalten werden können. Hierbei handelt es sich um den *equation-of-motion-Coupled-Cluster-Ansatz* (EOM-CC),^[76] der insbesondere von Bartlett^[77–79] geprägt wurde, und die Anwendung der Antworttheorie ausgehend vom Ansatz einer zeitabhängigen Störung,^[80,81] die insbesondere Koch und Jørgensen^[82–84] vorangetrieben haben. Beide Ansätze werden unter Anderem in einem aktuellen Übersichtsartikel^[47] gegenübergestellt. Im Folgenden werden die Grundideen der Ansätze skizziert.

Die EOM-CC-Methode kombiniert die exponentielle Parametrisierung der Coupled-Cluster-Wellenfunktion mit einer linearen:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu}^n \hat{\tau}_{\mu} |\text{CC}\rangle = e^{\hat{T}} \sum_{\mu} C_{\mu}^n |\mu\rangle. \quad (4.1)$$

Formal kann diese Methode also als Konfigurationswechselwirkung (*configuration interaction*, CI) mit einer Coupled-Cluster-Referenzfunktion verstanden werden. Der Vorteil gegenüber klassischen CI-Methoden, die die Hartree-Fock-Wellenfunktion als Referenz verwenden, besteht in der Separation der Parameter in Korrelation (\mathbf{t}) und Anregung (\mathbf{C}). Nach Einsetzen der Wellenfunktion (4.1) in die zeitunabhängige Schrödinger- bzw. Diracgleichung wird durch Projektion mit $\langle\nu|e^{-\hat{T}}$ die folgende Eigenwertgleichung erhalten.

$$\sum_{\mu} \langle\nu|e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\mu\rangle C_{\mu}^n = E_n^{\text{CC}} C_{\nu}^n \quad \Leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} 0 & \eta_{\mu} \\ 0 & A_{\nu\mu}^{\text{CC}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0^n \\ C_{\mu}^n \end{pmatrix} = \Delta E_n^{\text{CC}} \begin{pmatrix} C_0^n \\ C_{\mu}^n \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass die Energien der einzelnen Zustände als Eigenwerte des Ähnlichkeitstransformierten Hamiltonoperators erhalten werden. Die Lösung, die dem Grundzustand entspricht, ist durch den Eigenvektor $(1, 0)^{\top}$ gegeben, für alle übrigen Lösungen ist $C_0^n = 0$. Die Anregungsenergien $\Delta E_n^{\text{CC}} = E_n^{\text{CC}} - E_0^{\text{CC}}$ sind daher Eigenwerte der Jacobimatrix \mathbf{A}^{CC} . Die Größe $\eta_{\mu} = \langle\text{HF}|e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\mu\rangle$ wird erst zur Berechnung von Lagrangemultiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}$ (Abschnitt 5.1.2) benötigt.

Die Anregungsenergien als Eigenwerte der Jacobimatrix werden auch aus der zeitabhängigen Störungstheorie erhalten, bei der eine periodische Störung,

$$\hat{V}(\mathbf{t}, \epsilon) = \sum_j \hat{x}_j \epsilon_j e^{-i\omega_j \mathbf{t}}, \quad (4.3)$$

angesetzt wird. Hierbei bezeichnet \mathbf{t} die Zeit, mit \mathbf{t} werden weiterhin Amplituden bezeichnet. ϵ_j ist mit der Frequenz ω_j assoziiert und entspricht der Feldstärke der Störung \hat{x}_j , welche ein Eielektronendipoloperator ist.^[84] Die Jacobimatrix wird dabei als zweite Ableitung der komplexen Lagrangefunktion (4.4) für verschwindende Störungen erhalten.

$$\mathcal{L}(\mathbf{t}, \epsilon, \mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) = \mathcal{Q}(\mathbf{t}, \epsilon, \mathbf{t}) + \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu}(\mathbf{t}, \epsilon) \left(\Omega_{\mu}(\mathbf{t}, \epsilon, \mathbf{t}) - i \frac{dt_{\mu}(\mathbf{t}, \epsilon)}{dt} \right) \quad (4.4)$$

Mit \mathcal{Q} wird die Quasienergie bezeichnet, die für verschwindende Störungen in die Coupled-Cluster-Energie übergeht. Die Polstellen der linearen Antwortfunktion des zeitlichen Mittels der Lagrangefunktion entsprechen den Frequenzen der Anregungen. Anschaulich wird dabei also untersucht, mit welchen Frequenzen das Dipolmoment des Moleküls oszilliert bzw. mit Licht welcher Frequenz das Molekül bestrahlt – oder gestört – werden muss, um einen bestimmten elektronischen Übergang – eine Antwort – zu bewirken.^[47]

Trotz des formalen Unterschieds liefern die zwei Ansätze die gleichen Bestimmungsgleichungen für die Anregungsenergien. Im Falle von Eigenschaften, wie z. B. Übergangsstärken, ist dies aber nicht der Fall. Während Übergangsstärken, die aus den Antwortfunktionen berechnet werden, auch für beschränkte CC-Entwicklungen größenkonsistent sind, erfüllen EOM-CC-Übergangsstärken nicht die wichtige Eigenschaft der Größenkonsistenz. Dieses Versagen ist auf den CI-artigen Ansatz (4.1) zurückzuführen.^[85] In dieser Arbeit (Kapitel 5) wurde daher die Antworttheorie gewählt, um die relevanten Gleichungen zur Berechnung von Eigenschaften herzuleiten.

In diesem Abschnitt wurde bisher eine allgemeine Coupled-Cluster-Wellenfunktion angenommen, mit der im Limit des vollständigen Anregungsoperators alle elektronisch angeregten Zustände zugänglich sind. Im vorangegangenen Kapitel wurde aber der Operator \hat{T} auf Einfach- und Zweifachanregungen beschränkt, wobei die Zweifachanregungen mit einer zusätzlichen Näherung versehen wurden. Als Folge eignet sich die 2c-CC2-Methode nur für Anregungsenergien, die von Eielektronenanregungen dominiert werden, Beiträge von Zweifachanregungen sind aufgrund der Näherung in $\Omega_{\mu_2}^{\text{CC2}}$ nur approximiert enthalten.

4.2. Die 2c-CC2-Methode für Anregungsenergien

Um die Jacobimatrix der 2c-CC2-Methode herzuleiten, bietet es sich an, die Formulierung als Ableitung der Lagrangefunktion zu verwenden, da diese bereits die genäherte Behandlung der Zweifachanregungen in Form der Vektorfunktion Ω_{D} (D für *doubles*, entsprechend S für *singles*) enthält.

$$A_{\mu\nu} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial t_\nu \partial t_\mu} \right)_{\epsilon=0} = \frac{\partial \Omega_\mu}{\partial t_\nu} \Big|_{\epsilon=0} \quad (4.5)$$

Die einzelnen Elemente der Jacobimatrix werden also durch Ableitung der Vektorfunktionen der Einfachanregungen (3.9) und der Zweifachanregungen (3.14) erhalten. Die Ableitung der \hat{T}_1 -Transformation führt dabei zu einem zusätzlichen Kommutator.

$$A_{\mu_1\nu_1}^{\text{CC2}} = \langle \mu_1 | [\hat{\mathbf{H}} + [\hat{\mathbf{H}}, \hat{T}_2], \hat{\tau}_{\nu_1}] | \text{GHF} \rangle \quad (4.6a)$$

$$A_{\mu_1\nu_2}^{\text{CC2}} = \langle \mu_1 | [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\tau}_{\nu_2}] | \text{GHF} \rangle \quad (4.6b)$$

$$A_{\mu_2\nu_1}^{\text{CC2}} = \langle \mu_2 | [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\tau}_{\nu_1}] | \text{GHF} \rangle \quad (4.6c)$$

$$A_{\mu_2\nu_2}^{\text{CC2}} = \langle \mu_2 | [[\hat{\mathbf{F}}, \hat{T}_2], \hat{\tau}_{\nu_2}] | \text{GHF} \rangle \quad (4.6d)$$

Die Auswertung der Integrale liefert die Elemente der vier Blöcke der 2c-CC2-Jacobimatrix in der Spinorbasis,

$$A_{ai,bj}^{\text{CC2}} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i)\delta_{ab}\delta_{ij} + \sum_{kc} t_k^c(ab|\tilde{||}kc)\delta_{ij} - \sum_{kc} t_k^c(ji|\tilde{||}kc)\delta_{ab} + (ai|\tilde{||}jb) + \sum_{kc} \Delta t_{ik}^{ac}(kc|\tilde{||}jb) - \delta_{ab} \sum_{kcd} t_{ik}^{dc}(kc|\tilde{||}jd) + \delta_{ij} \sum_{klc} t_{kl}^{ac}(kc|\tilde{||}lb), \quad (4.7a)$$

$$A_{ai,bjck}^{\text{CC2}} = \hat{P}_{jk}^{bc} \left[\delta_{ij}(ab|\tilde{||}kc) - \delta_{ab}(ji|\tilde{||}kc) + \delta_{ab} \left(\delta_{ij}\tilde{F}_{kc} - \delta_{ik}\tilde{F}_{jc} \right) \right], \quad (4.7b)$$

$$A_{aibj,ck}^{\text{CC2}} = -\delta_{ac}(ki|\tilde{||}bj) + \delta_{ik}(ac|\tilde{||}bj) - \delta_{bc}(ai|\tilde{||}kj) + \delta_{jk}(ai|\tilde{||}bc), \quad (4.7c)$$

$$A_{aibj,ckdl}^{\text{CC2}} = \delta_{ac}\delta_{ik}\delta_{bd}\delta_{jl}(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j), \quad (4.7d)$$

wobei die Kurzschreibweise $(pq|\tilde{||}rs) = (pq|rs) - (ps|rq)$ eingeführt wurde. Außerdem wurde ausgenutzt, dass Integrale des Typs $(ia|\tilde{||}jb)$ gleich ihrem jeweiligen Analogon in der Spinorbasis $(ia|jb)$ sind. Der Operator \hat{P}_{ij}^{ab} in (4.7b) erzeugt zwei Permutationen entsprechend

$$\hat{P}_{ij}^{ab} f(i, a, j, b) = f(i, a, j, b) + f(j, b, i, a). \quad (4.8)$$

Als Folge der Ähnlichkeitstransformation in den zugrunde liegenden CC-Gleichungen ist die Jacobimatrix bereits im einkomponentigen Fall nicht hermitesch. Im zweikomponentigen Fall ist sie zudem komplex, da die Wellenfunktion komplex ist. Die Eigenvektoren sind als Folge nicht orthogonal. Prinzipiell können somit also komplexe Eigenwerte erhalten werden. Da im Grenzfall eines vollständigen Anregungsoperators und einer vollständigen Basis die Coupled-Cluster-Wellenfunktion der exakten entspricht, werden auch die Anregungsenergien exakt und damit reell. Signifikante imaginäre Beiträge deuten somit auf eine unzureichende Beschreibung der Wellenfunktion hin. Tatsächlich wird die fehlende Hermitizität der Jacobimatrix zu einem gravierenden Problem der Coupled-Cluster-Methoden, wenn zwei Zustände der gleichen Symmetrie energetisch fast entartet sind. In der direkten Umgebung solcher konischen Durchdringungen treten Paare zueinander komplexkonjugierter Eigenwerte auf anstelle von reellen, fastentarteten Eigenwerten. Eine ausführliche Analyse dieses Problems ist in Referenz 86 zu finden.

Eine Besonderheit der CC2-Methode gegenüber der CCSD-Methode, die auch im zweikomponentigen Fall erhalten bleibt, wird anhand von Gleichung (4.7d) deutlich. Die Untermatrix $\mathbf{A}_{\text{DD}}^{\text{CC2}}$, die aus der Ableitung der Vektorfunktion der Zweifachanregungen $\mathbf{\Omega}_{\text{D}}^{\text{CC2}}$ nach den Amplituden \mathbf{t}_{D} folgt, ist eine reelle Diagonalmatrix. Als Folge können wie schon bei der Berechnung der Grundzustandsamplituden die Beiträge der Zweifachanregungen zu einem Eigenvektoren \mathbf{C}_{D}^n direkt aus den Einfachanregungen \mathbf{C}_{S}^n berechnet werden:

$$\mathbf{C}_{\text{D}}^n = -(\mathbf{A}_{\text{DD}}^{\text{CC2}} - \mathbf{1}\omega_n)^{-1} \mathbf{A}_{\text{DS}}^{\text{CC2}} \mathbf{C}_{\text{S}}^n. \quad (4.9)$$

Explizit folgt nach Einsetzen von (4.7d) und (4.7c)

$$\Delta C_{abj}^n = (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \omega_n)^{-1} \hat{P}_{ij}^{ab} \left[\sum_c C_{ci}^n(ac|\tilde{b}j) - \sum_k C_{ak}^n(ki|\tilde{b}j) \right] \quad (4.10)$$

Die Berechnung der Anregungsenergien kann somit formal auf die Berechnung der Eigenwerte einer effektiven Jacobimatrix,

$$\mathbf{A}^{\text{CC2,eff}}(\omega_n) = \mathbf{A}_{\text{SS}}^{\text{CC2}} - \mathbf{A}_{\text{SD}}^{\text{CC2}} (\mathbf{A}_{\text{DD}}^{\text{CC2}} - \mathbf{1}\omega_n)^{-1} \mathbf{A}_{\text{DS}}^{\text{CC2}}, \quad (4.11)$$

der Dimension $N_{\text{occ}}N_{\text{vir}} \times N_{\text{occ}}N_{\text{vir}}$ reduziert werden.^[17] Diese Matrix hängt aber über ω_n von ihren Eigenwerten ab, weswegen das zu lösende Eigenwertproblem nicht linear ist.

4.3. Verwandte Methoden

Aus der CC2-Jacobimatrix können die CIS(D_∞)- und ADC(2)-Matrizen hergeleitet werden.^[87] Diese Verwandtschaft besteht auch im Falle komplexer Matrizen. Überraschend ist dieser Zusammenhang, da die drei Methoden unterschiedliche Ursprünge haben. Die Herleitungen der CIS(D_∞)- und ADC(2)-Methoden werden im Folgenden kurz skizziert.

Die CIS(D_∞)-Methode wurde als Verallgemeinerung der störungstheoretischen Korrektur zweiter Ordnung für CIS-Energien, der CIS(D)-Korrektur (4.12), erhalten.^[88]

$$\omega_n^{\text{CIS(D)}} = \omega_n^{\text{CIS}} + (\mathbf{C}_S^n)^\dagger \left[\mathbf{A}_{\text{SS}}^{(2)} - \mathbf{A}_{\text{SD}}^{(1)} (\mathbf{A}_{\text{DD}}^{(0)} - \mathbf{1}\omega_n^{\text{CIS}})^{-1} \mathbf{A}_{\text{DS}}^{(1)} \right] \mathbf{C}_S^n \quad (4.12)$$

Diese Korrektur basiert auf der Møller-Plesset-Partitionierung des Hamiltonoperators, wobei die CIS-Matrix, die Beiträge des Fluktuationspotentials enthält, als ungestörte Matrix definiert wird. Die einzelnen Terme sind durch

$$A_{\mu_1\nu_1}^{(0)} = \langle \mu_1 | \hat{\mathbf{H}}_N | \nu_1 \rangle + \langle \mu_1 | \hat{g}_N \hat{T}_2 | \nu_1 \rangle, \quad (4.13a)$$

$$A_{\mu_1\nu_2}^{(1)} = \langle \mu_1 | \hat{g}_N | \nu_2 \rangle, \quad (4.13b)$$

$$A_{\mu_2\nu_1}^{(1)} = \langle \mu_2 | \hat{g}_N | \nu_1 \rangle, \quad (4.13c)$$

$$A_{\mu_2\nu_2}^{(0)} = \langle \mu_2 | \hat{\mathbf{F}}_N | \nu_2 \rangle \quad (4.13d)$$

gegeben. Während die CIS(D)-Korrektur nur für nichtentartete Zustände definiert ist, werden bei CIS(D_∞) alle Zustände als potentiell entartet angesehen, wodurch eine energieabhängige Korrektur der Matrix erhalten wird, die folglich von ihren eigenen Eigenwerten abhängt.

$$\mathbf{A}_{\text{SS}}^{\text{CIS}(D_\infty)}(\omega_n) = \mathbf{A}_{\text{SS}}^{(0)} + \mathbf{A}_{\text{SS}}^{(2)} - \mathbf{A}_{\text{SD}}^{(1)} (\mathbf{A}_{\text{DD}}^{(0)} - \mathbf{1}\omega_n)^{-1} \mathbf{A}_{\text{DS}}^{(1)} \quad (4.14)$$

Diese Matrix ist völlig analog zur effektiven CC2-Jacobimatrix (4.11). Tatsächlich entspricht die Matrix $\mathbf{A}^{\text{CIS}(\text{D}_\infty)}$ der CC2-Jacobimatrix, wenn die Amplituden der Einfachanregungen \mathbf{t}_s zu Null gesetzt werden, was durch Vergleich der Gleichungen (4.6) mit (4.13) deutlich wird. Dies gilt auch für den Grundzustand. Die Grundzustandsenergie der CIS(D $_\infty$)-Methode entspricht der MP2-Energie, die formal erhalten wird, wenn die Amplituden der Einfachanregungen im CC2-Grundzustand vernachlässigt werden.

$$\mathbf{A}^{\text{CIS}(\text{D}_\infty)} = \mathbf{A}^{\text{CC2}}|_{\mathbf{t}_s=0} \quad (4.15)$$

Die ADC-Methode (*algebraic diagrammatic construction scheme*) wurde ursprünglich aus der Greenschen Funktionstheorie abgeleitet.^[89,90] Wie in Referenz 91 gezeigt, kann sie als Erweiterung der Møller-Plesset-Theorie auf angeregte Zustände verstanden werden. Die ADC(2)-Methode kann daher ausgehend von der MP2-Wellenfunktion Ψ^{MP2} hergeleitet werden. Eine einfache, in der Regel nicht orthogonale Basis für Anregungen wird durch Anwendung des Anregungsoperators erzeugt.

$$\Psi_\mu^{\text{MP2}} = \hat{\tau}_\mu \Psi^{\text{MP2}} \quad (4.16)$$

Wird diese Basis durch das Gram-Schmidt-Verfahren orthogonalisiert, wird ein Satz von intermediären Zuständen $\{\Psi_\mu^{\text{ISR}}\}$ erhalten. Die Hamiltonmatrix $\langle \Psi_\mu^{\text{ISR}} | \hat{\mathbf{H}} - E^{\text{MP2}} | \Psi_\nu^{\text{ISR}} \rangle$ in der Basis dieser intermediären Zustände entspricht gerade der symmetrisierten CC2-Jacobimatrix, wenn die Amplituden der Einfachanregungen zu Null gesetzt werden.

$$\mathbf{A}^{\text{ADC}(2)} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{A}^{\text{CIS}(\text{D}_\infty)} + (\mathbf{A}^{\text{CIS}(\text{D}_\infty)})^\dagger \right) \quad (4.17)$$

Diese Matrix ist hermitesch. Nicht nur die Berechnung von Eigenschaften wird dadurch wesentlich erleichtert, die ADC(2)-Methode eignet sich auch – anders als CC2 oder CIS(D $_\infty$) – zur Beschreibung von konischen Durchdringungen. Weitere Hintergründe zur Theorie sind in einem aktuellen Übersichtsartikel^[92] zu finden.

Beide Methoden wurden ebenfalls in ihrer zweikomponentigen Form in das RICC2-Modul implementiert, was in Abschnitt 4.5 beschrieben wird.

4.4. Abgrenzung zu bestehenden Methoden

Zeitgleich mit dieser Arbeit wurden zwei vergleichbare wellenfunktionsbasierte Methoden entwickelt, von denen die zuvor skizzierten zweikomponentigen Methoden im Folgenden abgegrenzt werden soll. Zum Einen wurde von Pernpointner der ADC(2)-Ansatz ausgehend von einer vierkomponentigen Wellenfunktion entwickelt.^[93] Im Gegensatz zur skizzierten zweikomponentigen ADC(2)-Methode müssen dabei aufgrund des vierkomponen-

tigen Ansatzes Beiträge der positronischen Lösungen herausprojiziert werden. Da zudem Zweielektronenintegrale exakt berechnet und gespeichert werden, ist der Speicherbedarf der 4c-ADC(2)-Methode deutlich größer als der der RI-Methode, wodurch die Methode auf die Untersuchung kleinerer Moleküle beschränkt ist.

Ebenfalls im Jahre 2014 wurde von Wang *et al.* eine quasirelativistische EOM-CCSD-Methode veröffentlicht, bei der der Spin-Bahn-Operator erst in der post-Hartree-Fock-Rechnung berücksichtigt wird. Dies hat den Vorteil, dass reelle Orbitale anstelle von komplexen Spinoren verwendet werden können, wodurch nicht nur die Hartree-Fock-Rechnung, sondern auch die Integraltransformationen der Coupled-Cluster-Rechnung beschleunigt werden. Eine vergleichbare Näherung durchzuführen erscheint in der beschriebenen 2c-CC2-Methode, bei der im Gegensatz zur EOM-CCSD-Methode von Wang die RI-Näherung verwendet wird, dagegen nicht sinnvoll, da im RI-Verfahren die meisten Intermediate mit Amplituden kontrahiert sind, z. B. $\tilde{B}_{ai,Q}$, und damit trotzdem komplex wären. Die Reduktion des Rechenaufwands durch Verwendung der reellen Orbitale wäre damit also gering. Zusätzlich wäre die Formulierung als effektives, reduziertes Gleichungssystem dadurch nicht mehr vorteilhaft, da der Block \mathbf{A}_{DD} der Jacobimatrix aufgrund der Spin-Bahn-Integrale nicht mehr diagonal wäre. Als Folge müssten entweder die Beiträge der Zweifachanregungen \mathbf{t}_D bzw. \mathbf{C}_D explizit gespeichert werden, was zu einem signifikant erhöhten Speicherbedarf führen würde, oder die Inversion der Matrix \mathbf{A}_{DD} durchgeführt werden, was im Limit großer Moleküle der rechenzeitbestimmende Schritt wäre, der etwa mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^6)$ skalieren würde.

4.5. Implementierung

Wie bereits bei der Implementierung der 2c-CC2-Vektorfunktion wurden die zweikomponentigen RI-Methoden für angeregte Zustände unter Beibehalt der wesentlichen Programmstruktur des RICC2-Moduls implementiert, indem RI-Intermediate verwendet wurden, die zu denen des 1c-Verfahrens^[17] analog sind. Dabei wurde ausgenutzt, dass einige benötigte Intermediate bereits im Grundzustandsverfahren berechnet wurden. Andere Intermediate sind denen des Grundzustandsverfahrens formal sehr ähnlich, sodass die gleichen Routinen zur Berechnung nach geringer Modifikation verwendet werden konnten. Alle Teilschritte wurden über die OpenMP-Schnittstelle parallelisiert.

Zuerst werden die relevanten Gleichungen für 2c-CC2-Anregungsenergien und ihre Implementierung diskutiert. Die Gleichungen der 2c-CIS(D_∞)-, 2c-CIS- und 2c-ADC(2)-Jacobi-Rechtstransformationen sowie die notwendigen Modifikation des 2c-CC2-Programms werden im Anschluss diskutiert. Abschließend wird der methodenunabhängige Teil der Implementierung beschrieben.

4.5.1. Vorbemerkungen

Die effektive Jacobimatrix hat die Dimension $N_{\text{occ}}N_{\text{vir}} \times N_{\text{occ}}N_{\text{vir}}$ und damit die gleiche Dimension wie die Amplituden der Zweifachanregungen. Bereits im Falle eines einzelnen Quecksilberatoms, wie es in Abschnitt 3.1.3 modelliert wurde, hat die Matrix über zwei Millionen Elemente. Da man in der Regel nur an den kleinsten Eigenwerten, die den energetisch günstigsten elektronischen Übergängen entsprechen, interessiert ist, wird die sehr aufwändige Lösung des vollständigen Eigenwertproblems durch die Verwendung eines Unterraum-Verfahrens, des Davidsonverfahrens,^[94] umgangen. Hierbei werden die Eigenvektoren in eine kleine Basis aus Testvektoren entwickelt, die iterativ erweitert wird. Die Testvektoren haben jeweils die Dimension $N_{\text{occ}}N_{\text{vir}}$, der Beitrag der Zweifachanregungen wird entsprechend (4.9) bei Bedarf direkt berechnet. Wenn die Energien und die Normen der Residuumsvektoren einen Grenzwert unterschreiten, wird das Verfahren als konvergiert angesehen. Anstatt die effektive Jacobimatrix in der Basis aller $N_{\text{occ}}N_{\text{vir}}$ Einfachanregungen aufzustellen, wird sie in jeder Iteration in der Basis der Testvektoren aufgestellt. Daher wurde das Ergebnis ihrer Multiplikation mit einem Vektor von rechts, was im Folgenden als σ -Vektor bezeichnet wird, programmiert.

Nicht nur zur Beschleunigung des Verfahrens, sondern auch, weil die effektive Jacobimatrix von ihren Eigenwerten abhängt, ist es wichtig, Testvektoren zu verwenden, die eine gute Näherung der exakten Eigenvektoren darstellen. Hierzu bietet sich die 2c-CIS-Methode an, die daher ebenfalls für die Berechnung von Anregungsenergien implementiert wurde.

Die jeweiligen Gleichungen der Rechtstransformation der 2c-CIS-, 2c-CIS(D_∞)-, 2c-CC2- und 2c-ADC(2)-Jacobimatrix werden im Folgenden aufgezeigt.

4.5.2. Implementierung der σ -Vektoren

Die Rechtstransformation der 2c-CC2-Jacobimatrix

Die analytische Form des Produkts der Multiplikation der 2c-CC2-Jacobimatrix mit einem komplexen Vektor \mathbf{R} mit der reellen Frequenz ω_R wurde hergeleitet und in sinnvolle Terme zusammengefasst:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{ai}^{\text{CC2}}(\mathbf{R}) &= \sum_{bj} A_{ai,bj}^{\text{CC2,eff}}(\omega_R) R_{ai} \\
 &= \sum_{bj} A_{ai,bj}^{\text{CC2}} R_{ai} + \frac{1}{4} \sum_{jkbc} A_{ai,bjck}^{\text{CC2}} \Delta R_{bjck} \\
 &= \sigma_{ai}^{\text{CC2,0}}(\mathbf{R}) + \sigma_{ai}^{\text{CC2,G}}(\mathbf{R}) + \sigma_{ai}^{\text{CC2,H}}(\mathbf{R}) + \sigma_{ai}^{\text{CC2,I}}(\mathbf{R}) + \sigma_{ai}^{\text{CC2,J}}(\mathbf{R}) .
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Die Beiträge zu $\sigma_{ai}^{\text{CC2}}(\mathbf{R})$ wurden wie auch im einkomponentigen Fall^[17] in Terme zerlegt, die formal ähnlich zu denen der Vektorfunktion (3.20) sind, sodass wenn möglich die gleichen

Routinen zu ihrer Berechnung verwendet werden. Ihre Implementierung wird im Folgenden skizziert.

$$\sigma_{ai}^{\text{CC2,H}}(\mathbf{R}) = - \sum_{kld} \Delta R_{akdl} (ld|\tilde{k}i) = - \sum_{kQ} \check{Y}_{ak,Q}(\mathbf{R}) \tilde{B}_{ki,Q} \quad (4.19)$$

Der Beitrag $\sigma_{ai}^{\text{CC2,H}}(\mathbf{R})$ wird analog zu Ω_{ai}^{H} in `cc_hterm` zusammengesetzt. Im Gegensatz zum Grundzustandsbeitrag hängt dabei das Y -Intermediat vom Anregungsvektor ab. Es wird ebenfalls in `ccn5engine` entsprechend

$$\check{Y}_{ai,Q}(\mathbf{R}) = \sum_{bj} \Delta R_{ajib} B_{jb,Q}, \quad (4.20)$$

$$R_{ajib} = \sum_Q \frac{\check{B}_{ai,Q}(\mathbf{R}) \tilde{B}_{bj,Q} + \tilde{B}_{ai,Q} \check{B}_{bj,Q}(\mathbf{R})}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \omega_{\mathbf{R}}}, \quad (4.21)$$

gebildet. Das dazu benötigte Dreieindexintegral $\check{B}_{ai,Q}(\mathbf{R})$ wird in `ccmkbaoi` entsprechend

$$\check{B}_{ai,Q}(\mathbf{R}) = \sum_{\rho\sigma P} \left(\tilde{\Lambda}_{\rho a}^{\text{P}} \right)^\dagger \vec{\Lambda}_{\sigma i}^{\text{h}}(\mathbf{R}) (\rho\sigma|P) V_{QP}^{-1/2} - \sum_j R_{aj} \tilde{B}_{ji,Q} \quad (4.22)$$

berechnet mit den zustandsabhängigen Koeffizienten (`cc_slamrsp`, Variante 2)

$$\vec{\Lambda}_{\rho i}^{\text{h}}(\mathbf{R}) = \sum_a R_{ai} \begin{pmatrix} c_{\rho a}^\alpha \\ c_{\rho a}^\beta \end{pmatrix}, \quad \vec{\Lambda}_{\rho a}^{\text{h}}(\mathbf{R}) = 0, \quad (4.23a)$$

$$\vec{\Lambda}_{\rho i}^{\text{P}}(\mathbf{R}) = 0, \quad \vec{\Lambda}_{\rho a}^{\text{P}}(\mathbf{R}) = - \sum_i R_{ai}^* \begin{pmatrix} c_{\rho i}^\alpha \\ c_{\rho i}^\beta \end{pmatrix}. \quad (4.23b)$$

Der erste Term im Beitrag $\sigma_{ai}^{\text{CC2,I}}(\mathbf{R})$ (4.24) hängt ebenfalls von dem Vektor der Zweifachanregungen \mathbf{R}_{D} ab. Er wird direkt in `ccn5engine` völlig analog zu Ω_{ai}^{I} berechnet, der zweite Term wird in der Routine `ccn5item`, die für den zweikomponentigen Fall entsprechend Variante 1 ebenfalls verallgemeinert wurde, schrittweise gebildet.

$$\sigma_{ai}^{\text{CC2,I}}(\mathbf{R}) = \sum_{ld} \Delta R_{aidl} \tilde{F}_{ld} + \sum_{ld} \Delta t_{il}^{ad} D_{ld}(\mathbf{R}) \quad (4.24)$$

Das Intermediat $D_{ld}(\mathbf{R})$ wird dabei analog zur \hat{T}_1 -transformierten Fockmatrix \tilde{F}_{ld} (3.25b) in `cc_fhatia` berechnet. Im Unterschied zu \tilde{F}_{ld} ist es vom Anregungsvektor \mathbf{R}_{S} und nicht von den Grundzustandsamplituden abhängig.

$$D_{ld}(\mathbf{R}) = \sum_{kc} R_{ck} [(ld|kc) - (lc|kd)] = \sum_Q \check{I}_Q(\mathbf{R}) B_{dl,Q}^* - \sum_{kQ} \check{I}_{lk,Q}(\mathbf{R}) B_{dk,Q}^* \quad (4.25)$$

Die Intermediate $\check{i}_Q(\mathbf{R})$ und $\check{I}_{lk,Q}(\mathbf{R})$ sind dabei analog zu i_Q und $I_{lk,Q}$ (3.34) definiert. Die Beiträge $\sigma_{ai}^{\text{CC2,G}}(\mathbf{R})$ und $\sigma_{ai}^{\text{CC2,J}}(\mathbf{R})$ werden vergleichbar zu Ω_{ai}^{JG} in den gleichen Routinen schrittweise zusammengesetzt, wobei die Intermediate, die zwei Indizes virtueller Spinoren haben, vermieden werden.

$$\sigma_{ai}^{\text{CC2,G}}(\mathbf{R}) = \sum_{lcd} \Delta R_{cidl} (ld|ac) \quad (4.26)$$

$$\sigma_{ai}^{\text{CC2,J}}(\mathbf{R}) = \sum_{jb} R_{bj} (ai||jb) \quad (4.27)$$

Hierbei tritt im zweikomponentigen Fall erneut ein Intermediat in einer Mischbasis auf, das aufgrund der Spinorkoeffizienten komplex ist, gleichzeitig aber explizit in eine α - und β -Komponente separiert werden muss.

$$\begin{aligned} \vec{\Gamma}_{\rho i, P}(\mathbf{R}) = \sum_Q V_{QP}^{-1/2} \left(\sum_b \left[\check{Y}_{bi, Q}(\mathbf{R}) - \sum_j \check{B}_{ji, Q} R_{bj} + t_i^b \check{i}_Q(\mathbf{R}) \right] \vec{\Lambda}_{\rho b}^h \right. \\ \left. + \check{i}_Q(\mathbf{R}) \vec{c}_{\rho i} \right) \end{aligned} \quad (4.28)$$

Als zusätzlicher Term, der kein Analogon in der Vektorfunktion hat, tritt $\sigma_{ai}^{\text{CC2,0}}(\mathbf{R})$ auf.

$$\sigma_{ai}^{\text{CC2,0}}(\mathbf{R}) = \sum_b E_{ab}^{\text{CC2}} R_{bi} - \sum_j E_{ji}^{\text{CC2}} R_{aj} \quad (4.29)$$

Dieser Term entspricht zwei komplexen Matrixmultiplikationen, die entsprechend Variante 1 programmiert wurden. Die Matrix \mathbf{E}^{CC2} (4.30) ist unabhängig vom elektronischen Zustand, sie kann aus Integralen, die in der Grundzustandsrechnung bereits berechnet wurden, gebildet werden.

$$E_{ji}^{\text{CC2}} = \check{F}_{ji} + \sum_{lcd} \Delta t_{il}^{cd} (ld|jc) = \varepsilon_i \delta_{ji} + \sum_{\rho} \left(\vec{\Lambda}_{\rho i}^p \right)^\dagger \vec{\Omega}_{\rho j} \quad (4.30a)$$

$$\begin{aligned} E_{ab}^{\text{CC2}} &= \check{F}_{ab} - \sum_{kld} \Delta t_{kl}^{ad} (ld|kb) \\ &= \varepsilon_a \delta_{ab} + \sum_{\rho\sigma} \left(\vec{\Lambda}_{\rho a}^p \right)^\dagger \vec{\Lambda}_{\sigma b}^h \sum_{QP} i_Q V_{QP}^{-1/2} (P|\rho\sigma) + E'_{ab} \end{aligned} \quad (4.30b)$$

Im Falle von E_{ab}^{CC2} wird dabei ähnlich zu Ω_{ai}^{G} das Aufstellen des Intermediats $\check{B}_{ab, Q}$, das den Speicherbedarf dominieren würde, umgangen. Dabei wird die Matrix E'_{ab} schrittweise

in `cc_excab` gebildet:

$$E'_{ab} = - \sum_{kQ} B_{kb,Q} \left[\tilde{B}_{ak,Q} - B_{ak,Q} + \sum_j B_{jk,Q} t_j^a + Y_{ak,Q} \right]. \quad (4.31)$$

Diese Routine wurde entsprechend Variante 1 verallgemeinert.

Der 2c-CIS(D_∞)-σ-Vektor

Die Rechtstransformation der 2c-CIS(D_∞)-Matrix wird aus Gleichung (4.18) erhalten, indem die Amplituden der Einfachanregungen t_S zu Null gesetzt werden:

$$\sigma_{ai}^{\text{CIS(D}_\infty\text{)}}(\mathbf{R}) = \sigma_{ai}^{\text{CC2}}(\mathbf{R})|_{t_S=0}. \quad (4.32)$$

Die \hat{T}_1 -transformierten Integrale ($pq|rs$) bzw. $\tilde{B}_{pq,Q}$ gehen damit in ihre analoge Form in der Spinorbasis ($pq|rs$) bzw. $B_{pq,Q}$ über. Die Elemente der Fockmatrix \tilde{F}_{ab} und \tilde{F}_{ji} werden auf die Beiträge der Spinorenergien $\varepsilon_a \delta_{ab}$ und $\varepsilon_i \delta_{ij}$ reduziert. Genauso wird \tilde{F}_{ld} zu F_{ld} , was aufgrund der kanonischen Spinoren null ist, weswegen der erste Term von $\sigma_{ai}^{\text{CIS(D}_\infty\text{),I}}(\mathbf{R})$ (4.24) wegfällt.

Zur Berechnung des 2c-CIS(D_∞)-σ-Vektors mussten daher keine zusätzlichen Terme implementiert werden.

Die 2c-CIS-Methode

Die zweikomponentige Konfigurationswechselwirkungsmethode mit Einfachanregungen basiert auf dem GHF-Grundzustand. Die Energien der angeregten elektronischen Zustände werden als Eigenwerte der Hamiltonmatrix in der Basis aller Einfachanregungen erhalten. Zur Anwendung des Davidsonverfahrens wird daher das Produkt der Hamiltonmatrix mit einem Vektor \mathbf{R}_S von rechts benötigt:

$$\begin{aligned} \sigma_{ai}^{\text{CIS}}(\mathbf{R}) &= \sum_{jb} \langle \text{GHF} | \{ \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \}_N \hat{H}_N \{ \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \}_N | \text{GHF} \rangle R_{bj} \\ &= (\varepsilon_a - \varepsilon_i) R_{ai} + \sum_{jb} [(ai|jb) - (ab|ji)] R_{bj} \\ &= (\varepsilon_a - \varepsilon_i) R_{ai} + \sigma_{ai}^{\text{CIS(D}_\infty\text{),J}}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (4.33)$$

Auch dieses Produkt kann auf Terme zurückgeführt werden, die bereits im 2c-CC2-Fall enthalten sind. Lediglich das Produkt der reellen Differenzen der Spinorenergien mit dem komplexen Anregungsvektor wurde in `cc_rhtr` ergänzt. Im 2c-CC2-Fall ist dieser Beitrag in der Matrixmultiplikation in $\sigma_{ai}^{\text{CC2},0}(\mathbf{R})$ enthalten. Da im 2c-CIS-Fall die Matrix \mathbf{E}^{CC2} in eine reelle Diagonalmatrix mit den Spinorenergien als Diagonalelemente übergeht, wurde

die Aufstellung der Matrix umgangen, indem der Term direkt programmiert wurde.

Die Rechtstransformation der 2c-ADC(2)-Jacobimatrix

Zur Herleitung des σ -Vektors im 2c-ADC(2)-Fall lohnt es sich, die einzelnen Blöcke der zugrunde liegenden 2c-CIS(D_∞)-Matrix näher zu untersuchen. Die Matrix $\mathbf{A}_{DD}^{\text{CIS}(D_\infty)}$ ist diagonal und reell, sie wird folglich durch die Symmetrisierung entsprechend (4.17) nicht verändert. Auch fällt auf, dass mit dem Wegfall der \hat{T}_1 -Transformation die Blöcke $\mathbf{A}_{SD}^{\text{CIS}(D_\infty)}$ und $\mathbf{A}_{DS}^{\text{CIS}(D_\infty)}$ bereits zueinander adjungiert sind:

$$A_{\mu_1\nu_2}^{\text{CIS}(D_\infty)} = \langle \mu_1 | [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\tau}_{\nu_2}] | \text{GHF} \rangle = \langle \mu_1 | \hat{\mathbf{H}} | \nu_2 \rangle = \left(\langle \nu_2 | \hat{\mathbf{H}} | \mu_1 \rangle \right)^\dagger = \left(A_{\nu_2\mu_1}^{\text{CIS}(D_\infty)} \right)^\dagger. \quad (4.34)$$

Die ADC(2)-Jacobimatrix unterscheidet sich folglich ausschließlich in der Form des Blocks \mathbf{A}_{SS} von der 2c-CIS(D_∞)-Matrix, [87]

$$A_{\mu_1\nu_1}^{\text{ADC}(2)} = \frac{1}{2} \left[\langle \mu_1 | e^{-\hat{T}_2} [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\tau}_{\nu_1}] e^{\hat{T}_2} | \text{GHF} \rangle + \langle \text{GHF} | e^{\hat{T}_2^\dagger} [\hat{\tau}_{\mu_1}^\dagger, \hat{\mathbf{H}}] e^{-\hat{T}_2^\dagger} | \nu_1 \rangle \right]. \quad (4.35)$$

Die Rechtstransformation der 2c-ADC(2)-Jacobimatrix folgt damit zu

$$\begin{aligned} \sigma_{ai}^{\text{ADC}(2)}(\mathbf{R}) = & \sigma_{ai}^{\text{ADC}(2),0}(\mathbf{R}) + \sigma_{ai}^{\text{ADC}(2),\text{Ib}}(\mathbf{R}) + \sigma_{ai}^{\text{CIS}(D_\infty),\text{Ia}}(\mathbf{R}) \\ & + \sigma_{ai}^{\text{CIS}(D_\infty),\text{G}}(\mathbf{R}) + \sigma_{ai}^{\text{CIS}(D_\infty),\text{H}}(\mathbf{R}) + \sigma_{ai}^{\text{CIS}(D_\infty),\text{J}}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (4.36)$$

wobei die zusätzlichen Terme durch

$$\sigma_{ai}^{\text{ADC}(2),0}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_b (E_{ab} R_{bi} + E_{ba}^* R_{bi}) - \frac{1}{2} \sum_j (R_{aj} E_{ji} + R_{aj} E_{ij}^*), \quad (4.37)$$

$$\sigma_{ai}^{\text{ADC}(2),\text{Ib}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{kc} \Delta t_{ik}^{ac} D_{kc}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{kc} (ai || ck) \bar{D}_{kc}(\mathbf{R}) \quad (4.38)$$

gegeben sind und zur Hälfte aus Beiträgen des 2c-CIS(D_∞)-Rechtstransformation bestehen. Die übrigen Terme entsprechen im einkomponentigen Fall, d. h. im Fall einer reellen Jacobimatrix, genau der 2c-CIS(D_∞)-Linkstransformation. Da im zweikomponentigen Fall die Matrix aber komplex ist, sind die entsprechenden Terme komplexkonjugiert. Die Routinen `cc_intij`, `ccn5iterm` und `cc_fhatia` wurden daher erweitert, sodass zwischen der Linkstransformation und den 2c-ADC(2)-Beiträgen unterschieden wird.

In `ccn5iterm` wird die Matrix $\bar{D}_{kc}(\mathbf{R})$ entsprechend

$$\bar{D}_{kc}(\mathbf{R}) = \sum_{jb} (\Delta t_{kj}^{cb})^* R_{bj} \quad (4.39)$$

berechnet. Der zweite Term von $\sigma_{ai}^{\text{ADC}(2),\text{Ib}}(\mathbf{R})$ wird in `cc_fhatia` entsprechend (4.40) berechnet, wobei die mit Klammern angedeuteten Kontraktionen der Dreiindexgrößen mit $\bar{D}(\mathbf{R})$ zuvor in `cc_intij` gebildet werden.

$$\sum_{kc} (ai||ck) \bar{D}_{kc}(\mathbf{R}) = \sum_Q B_{ai,Q} \left(\sum_{kc} B_{ck,Q} \bar{D}_{kc}(\mathbf{R}) \right) - \sum_{Qk} B_{ak,Q} \left(\sum_c B_{ci,Q} \bar{D}_{kc}(\mathbf{R}) \right) \quad (4.40)$$

4.5.3. Programmablauf

Der Programmablauf zur Berechnung der Anregungsenergien mit der 2c-ADC(2)-, 2c-CIS(D_∞)- oder 2c-CC2-Methode gliedert sich in die folgenden Schritte. Nach der Berechnung der Grundzustandsamplituden, die in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurde, bzw. des $B_{ai,Q}$ -Intermediats und der 2c-MP2-Energie, werden die zustandsunabhängigen Intermediate $\{E_{ab}\}$ (4.30b) und $\{E_{ij}\}$ (4.30a) berechnet. Danach werden Startvektoren basierend auf den Spinoranregungen mit der kleinsten Energiedifferenz $\varepsilon_a - \varepsilon_i$ generiert, die auf dem Niveau der 2c-CIS-Methode mit dem Davidsonverfahren^[94] optimiert werden. Die so erhaltenen Vektoren dienen als Startvektoren für die iterative Berechnung der Anregungsvektoren auf dem 2c-CC2-, 2c-CIS(D_∞)- oder 2c-ADC(2)-Niveau. Die Berechnung erfolgt in einem zweigeteilten Verfahren. Der erste Teil besteht wie schon für die 2c-CIS-Vektoren aus der Davidsonmethode. Wenn ein vom Anwender gewähltes Konvergenzkriterium ΔE_{DIIS} von einem Zustand erreicht wird, wird dieser Vektor zusätzlich durch einen DIIS-Schritt optimiert. Erfüllen alle Anregungsenergien das zweite Konvergenzkriterium ΔE_{preopt} , wird der zweite Teil des iterativen Verfahrens gestartet. Hierbei wird die Jacobimatrix in der Basis der aktuellen Anregungsvektoren aufgestellt, die mithilfe des DIIS-Verfahrens weiter optimiert werden. Die Fehlervektoren werden dabei analog zum Davidsonverfahren über den Residuumsvektor abgeschätzt.

Die Erweiterung dieses Verfahrens auf den Fall zweikomponentiger Methoden bestand im Wesentlichen in der Programmierung der σ -Vektoren, die in Abschnitt 4.5.2 beschrieben wurde. Aber auch Änderungen des allgemeinen Verfahrens nicht nur aufgrund der komplexen Matrizen, sondern auch als Folge der neu zugänglichen Zustände wurden notwendig. Diese Änderungen werden im Folgenden erläutert.

4.5.4. Änderungen des allgemeinen Verfahrens

Da die 2c-Jacobimatrix (\mathcal{A}) auch in der Basis der Testvektoren $\{\mathbf{d}_n\}$ komplex ist, wurde eine neue Routine (`twocredeig`) geschrieben, die das allgemeine Gleichungssystem

$$\mathcal{A}\alpha = \omega S\alpha \quad (4.41)$$

löst, wobei \mathbf{S} die Überlappungsmatrix der im Allgemeinen nichtorthogonalen Testvektoren bezeichnet. Hierzu werden die Real- und Imaginärteile der Überlappungs- und Jacobimatrix, die zuvor als Skalarprodukte der Test- und σ -Vektoren entsprechend

$$\mathcal{A}_{nm} = (\mathbf{d}_n)^\dagger \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{d}_m) \quad \text{und} \quad S_{nm} = (\mathbf{d}_n)^\dagger \mathbf{d}_m \quad (4.42)$$

in der neuen Routine `twoc_updred` berechnet wurden, in Felder des Datentyps `COMPLEX` umgeschrieben. Aus den Eigenvektoren und -werten der Überlappungsmatrix wird $\mathbf{S}^{-1/2}$ berechnet, womit die Jacobimatrix in eine symmetrisch orthogonalisierte Basis überführt wird. Aus den Eigenvektoren $\boldsymbol{\alpha}^s$ dieser Matrix $\mathbf{S}^{-1/2} \mathcal{A} \mathbf{S}^{-1/2}$ werden die Eigenvektoren in der Basis der Testvektoren durch Multiplikation mit $\mathbf{S}^{-1/2}$ erhalten, deren reelle und imaginäre Komponenten getrennt in Feldern des Typs `REAL` gespeichert werden.

Die einzelnen Eigenvektoren werden im Anschluss in der entsprechend Variante 1 erweiterten Routine `cc_fullspvec` in die Spinorbasis expandiert und in eine Datei geschrieben.

Das einkomponentige Verfahren wurde für die Berechnung nichtentarteter Zustände entwickelt. Im zweikomponentigen Fall treten Entartungen und Fastentartungen dagegen sehr häufig auf, was in Abschnitt 4.6 begründet wird. Um zu verhindern, dass im Falle von `CC2` oder `CIS(D∞)` die zugehörigen Vektoren linear abhängig werden, wurde für den zweikomponentigen Fall die Option implementiert, Vektoren entarteter Zustände mit dem Gram-Schmidt-Verfahren zu orthogonalisieren (`cc_orthdegen`). Als Grenzwert wurde ein Energieunterschied von weniger als $10^{-6} E_h$ gewählt. Diese Option kann durch den Zusatz in der `control`-Datei `$excitations noorthdegen` deaktiviert werden.

Als zweite Option, die insbesondere für fastentartete Zustände der gleichen Symmetrie notwendig wurde, wurden in Anlehnung an die von Köhn *et al.*^[86] vorgeschlagene Korrektur die Energien zweier Zustände n und m sowie deren zugehörige Eigenvektoren \mathbf{C}_S^n und \mathbf{C}_S^m korrigiert, wenn der Realteil des Energieunterschieds $\Re(E_m - E_n)$ und die Summe der Imaginärteile $\Im(E_m + E_n)$ jeweils weniger als $10^{-5} E_h$ betragen. Da die `CC2`-Anregungsvektoren nicht zwingend orthogonal sind, wird eine korrigierte Überlappung Σ (4.43) verwendet, wobei x abhängig davon, ob $\lambda = E_m - E_n$ reell oder imaginär ist, durch den Betrag der Überlappung der unkorrigierten Vektoren $S_{\text{unkor}} = |(\mathbf{C}_S^n)^\dagger \mathbf{C}_S^m|$ bzw. sein Inverses gegeben ist.

$$\Sigma = S_{\text{max}} \tanh\left(\frac{x}{S_{\text{max}}}\right) \quad \text{mit} \quad \begin{cases} x = S_{\text{unkor}} & \text{wenn } \Im(\lambda) \approx 0, \\ x = (S_{\text{unkor}})^{-1} & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.43)$$

Diese Überlappung wird erzeugt, indem die Vektoren zunächst symmetrisch orthogonalisiert und anschließend linearkombiniert werden. Die maximale Überlappung S_{max} wurde wie in Referenz 86 vorgeschlagen zu 0.2 gesetzt. Die Energien der zwei Zustände werden

entsprechend

$$E_{\pm} = \begin{cases} \frac{1}{2}(E_m + E_n) \pm \frac{|\lambda|}{\sqrt{1-S_{\text{unkor}}^2}} & \text{wenn } \Im(\lambda) \approx 0, \\ \frac{1}{2}(E_m + E_n) \pm \frac{|\lambda S_{\text{unkor}}|}{\sqrt{1-S_{\text{unkor}}^2}} & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.44)$$

gesetzt und sind somit auch im Falle einer imaginären Aufspaltung, die in der Nähe einer konischen Durchschneidung auftritt, reell. Für sehr kleine S_{unkor} haben weder die Korrektur der Vektoren noch der Energie einen signifikanten Einfluss. Erst für den Fall einer zunehmenden linearen Abhängigkeit der Vektoren, wie sie in der Umgebung einer konischen Durchschneidung auftritt, wirkt sich diese Korrektur aus. Sie wird bei Bedarf bereits in der Routine `twocredeig` in der Testvektorbasis durchgeführt.

Im Verfahren für einkomponentige Methoden wird wie zuvor beschrieben im Anschluss abhängig von einem Energiekriterium ein DIIS-Schritt durchgeführt. Im zweikomponentigen Fall wird hierzu die Routine `twoc_diis` verwendet, die bereits zur Optimierung der komplexen Grundzustandsamplituden angelegt wurde. Allerdings musste das Kriterium geändert werden. Wird ein DIIS-Schritt für einen dieser energetisch entarteten Eigenvektoren durchgeführt, dann kann nicht sichergestellt werden, dass die gespeicherten Vektoren aus den vorherigen Iterationen diesem Eigenvektor zugeordnet sind und nicht einer anderen Komponente dieses entarteten Zustands. Dies führte zu einem unphysikalischen Ungleichgewicht in der Beschreibung der einzelnen Komponenten. Ein vergleichbares Problem tritt auf, wenn ein Iterationsschritt die energetische Reihenfolge der Zustände ändert. Als zweites Kriterium wurde daher im zweikomponentigen Fall eingeführt, dass die Energiedifferenz zu den übrigen Eigenwerten größer als ΔE_{DIIS} ist.

Aufgrund dieser Einschränkungen wurde auch das Kriterium verschärft, das den DIIS-basierten zweiten Teil des iterativen Verfahrens startet. Als Standardwert wurde hierfür das finale Konvergenzkriterium der Energieänderung gewählt, sodass der zweite Teil des Verfahrens lediglich als Kontrollschritt dient, der nach einer Iteration in der Regel das Konvergenzkriterium erfüllt.

4.6. Vergleich mit einkomponentigen Methoden

Die wesentlichen Unterschiede der zweikomponentigen Methoden zur Berechnung von elektronischen Anregungsenergien, die in dieser Arbeit entwickelt wurden, zu den entsprechenden einkomponentigen Methoden werden im Folgenden diskutiert.

Formale Unterschiede

Um die Bestimmungsgleichungen für elektronische Anregungsenergien ausgehend von einer RHF-Referenz z. B. mit CC2 herzuleiten, kann man den Anregungsoperator analog zum

Grundzustand (3.7) wählen. Hierdurch werden ausschließlich Übergänge zu elektronischen Singulettzuständen, d. h. Zuständen mit dem Gesamtspin $S = 0$, erhalten. Um Energien von Triplettzuständen zu erhalten, muss ein Triplettanregungsoperator verwendet werden:

$${}_{1,0}\hat{C}_1^{\text{RHF}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_i^{N_{\text{occ}}/2} \sum_a^{N_{\text{vir}}/2} {}_{1,0}C_{ai}^{\text{RHF}} \left(\hat{a}_{a\alpha}^\dagger \hat{a}_{i\alpha} - \hat{a}_{a\beta}^\dagger \hat{a}_{i\beta} \right), \quad (4.45a)$$

$${}_{1,1}\hat{C}_1^{\text{RHF}} = \sum_i^{N_{\text{occ}}/2} \sum_a^{N_{\text{vir}}/2} {}_{1,1}C_{ai}^{\text{RHF}} \hat{a}_{a\alpha}^\dagger \hat{a}_{i\beta}, \quad (4.45b)$$

$${}_{1,-1}\hat{C}_1^{\text{RHF}} = \sum_i^{N_{\text{occ}}/2} \sum_a^{N_{\text{vir}}/2} {}_{1,-1}C_{ai}^{\text{RHF}} \hat{a}_{a\beta}^\dagger \hat{a}_{i\alpha}. \quad (4.45c)$$

Die Bestimmungsgleichungen der Triplett- und Singulettanregungsenergien können also im RHF-Fall separiert werden, sodass die Energien zu Übergängen unterschiedlichen Gesamtspins gezielt und unabhängig voneinander berechnet werden können. Dies ist allgemein nicht möglich, wenn eine UHF- oder GHF-Referenz gewählt wird, da beide Referenzfunktionen nicht als Eigenfunktionen des Gesamtspinoperators konstruiert wurden. Im UHF-Fall wird in der Regel der Operator

$$\hat{C}_1^{\text{UHF}} = \sum_i^{N_{\text{occ}}^\alpha} \sum_a^{N_{\text{vir}}^\alpha} {}^\alpha C_{ai}^{\text{UHF}} \hat{a}_{a\alpha}^\dagger \hat{a}_{i\alpha} + \sum_i^{N_{\text{occ}}^\beta} \sum_a^{N_{\text{vir}}^\beta} {}^\beta C_{ai}^{\text{UHF}} \hat{a}_{a\beta}^\dagger \hat{a}_{i\beta} \quad (4.46)$$

verwendet. Der selbe Triplettzustand der RHF-Referenz wird dann in einer UHF-Rechnung ($N_{\text{occ}}^\alpha = N_{\text{occ}}^\beta$) durch ${}^\alpha C_{ai}^{\text{UHF}} = -{}^\beta C_{ai}^{\text{UHF}}$ beschrieben.

Im GHF-Fall werden zusätzlich Zustände mit der magnetischen Spinquantenzahl $M_S = \pm 1$ erhalten, da formal Anregungen des Typs (4.45b) und (4.45c) im allgemeinen Anregungsoperator (3.5) enthalten sind. In einer nicht- oder skalarrelativistischen Theorie sind diese Zustände uninteressant, da sie keine weiteren Informationen im Vergleich zum $M_S = 0$ -Zustand enthalten. Werden dagegen Spin-Bahn-Wechselwirkungen berücksichtigt, spalten die Zustände auf. Diese sogenannte Nullfeldaufspaltung kann mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten zweikomponentigen Methoden im Gegensatz zu den bestehenden ein-komponentigen Methoden berechnet werden.

Insbesondere für geschlossenschalige, organische Moleküle, die z. B. in Abschnitt 5.4.1 untersucht werden, ist die Nullfeldaufspaltung gering, z. B. in der Größenordnung von 0.1 meV, sodass die zuvor genannten Änderungen zur Behandlung der Fastentartung notwendig werden.

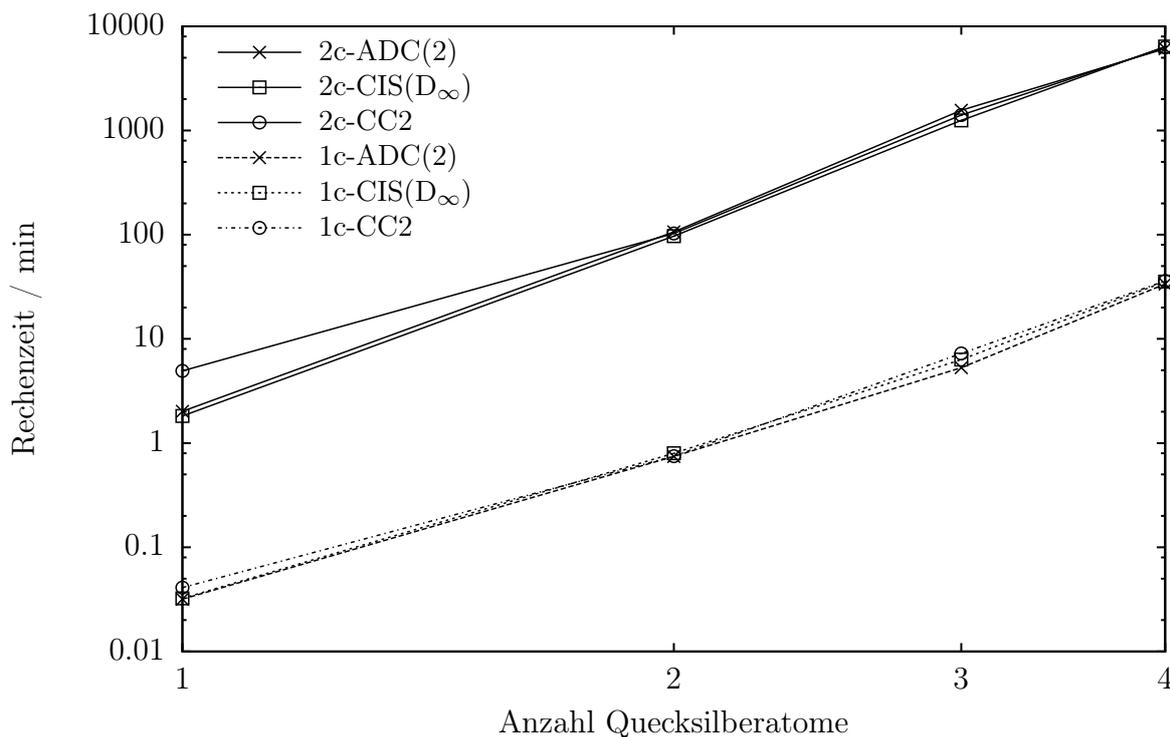


Abbildung 4.1: Rechenzeiten der ein- und zweikomponentigen Methoden CC2, CIS(D_∞) und ADC(2) für vertikale Anregungen von Ketten aus Quecksilberatomen

Vergleich der Rechenzeiten

Wie bereits in Abschnitt 3.1.3 werden auch die Rechenzeiten der ein- und zweikomponentigen Methoden ADC(2), CIS(D_∞) und CC2 für vertikale Anregungsenergien anhand von Ketten aus Quecksilberatomen im Folgenden verglichen. Dazu wurden mit skalarrelativistischen Methoden pro Quecksilberatom die Energien der drei $M_S = 0$ -Komponenten des 3P -Zustands berechnet. Dies entspricht also der Berechnung von drei Anregungsvektoren pro Atom im Gesamtsystem. Dieser 3P -Zustand spaltet als Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkungen in den nichtentarteten 3P_0 -, den dreifachentarteten 3P_1 und den fünf-fachentarteten Zustand 3P_2 auf. Diese insgesamt neun Anregungsvektoren pro Quecksilberatom wurden mit den zweikomponentigen Varianten berechnet. Erneut wurde der verfügbare Speicher linear mit der Anzahl der Atome skaliert, wobei diesmal pro Atom 1 GB zur Verfügung gestellt wurde.

Aus theoretischen Überlegungen folgt, dass weiterhin das Aufstellen und Kontrahieren der Zweifachanregungen die Rechenzeit bestimmt, was mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$ in der Systemgröße \mathcal{N} skaliert. Dass sich der Exponent des rechenzeitbestimmenden Schrittes der ein- und zweikomponentigen Methoden nicht unterscheidet, wird auch anhand der annähernd parallelen Geraden in der doppellogarithmischen Darstellung für die Systeme mit 2 bis 4 Atomen sichtbar (Abbildung 4.1). Da allgemein nicht nur die Grundzustandsamplituden berechnet

werden, sondern auch die Koeffizienten C_D^n auftreten, hängt der Vorfaktor des Rechenaufwands von der Zahl der zu berechnenden Zustände linear ab. Da pro Methode nur vier Datenpunkte berechnet wurden, wäre der Fehler einer Fitkurve, wie sie für den Grundzustand bestimmt wurde, sehr groß. Stattdessen wird der Quotient der Rechenzeiten der jeweiligen GHF und RHF-Rechnung für das größte System verglichen. Sie betragen 181 (ADC(2)), 180 (CIS(D_∞)) und 175 (CC2). Diese Faktoren sind nur geringfügig kleiner als der aus theoretischen Überlegungen erhaltene Wert von $192 = 64 \cdot 3$. Der Faktor $3 = \frac{9}{3}$ folgt dabei aus dem Quotienten der Anzahl Zustände, die im Falle der GHF- bzw. der RHF-Referenz berechnet wurden. Der Vorfaktors 64 dagegen trat bereits in den Grundzustandsrechnungen auf und ist auf die Verwendung komplexer Spinoren gegenüber reeller Raumorbitale zurückzuführen.

In Abbildung 4.1 wird außerdem deutlich, dass die Gesamtrechenzeiten der drei Methoden ADC(2), CIS(D_∞) und CC2 sich für große Systeme nur unwesentlich unterscheiden. Dass dies nicht mehr der Fall ist, wenn Eigenschaften, wie z. B. Übergangsmomente, berechnet werden, wird im nächsten Kapitel erklärt.

4.7. Anwendungen

Um die Genauigkeiten der entwickelten zweikomponentigen Methoden für die Berechnung von elektronischen Anregungsenergien abzuschätzen, wurden Atome und einatomige Ionen ausgewählt, deren Grundzustand nicht entartet ist und qualitativ durch eine einzelne Determinante beschrieben werden kann.

Technische Details

Die jeweils ersten angeregten Singulett- und Triplettzustände von Cd, Hg, Tl^+ , Ag^+ und Au^+ wurden dafür mit den neu entwickelten Methoden 2c-CIS(D_∞)-, 2c-ADC(2)- und 2c-CC2 berechnet. Dabei wurde der Einfluss der Wahl des Spin-Bahn-Operators untersucht, indem einerseits ein zweikomponentiges effektives Rumpfpotential, andererseits mit dem X2C-Operator^[68] der Allelektronenansatz verwendet wurde.

Für den ersten Typ von Rechnungen wurden Dirac-Hartree-Fock-Rumpfpotentiale,^[52,95] die in der TURBOMOLE-Datenbank mit dhf-ecp-2c bezeichnet werden, in Kombination mit polarisierten Basissätzen (dhf-QZVPP-2c)^[51] und entsprechenden Auxiliarbasissätzen^[51,53] angewendet. Zusätzlich wurden skalarrelativistische Rechnungen durchgeführt, wobei die einkomponentigen Varianten der Rumpfpotentiale und Basissätze verwendet wurden.

Im Falle der Allelektronenrechnungen wurde das X2C-Entkopplungsverfahren^[68] wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben in der Hartree-Fock-Rechnung angewendet. Wie bereits für die Berechnung der Grundzustandseigenschaften (Abschnitt 3.3) wurden dekontrahierte, relativistische ANO-Basissätze^[70,71] mit den entsprechenden Auxiliarbasissätzen verwendet.

In allen post-Hartree-Fock-Rechnungen wurden Anregungen aus den Rumpforbitalen vernachlässigt, wobei als Rumpf [Kr] bzw. [Xe]4f¹⁴ für Cd/Ag bzw. Au/Hg/Tl definiert wurde.

Vergleich der Ergebnisse

In Tabelle 4.1 sind einerseits die gemittelten vertikalen Anregungsenergien für Zustände, die ohne Spin-Bahn-Wechselwirkungen entartet wären, andererseits die Nullfeldaufspaltungen, d. h. die Abweichungen vom Mittelwert, gelistet.

Es fällt auf, dass die CIS(D_∞)- und ADC(2)-Energien bis auf weniger als 0.01 eV übereinstimmen. Aber auch zu den CC2-Ergebnissen besteht kein signifikanter Unterschied. Im Mittel sind die Anregungsenergien, die mit der 1c- bzw. 2c-CC2-Methode berechnet wurden, um 0.04 eV größer als die ADC(2)- bzw. CIS(D_∞)-Energien. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend. Wenn ein signifikanter Unterschied zwischen den MP2-basierten und der CC2-basierten Methode auftritt, ist dieser auf die Grundzustandsamplituden der Einfachanregungen zurückzuführen. Da diese Amplituden aber eine Spinrotation der besetzten in den Raum der virtuellen Spinoren beschreibt, deutet eine Abweichung der MP2-, ADC(2)- bzw. CIS(D_∞)-Energien von den CC2-Energien auf einen qualitativen Fehler der Hartree-Fock-Wellenfunktion hin.

Die Abweichungen der mittleren Triplettanregungsenergien zu den experimentellen Referenzwerten ist im Falle der Atome geringer als 0.1 eV. Die Abweichungen sind im Falle der Ionen größer, wenn Rumpfpotentiale verwendet werden. Die maximale Abweichung beträgt 0.22 eV (Au, 2c-CC2).

Die berechneten Nullfeldaufspaltungen sind sowohl bei der Verwendung von Rumpfpotentialen als auch des Allelektronenansatzes in guter Übereinstimmung mit den Referenzwerten. Die größten Fehler treten bei den Zuständen ³D₁ von Ag⁺ (0.13 eV) und Au⁺ (0.20 eV) bei Verwendung des 2c-X2C-Ansatzes auf. Im Allgemeinen liefern die X2C-basierten Berechnungen größere Nullfeldaufspaltungen als die Rechnungen, die effektive Rumpfpotentiale verwenden, was auf den *picture change* Fehler in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zurückzuführen ist.

Die berechneten vertikalen Singulettanregungsenergien weichen im Mittel um 0.14 eV im Falle von 2c-ADC(2) bzw. 2c-CIS(D_∞) und um 0.16 eV im Falle von 2c-CC2 ab. Der größte Fehler tritt dabei jeweils für den ¹D₂-Zustand des Goldkations auf. Überraschenderweise wird für die Singulettzustände der Systeme Cd, Hg, Tl⁺ und Ag⁺ mit dem 2c-X2C-Ansatz jeweils eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten, während der Fehler im Falle von Au⁺ bei Anwendung des 2c-ECP-Ansatz geringer ist.

Die vertikalen Anregungsenergien, die aus den skalarrelativistischen Rechnungen erhalten wurden, sind wie erwartet größer als jeweils die gemittelte Energie der 2c-Rechnung im Falle von Triplettzuständen und kleiner als das 2c-Ergebnis, wenn es sich um einen Singulettzustand handelt. Dies kann damit erklärt werden, dass im skalarrelativistischen Ansatz

Kapitel 4. Energien elektronisch angeregter Zustände

Tabelle 4.1: Vertikale elektronische Anregungsenergien und Nullfeldaufspaltungen (Δ) in eV relativ zum Mittelwert ($\langle X \rangle$). Als Spin-Bahn-Operator wurde ein zweikomponentiges Rumpfpotential (ecp) oder der X2C-entkoppelte Einelektronenoperator (x2c) verwendet. Skalarrelativistische Energien sind in Klammern angegeben.

Zustand	CIS(D_∞)		ADC(2)		CC2		Exp. Ref.	
	ecp	x2c	ecp	x2c	ecp	x2c		
Cd								
$\langle {}^3P \rangle$	3.85 (3.86)	3.82	3.85 (3.86)	3.82	3.90 (3.91)	3.88	3.87	(96)
$\Delta({}^3P_0)$	-0.13	-0.14	-0.13	-0.14	-0.13	-0.14	-0.14	
$\Delta({}^3P_1)$	-0.07	-0.07	-0.07	-0.07	-0.07	-0.07	-0.07	
$\Delta({}^3P_2)$	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	
1P_1	5.58 (5.58)	5.50	5.58 (5.57)	5.50	5.58 (5.57)	5.52	5.42	
Hg								
$\langle {}^3P \rangle$	5.23 (5.26)	5.22	5.23 (5.26)	5.22	5.27 (5.31)	5.27	5.18	(97)
$\Delta({}^3P_0)$	-0.48	-0.50	-0.48	-0.50	-0.48	-0.50	-0.51	
$\Delta({}^3P_1)$	-0.27	-0.29	-0.27	-0.29	-0.27	-0.29	-0.29	
$\Delta({}^3P_2)$	0.26	0.27	0.26	0.27	0.26	0.27	0.28	
1P_1	6.84 (6.81)	6.82	6.84 (6.80)	6.82	6.85 (6.82)	6.84	6.70	
Tl⁺								
$\langle {}^3P \rangle$	7.21 (7.27)	7.14	7.21 (7.27)	7.14	7.25 (7.31)	7.17	7.10	(98)
$\Delta({}^3P_0)$	-0.89	-0.95	-0.89	-0.95	-0.89	-0.96	-0.97	
$\Delta({}^3P_1)$	-0.54	-0.59	-0.55	-0.59	-0.55	-0.59	-0.60	
$\Delta({}^3P_2)$	0.51	0.54	0.51	0.54	0.51	0.55	0.55	
1P_1	9.54 (9.43)	9.50	9.53 (9.42)	9.50	9.55 (9.44)	9.51	9.38	
Ag⁺								
$\langle {}^3D \rangle$	5.16 (5.18)	4.93	5.16 (5.18)	4.93	5.18 (5.20)	5.03	5.03	(99)
$\Delta({}^3D_3)$	-0.16	-0.22	-0.16	-0.22	-0.16	-0.22	-0.18	
$\Delta({}^3D_2)$	0.02	-0.01	0.02	-0.01	0.02	-0.01	0.02	
$\Delta({}^3D_1)$	0.35	0.52	0.35	0.52	0.35	0.52	0.39	
1D_2	5.79 (5.63)	5.68	5.79 (5.63)	5.68	5.81 (5.66)	5.78	5.71	
Au⁺								
$\langle {}^3D \rangle$	2.47 (2.63)	2.33	2.47 (2.63)	2.33	2.51 (2.67)	2.39	2.29	(100)
$\Delta({}^3D_3)$	-0.41	-0.49	-0.41	-0.49	-0.41	-0.49	-0.42	
$\Delta({}^3D_2)$	-0.06	-0.12	-0.06	-0.12	-0.06	-0.12	-0.10	
$\Delta({}^3D_1)$	1.06	1.34	1.06	1.34	1.06	1.35	1.15	
1D_2	3.86 (3.31)	3.98	3.86 (3.31)	3.98	3.90 (3.36)	4.04	3.67	

Zustände unterschiedlichen Spins, wie z. B. 3P_1 und 1P_1 oder 3D_2 und 1D_2 , nicht wechselwirken. Wenn dagegen Spin-Bahn-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, ist der Spin formal keine Quantenzahl mehr. Die zuvor genannten Zustände gehen in jeweils zwei Zustände der Symmetrie P_1 bzw. D_2 über, wobei der energetisch tiefere stabilisiert und der energetisch höhere destabilisiert wird.

4.8. Zusammenfassung

Ausgehend von der 2c-CC2-Grundzustandswellenfunktion wurden die 2c-CC2-Methode für vertikale, elektronische Anregungsenergien sowie die eng verwandten Methoden 2c-ADC(2) und 2c-CIS(D_∞) entwickelt und in das RICC2-Modul implementiert. Im Gegensatz zu den entsprechenden einkomponentigen Varianten machen diese zweikomponentigen Methoden die Energien der durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen aufgespaltenen elektronischen Zustände zugänglich, woraus die Nullfeldaufspaltung berechnet werden kann. Für exemplarische Systeme wurden Nullfeldaufspaltungen mit den drei Methoden berechnet, die in guter Übereinstimmung mit experimentell gemessenen Daten, die der Literatur entnommen wurden, sind.

Die Unterschiede der Ergebnisse, die mit den drei Methoden erhalten wurden, sind gering. Die 2c-CC2-Methode bietet allgemein den Vorteil gegenüber den zwei MP2-basierten Methoden, dass die Grundzustandswellenfunktion aufgrund der Einfachanregungen flexibler ist, weswegen sie Fehler der Hartree-Fock-Referenz besser kompensieren kann. Ihr wesentlicher Nachteil besteht in der fehlenden Hermitezität der Jacobimatrix. Als einzige der drei Methoden basiert die 2c-ADC(2)-Methode auf einer hermiteschen Jacobimatrix. Hierdurch treten zwar zusätzliche Terme bei der Berechnung der Anregungsenergien im Vergleich zur 2c-CIS(D_∞)-Methode auf, allerdings wird die Berechnung von Eigenschaften dadurch wesentlich vereinfacht. Daher wurden in dieser Arbeit die Übergangsmomente nur für die Methoden 2c-CC2 und 2c-ADC(2) entwickelt, was im folgenden Kapitel beschrieben wird.

5. Spinverbotene Übergänge

Als direkte Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkung wurden im vorangegangenen Kapitel die Nullfeldaufspaltung aber auch die Verschiebung der mittleren Energien der in der skalar-relativistischen Theorie entarteten Zustände aufgezeigt. Eine weitere Folge wird deutlich, wenn Übergangsmomente untersucht werden. Während in der Skalarrelativistik nur spin-erhaltende Übergänge möglich sind, d. h. ein von Null verschiedenes Übergangsmoment aufweisen, gilt dieses sogenannte Spinverbot nicht mehr, sobald Spin-Bahn-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Übergangsmomente für die zweikomponentigen Methoden 2c-ADC(2) und 2c-CC2 entwickelt. Die 2c-CC2-Übergangsmomente werden aus dem Residuum der linearen Antwortfunktion erhalten, das, wie in Abschnitt 5.1.1 aufgezeigt wird, von verschiedenen Multiplikatoren und Eigenvektoren abhängt. Deren Bestimmungsgleichungen für den zweikomponentigen Fall werden im Anschluss präsentiert und ihre Implementierung skizziert. Wie aus den 2c-CC2-Größen genäherte 2c-ADC(2)-Übergangsmomente erhalten werden können, wird in Abschnitt 5.2 erklärt. Außerdem wird eine Möglichkeit vorgestellt, elektronische Anregungen für den zweikomponentigen Fall zu visualisieren. Als erste Anwendungen werden Phosphoreszenzlebensdauern zweier organischer Moleküle und spinverbotene Beiträge zu den UV/Vis-Spektren der drei Metallkomplexe Tris(diethylendiamin)cobalt(III), -rhodium(III) und -iridium(III) untersucht.

5.1. Die 2c-CC2-Übergangsstärken

Die 2c-CC2-Übergangsmomente wurden auf Basis der linearen Antworttheorie in Anlehnung an Referenz 101 entwickelt, da diese im Gegensatz zur EOM-Theorie größenkonsistente Eigenschaften liefert. Die allgemeinen Gleichungen ausgehend von der linearen CC-Antwortfunktion werden im nächsten Abschnitt erläutert.

5.1.1. Das Residuum der linearen Antwortfunktion

Die CC-Antworttheorie^[101] geht von einer periodischen, zeitabhängigen Störung (siehe Gleichung (4.3)) aus. Die Amplituden \mathbf{t} und Lagrangemultiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}$ sowie die Vektorfunktion und Quasienergie sind damit zeitabhängig, die Änderung der Spinoren wird dagegen nicht

berücksichtigt. Wie bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben werden die vertikalen elektronischen Anregungsenergien aus den Polstellen der linearen Antwortfunktion $\langle\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle\rangle_{\omega_B}$,

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle\rangle_{\omega_B} = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \{ \mathcal{L}(\mathbf{t}, \epsilon, \mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) + \mathcal{L}^*(\mathbf{t}, \epsilon, \mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) \}_T}{d\epsilon_A d\epsilon_B} \right)_{\epsilon=0}, \quad (5.1)$$

$$\{ \mathcal{L}(\mathbf{t}, \epsilon, \mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) \}_T = \lim_{\mathbf{t}_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{2\mathbf{t}_0} \int_{-\mathbf{t}_0}^{+\mathbf{t}_0} \mathcal{L}(\mathbf{t}, \epsilon, \mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) dt, \quad (5.2)$$

erhalten, wobei \hat{A} und \hat{B} Einteilchenoperatoren \hat{x}_i bezeichnen. Die lineare Antwortfunktion wurde als die Ableitung des Realteils des zeitlichen Mittels (5.2) der Lagrangefunktion (4.4) definiert und besteht damit aus zwei Termen, die im Allgemeinen die gleiche Polstelle haben. Der Imaginärteil der gemittelten Quasienergie (5.2) ist lediglich ein Artefakt der Berechnung der Energie durch Projektion, das im Grenzfall des vollständigen Operators \hat{T} verschwindet.^[101] Die Übergangsstärken, die Produkte von Übergangsmomenten sind, entsprechen den Residuen der Antwortfunktionen. Wie in Referenz 101 ausführlich gezeigt wurde, können sie entsprechend

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_n} (\omega - \omega_n) \langle\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2} [M_A^{n \rightarrow 0} M_B^{0 \rightarrow n} + (M_B^{n \rightarrow 0} M_A^{0 \rightarrow n})^*] = S_{AB}^{0n}, \quad (5.3)$$

$$M_A^{0 \rightarrow n} = \sum_{\mu} \bar{C}_{\mu} \xi_{\mu}^A = \sum_{pq} D_{pq}^{\xi}(\bar{\mathbf{C}}^n, \mathbf{t}) \tilde{V}_{pq}^A, \quad (5.4)$$

$$M_A^{n \rightarrow 0} = \sum_{\mu} \eta_{\mu}^A C_{\mu}^n + \bar{M}^n \xi_{\mu}^A = \sum_{pq} (D_{pq}^{\eta}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{C}^n) + D_{pq}^{\xi}(\bar{\mathbf{M}}^n, \mathbf{t})) \tilde{V}_{pq}^A \quad (5.5)$$

berechnet werden, wobei $\omega \equiv \omega_B = -\omega_A$ verwendet wurde. Die Terme η^A und ξ^A bezeichnen Integrale über den Störoperator \hat{A} , deren jeweilige explizite Form in Abschnitt 5.1.2 (Gleichung (5.35) bzw. (5.36)) gegeben ist.

Anders als die Übergangsdipolmomente $M_A^{n \rightarrow 0}$ und $M_A^{0 \rightarrow n}$ ist die Übergangsstärke S_{AB}^{0n} eine reelle Größe und eine physikalische Observable. Die Übergangsstärke für einen Übergang vom Grundzustand in den n -ten angeregten Zustand hängt folglich neben den Grundzustandsamplituden \mathbf{t} über das sogenannte rechte Übergangsmoment $M_x^{0 \rightarrow n}$ von den linken Eigenvektoren der Jacobimatrix zum entsprechenden Zustand $\bar{\mathbf{C}}^n$ ab. Über das sogenannte linke Übergangsmoment (5.5) hängt sie zusätzlich von den Anregungsvektoren \mathbf{C}^n , aber auch von den Lagrangemultiplikatoren des Übergangs $\bar{\mathbf{M}}^n$ ab. Da sowohl die Dichtematrix $\mathbf{D}^{\eta}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{C}^n)$ als auch die Bestimmungsgleichungen der Lagrangemultiplikatoren des Übergangs von den Lagrangemultiplikatoren des Grundzustands $\bar{\mathbf{t}}$ abhängen, müssen zur Berechnung der Übergangsstärke im Anschluss an die Berechnung der Anregungsenergien, die in Abschnitt 4.5 beschrieben wurde, das Eigenwertproblem für die linken Eigenvektoren der Jacobimatrix, das lineare Gleichungssystem zur Bestimmung der Grundzustandslagrangemultiplikatoren sowie das lineare Gleichungssystem zur Berechnung der Lagrangemultipli-

katoren des Übergangs gelöst werden.

Die Implementierung der dazu notwendigen Gleichungen wird in den folgenden Abschnitten skizziert, bevor in Abschnitt 5.1.2 auf die Implementierung der Dichtematrizen eingegangen wird.

5.1.2. Implementierung

Die Übergangsstärken für die zweikomponentige Methode sowie die dazu notwendigen Gleichungssysteme und Eigenwertgleichungen wurden in das RICC2-Modul implementiert, wobei die Struktur der entsprechenden einkomponentigen Verfahren beibehalten wurde. Die zweikomponentige Implementierung kann daher als Verallgemeinerung der in Referenz 102 beschriebenen Implementierung verstanden werden. Da viele Zwischengrößen den Intermediaten \mathbf{Y} (3.39) und $\tilde{\mathbf{B}}$ (3.27) formal sehr ähnlich sind, werden sie ebenfalls mit \mathbf{Y} bzw. \mathbf{B} bezeichnet. Um Gleichungen leichter nachvollziehen zu können, ist eine Übersicht dieser Größen im Anhang B gegeben.

Die Jacobi-Linkstransformation

Da die 2c-CC2-Jacobimatrix im Gegensatz zur 2c-ADC(2)-Jacobimatrix nicht hermitesch ist, müssen die linken Eigenvektoren zusätzlich zu den rechten explizit berechnet werden. Als Startvektoren werden dabei die komplexkonjugierten rechten Vektoren verwendet, mit denen im iterativen DIIS-Verfahren, das bereits zur weiteren Optimierung der rechten Eigenvektoren verwendet wurde, mithilfe von Davidson-artigen Fehlervektoren die linken Eigenvektoren $\bar{\mathbf{C}}$ angenähert werden. Die gleichen Einschränkungen zur Durchführung eines DIIS-Schrittes sowie die Möglichkeit, die Vektoren (fast)entarteter Zustände zu orthogonalisieren (siehe Abschnitt 4.5.4), bestehen.

In jeder Iteration wird das Ergebnis der Multiplikation der 2c-CC2-Jacobimatrix mit einem Testvektor \mathbf{L} mit der Frequenz ω_L benötigt:

$$\sum_{jb} A_{bj,ai}^{\text{CC2,eff}}(\omega_L) L_{jb} = \bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2}}(\mathbf{L}) = \bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2,0}}(\mathbf{L}) + \bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2,H}}(\mathbf{L}) + \bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2,JGI}}(\mathbf{L}) . \quad (5.6)$$

Die einzelnen Terme enthalten die gleichen oder vergleichbare Intermediate wie die 2c-CC2-Jacobi-Rechtstransformation (4.18). So wird $\bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2,0}}(\mathbf{L})$ ebenfalls durch Matrixmultiplikationen der zustandsunabhängigen Matrix \mathbf{E}^{CC2} (4.30) mit in diesem Falle linken Anregungs- bzw. Testvektoren \mathbf{L} erhalten:

$$\bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2,0}}(\mathbf{L}) = \sum_b L_{ib} E_{ba}^{\text{CC2}} - \sum_j E_{ij}^{\text{CC2}} L_{ja} . \quad (5.7)$$

Ebenso wird erneut ein Produkt eines Y -Intermediats mit $\tilde{B}_{ik,Q}$ erhalten, allerdings ist in $\bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2,H}}(\mathbf{L})$ im Vergleich zu $\sigma_{ai}^{\text{CC2,H}}(\mathbf{L})$ (4.19) das \tilde{B} -Intermediat transponiert. Dieser Beitrag wird in `cc_hterm` berechnet,

$$\bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2,H}}(\mathbf{L}) = - \sum_{kld} \Delta L_{kald} (ik|dl) = - \sum_{kQ} \check{Y}_{ak,Q}(\mathbf{L}) \tilde{B}_{ik,Q}, \quad (5.8)$$

das zugehörige Y -Intermediat wird zuvor in `ccn5engine` mit einem \mathbf{L} -abhängigen Integral aus `ccmkbaoi` gebildet,

$$\check{Y}_{ai,Q}(\mathbf{L}) = \sum_{kc} \Delta L_{iakc} \tilde{B}_{ck,Q}, \quad (5.9)$$

$$L_{iabj} = \hat{F}_{ij}^{ab} \frac{\check{B}_{ia,Q}(\mathbf{L}) B_{jb,Q} + \tilde{F}_{jb} L_{ia}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a + \varepsilon_j - \varepsilon_b + \omega_{\mathbf{L}}}, \quad (5.10)$$

$$\check{B}_{ia,Q}(\mathbf{L}) = \sum_{\rho\sigma P} (\rho\sigma|P) V_{PQ}^{-1/2} \left(\sum_b L_{ib}^* \vec{\Lambda}_{\rho b}^P \right)^\dagger \vec{\Lambda}_{\sigma a}^h - \sum_j \tilde{B}_{ij,Q} L_{ja}. \quad (5.11)$$

Zur Berechnung des letzten Beitrags $\bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2,JGI}}(\mathbf{L})$ (5.12) wird in `cc_jgterm` vergleichbar zur Jacobi-Rechtstransformation und zur Vektorfunktion ein komplexes, spinabhängiges Intermediat mit Integralen in der Atomorbitalbasis multipliziert und anschließend in `cc_jgtran` aus der Mischbasis in die Spinorbasis transformiert. Als Transformationskoeffizienten werden hierbei die Lochkoeffizienten (3.29) anstelle der Teilchenkoeffizienten (3.28) verwendet.

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2,JGI}}(\mathbf{L}) &= \sum_{jb} (bj||ia) L_{jb} + \sum_{lcd} \Delta L_{icld} (dl|ca) + \sum_{kc} \bar{D}_{kc}(\mathbf{L}) (kc||ia) \\ &= \sum_{\rho\sigma Q} (\rho\sigma|Q) \left(\vec{\Gamma}_{\sigma i,Q}(\mathbf{L}) \right)^\top \vec{\Lambda}_{\rho a}^h \end{aligned} \quad (5.12)$$

Das Intermediat $\vec{\Gamma}_{\sigma i,Q}(\mathbf{L})$ wird der Routine `cc_gstar` schrittweise zusammengesetzt:

$$\begin{aligned} \vec{\Gamma}_{\sigma i,Q}(\mathbf{L}) &= \sum_P V_{QP}^{-1/2} \left[\sum_c \left(\vec{\Lambda}_{\sigma c}^P \right)^* \left(\check{Y}_{ci,P}(\mathbf{L}) - \sum_k L_{kc} \tilde{B}_{ik,P} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\vec{\Lambda}_{\sigma i}^P \right)^* \sum_{kc} \left(\tilde{B}_{ck,P} L_{kc} + \bar{D}_{kc}(\mathbf{L}) (B_{ck,P})^* \right) \right. \\ &\quad \left. - \sum_j \left(\vec{\Lambda}_{\sigma j}^P \right)^* \left(\sum_c (B_{ci,P})^* \bar{D}_{jc}(\mathbf{L}) \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Die Kontraktionen der Dreindexintegrale, die in Klammern angedeutet sind, werden erneut zuvor durch `cc_intij` berechnet. Hierfür sind nicht nur mehrere Aufrufe notwendig, es muss auch berücksichtigt werden, dass nur in einem Fall das B -Intermediat komplexkonjugiert

werden muss. Diese Unterscheidung ist im Falle der reellen, einkomponentigen Methoden nicht notwendig. Das Intermediat $\bar{D}_{jc}(\mathbf{L})$ ist entsprechend (4.39) definiert und wird ebenso in `ccn5iterm` berechnet.

Die Grundzustandslagrangemultiplikatoren

Die Bestimmungsgleichungen der Lagrangemultiplikatoren des Grundzustands $\bar{\mathbf{t}}$ (5.14) folgen aus der Bedingung, dass das zeitliche Mittel der Lagrangefunktion stationär ist bezüglich der Parameter \mathbf{t} :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t_{\mu_1}} \right)_{\epsilon=0} = 0 &= \langle \text{GHF} | \hat{g}_N (1 + \hat{T}_1) | \mu_1 \rangle + \sum_{\nu_1} \bar{t}_{\nu_1} \langle \nu_1 | [\hat{\mathbf{H}} + [\hat{\mathbf{H}}, \hat{T}_2], \hat{\tau}_{\mu_1}] | \text{GHF} \rangle \\ &+ \sum_{\nu_2} \bar{t}_{\nu_2} \langle \nu_2 | [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\tau}_{\mu_1}] | \text{GHF} \rangle, \end{aligned} \quad (5.14a)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t_{\mu_2}} \right)_{\epsilon=0} = 0 &= \langle \text{GHF} | \hat{g}_N | \mu_2 \rangle + \sum_{\nu_1} \bar{t}_{\nu_1} \langle \nu_1 | [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\tau}_{\mu_2}] | \text{GHF} \rangle \\ &+ \sum_{\nu_2} \bar{t}_{\nu_2} \langle \nu_2 | [[\hat{\mathbf{F}}, \hat{T}_2], \hat{\tau}_{\mu_2}] | \text{GHF} \rangle. \end{aligned} \quad (5.14b)$$

Hierin können die Elemente der Jacobimatrix (4.6) identifiziert werden, sodass der Satz von Gleichungen als lineares Gleichungssystem

$$\bar{\mathbf{t}}_S \mathbf{A}^{\text{CC2,eff}}(0) = -\boldsymbol{\eta}_S^{\text{eff}} = -\boldsymbol{\eta}_S + \boldsymbol{\eta}_D (\mathbf{A}_{\text{DD}}^{\text{CC2}})^{-1} \mathbf{A}_{\text{DS}}^{\text{CC2}} = -\boldsymbol{\eta}_S + \boldsymbol{\eta}_D^{\text{eff}} \mathbf{A}_{\text{DS}}^{\text{CC2}} \quad (5.15)$$

formuliert werden kann. Zur Lösung wird neben der Linkstransformation der Jacobimatrix der effektive η -Vektor benötigt, der dementsprechend für den zweikomponentigen Fall implementiert wurde. Dazu wurde er in die üblichen Terme zerlegt, die in den Routinen `cc_hterm` (letzter Term) und `cc_gstar`, `cc_jgterm` und `cc_jgtran` (zweiter Term) berechnet werden:

$$\begin{aligned} \eta_{ia}^{\text{eff}} &= \tilde{F}_{ia} + \sum_{jbc} \frac{(ib||jc)}{\varepsilon_i - \varepsilon_b + \varepsilon_j - \varepsilon_c} (cj||ba) - \sum_{jkb} \frac{(ja||kb)}{\varepsilon_j - \varepsilon_a + \varepsilon_k - \varepsilon_b} (bk||ij) \\ &= \tilde{F}_{ia} + \sum_{\rho\sigma Q} \left(\vec{\Lambda}_{\rho a}^{\text{h}} \right)^{\text{T}} (\rho\sigma|Q) \sum_P V_{QP}^{-1/2} \sum_b \check{Y}_{bi,P}(\boldsymbol{\eta}^{\text{eff}}) \left(\vec{\Lambda}_{\sigma b}^{\text{p}} \right)^* \\ &\quad - \sum_{jQ} \check{Y}_{aj,Q}(\boldsymbol{\eta}^{\text{eff}}) \tilde{B}_{ij,Q}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Das dazu benötigte \check{Y} -Intermediat wird entsprechend (5.9) in `ccn5engine` mit

$$\Delta \eta_{iajb}^{\text{eff}} = \frac{\sum_P B_{ia,P} B_{jb,P} - B_{ja,P} B_{ib,P}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a + \varepsilon_j - \varepsilon_b} \quad (5.17)$$

berechnet.

Das lineare Gleichungssystem wird ebenfalls durch ein iteratives Unterraumverfahren gelöst, wobei als Startvektor die komplexkonjugierten Grundzustandsamplituden verwendet werden. In jeder Iteration werden dann in dem Raum der N_{iter} Testvektoren $\{\mathbf{d}_n\}$ die Jacobimatrix und der Vektor $\boldsymbol{\eta}_S^{\text{eff}}$ aufgestellt:

$$\bar{\mathbf{A}}\mathbf{x} = -\mathbf{g} , \quad (5.18)$$

$$\bar{A}_{mn} = (\mathbf{d}_m)^\dagger \bar{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{d}_n) \quad \text{und} \quad g_n = (\mathbf{d}_n)^\dagger \boldsymbol{\eta}_S^{\text{eff}} . \quad (5.19)$$

Wenn die Norm des Residuumvektors

$$r_{ia} = \sum_{n=1}^{N_{\text{iter}}} x_n \bar{\sigma}_{ia}(\mathbf{d}_n) + \eta_{ia}^{\text{eff}} \quad (5.20)$$

den Grenzwert von standardmäßig 10^{-8} unterschreitet, wird das Verfahren als konvergiert angenommen. Die Lagrangemultiplikatoren werden schließlich als Linearkombination der Testvektoren erhalten, wobei die Koeffizienten den Elementen des Lösungsvektors \mathbf{x} entsprechen:

$$\bar{\mathbf{t}}_S \approx \sum_{n=1}^{N_{\text{iter}}} x_n \mathbf{d}_n . \quad (5.21)$$

Die Lagrangemultiplikatoren des Übergangs

Die Elemente des Vektor $\bar{\mathbf{M}}^n$ können als Lagrangemultiplikatoren des n -ten Übergangs aufgefasst werden.^[103] Er ist definiert als der Lösungsvektor des Gleichungssystems

$$\bar{\mathbf{M}}^n (\mathbf{A}^{\text{CC2}} - \omega_n \mathbf{1}) = -\mathbf{F}\mathbf{C}^n \equiv -\mathbf{m}(\mathbf{C}^n) . \quad (5.22)$$

Die Matrix \mathbf{F} , die nicht mit der Fockmatrix verwechselt werden sollte, ist dabei symmetrisch und zustandsunabhängig:

$$F_{\mu\nu} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial t_\mu \partial t_\nu} \right)_{\epsilon=0} = \langle \text{GHF} | \hat{g}_N \hat{\tau}_\mu \hat{\tau}_\nu | \text{GHF} \rangle + \sum_{\kappa} \bar{t}_\kappa \frac{\partial A_{\kappa\nu}^{\text{CC2}}}{\partial t_\mu} . \quad (5.23)$$

Erneut wird die Struktur der Jacobimatrix ausgenutzt, indem das Gleichungssystem im Raum der Einfachanregungen gelöst wird, woraus die Elemente des Lösungsvektors der Zweifachanregungen $\bar{\mathbf{M}}_D^n$ direkt berechnet werden können. Daher wird der Vektor $\mathbf{m}^{\text{eff}}(\mathbf{C}^n)$ benötigt:

$$m_{ia}^{\text{eff}}(\mathbf{C}^n) = m_{ia}^0(\mathbf{C}^n) + m_{ia}^J(\mathbf{C}^n) + m_{ia}^G(\mathbf{C}^n) + m_{ia}^I(\mathbf{C}^n) + m_{ia}^H(\mathbf{C}^n) + m_{ia}^X(\mathbf{C}^n) . \quad (5.24)$$

Kapitel 5. Spinverbotene Übergänge

Dabei wird der Term $m_{ia}^0(\mathbf{C}^n)$ durch Matrixmultiplikation entsprechend

$$m_{ia}^0(\mathbf{C}^n) = \sum_c \bar{t}_{ic} \bar{E}_{ca}(\mathbf{C}^n) - \sum_k \bar{E}_{ik}(\mathbf{C}^n) \bar{t}_{ka}, \quad (5.25)$$

$$\bar{E}_{ab}(\mathbf{C}^n) = \sum_{ld} (ab|\tilde{||}ld) C_{dl}^n - \sum_j C_{aj}^n \tilde{F}_{jb} + \sum_{kld} \Delta C_{akdl}^n (kd|lb), \quad (5.26)$$

$$\bar{E}_{ji}(\mathbf{C}^n) = \sum_{ld} (ji|\tilde{||}ld) C_{dl}^n + \sum_b \tilde{F}_{jb} C_{bi}^n + \sum_{kbc} \Delta C_{bick}^n (kc|jb), \quad (5.27)$$

gebildet, allerdings ist die Matrix $\bar{\mathbf{E}}(\mathbf{C}^n)$ im Gegensatz zu $\mathbf{E}^{\text{CC}2}$ (4.30) zustandsabhängig. Die Berechnung der einzelnen Elemente dieser Matrix verläuft analog zum einkomponentigen Verfahren. Auch die Beiträge $m_{ia}^{\text{JGI}}(\mathbf{C}^n)$, $m_{ia}^{\text{H}}(\mathbf{C}^n)$ und $m_{ia}^{\text{X}}(\mathbf{C}^n)$ wurden mithilfe von komplexen Intermediaten implementiert, die reell im einkomponentigen Verfahren in vergleichbarer Form auftreten:

$$m_{ia}^{\text{J}}(\mathbf{C}^n) = \sum_{jb} \bar{t}_{jb} (bj|\bar{||}ia), \quad (5.28)$$

$$m_{ia}^{\text{G}}(\mathbf{C}^n) = \sum_{jbc} \Delta m_{jbic}^{\text{eff}}(\mathbf{C}^n) (bj|\bar{||}ca) + \sum_{kcd} \Delta \bar{t}_{ickd} (ca|\bar{||}dk), \quad (5.29)$$

$$m_{ia}^{\text{I}}(\mathbf{C}^n) = \sum_{kc} (kc|\bar{||}ia) \left(\sum_{ld} \Delta C_{ckdl}^n \bar{t}_{ld} \right), \quad (5.30)$$

$$m_{ia}^{\text{H}}(\mathbf{C}^n) = - \sum_{jkb} \Delta m_{jbka}^{\text{eff}}(\mathbf{C}^n) (bj|\bar{||}ik) - \sum_{klc} \Delta \bar{t}_{kl}^{\text{ac}} (ik|\bar{||}cl), \quad (5.31)$$

$$m_{ia}^{\text{X}}(\mathbf{C}^n) = \sum_{jb} (ia|\bar{||}jb) C_{bj}^n. \quad (5.32)$$

Dabei bezeichnet $\mathbf{m}_{\text{D}}^{\text{eff}}(\mathbf{C}^n)$ das Produkt des Beitrags der Doppelanregungen $\mathbf{m}_{\text{D}}(\mathbf{C}^n)$ mit der Diagonalmatrix $(\mathbf{A}_{\text{DD}} + \omega_n \mathbf{1})^{-1}$:

$$\begin{aligned} m_{iajb}^{\text{eff}}(\mathbf{C}^n) &= \frac{m_{iajb}(\mathbf{C}^n)}{\varepsilon_i - \varepsilon_a + \varepsilon_j - \varepsilon_b + \omega_n} \\ &= \hat{P}_{ij}^{\text{ab}} \frac{(\bar{t}_{ia} \bar{F}_{jb}(\mathbf{C}^n) - \sum_{kc} \bar{t}_{ic} C_{ck}^n (jb|ka) - \sum_{kc} C_{ck}^n \bar{t}_{ka} (ic|jb))}{\varepsilon_i - \varepsilon_a + \varepsilon_j - \varepsilon_b + \omega_n}. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Außerdem wurde die Kurzschreibweise $(pq|\bar{||}rs)$ eingeführt,

$$(pq|\bar{||}rs) = \hat{P}_{qs}^{\text{pr}} \sum_{\rho\sigma\tau\gamma} (\rho\sigma|\tau\gamma) \left(\bar{\Lambda}_{\rho\rho}^{\text{p}} \right)^\dagger \bar{\Lambda}_{\sigma q}^{\text{h}} \left[\left(\bar{\Lambda}_{\tau r}^{\text{p}}(\mathbf{C}^n) \right)^\dagger \bar{\Lambda}_{\gamma s}^{\text{h}} + \left(\bar{\Lambda}_{\tau r}^{\text{p}} \right)^\dagger \bar{\Lambda}_{\gamma s}^{\text{h}}(\mathbf{C}^n) \right], \quad (5.34)$$

wobei die \mathbf{C}^n -abhängigen Transformationskoeffizienten entsprechend (4.23) berechnet werden.

Da die explizite Zerlegung der einzelnen Terme in die programmierten Intermediate läng-

lich ist, dabei aber keine wesentlichen Änderungen des zuvor einkomponentigen Programms auftraten, die nicht bereits in den vorangegangenen Abschnitten erläutert wurden, werden die einzelnen Intermediate in Anhang A aufgelistet.

Die Einteilchendichtematrizen

Nachdem die Amplituden und Lagrangemultiplikatoren des Grundzustands, der jeweilige rechte und linke Eigenvektor der Jacobimatrix, sowie die Multiplikatoren des gewünschten Übergangs berechnet wurden, werden hieraus die Übergangsmomente berechnet. Wie bereits in den Gleichungen (5.4) und (5.5) angedeutet, handelt es sich bei ξ^A und η^A um Integrale über den Störoperator \hat{A} , der ein Dipoloperator ist. Formal werden sie als Ableitung der Lagrangefunktion nach der Feldstärke der Störung sowie einer Amplitude bzw. eines Grundzustandsmultiplikators erhalten:

$$\eta_\mu^A = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \varepsilon_A \partial t_\mu} \right)_{\varepsilon=0} = \langle \text{GHF} | \hat{A} | \mu \rangle + \sum_\nu \bar{t}_\nu \langle \nu | e^{-\hat{T}_2} [\hat{A}, \hat{\tau}_\mu] e^{\hat{T}_2} | \text{GHF} \rangle, \quad (5.35)$$

$$\xi_\mu^A = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \varepsilon_A \partial \bar{t}_\mu} \right)_{\varepsilon=0} = \langle \mu | e^{-\hat{T}_2} \hat{A} e^{\hat{T}_2} | \text{GHF} \rangle. \quad (5.36)$$

Das Produkt dieser Integrale mit den Vektoren kann daher jeweils als Kontraktion einer Einteilchendichtematrix mit der Matrixdarstellung des Operator in der Λ -Basis gebildet werden:

$$\begin{aligned} \sum_\mu L_\mu \xi_\mu^A &= \sum_{ia} L_{ia} \tilde{V}_{ai}^A + \sum_{bc} \tilde{V}_{bc}^A \sum_{ija} L_{iajb} \Delta t_{ji}^{ca} \\ &\quad - \sum_{kj} \tilde{V}_{kj}^A \sum_{iab} L_{iajb} \Delta t_{ik}^{ab} + \sum_{jb} \tilde{V}_{jb}^A \sum_{ia} L_{ia} \Delta t_{ij}^{ab} \\ &= \sum_{pq} D_{pq}^\xi(\mathbf{L}, \mathbf{t}) \tilde{V}_{pq}^A, \end{aligned} \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned} \sum_\mu \eta_\mu^A R_\mu &= \sum_{ia} \tilde{V}_{ia}^A \left(R_{ai} + \sum_{jb} \bar{t}_{jb} \Delta R_{aibj} - \sum_b R_{bi} \sum_{jkc} \bar{t}_{kbjc} \Delta t_{kj}^{ac} - \sum_j R_{aj} \sum_{kbc} \bar{t}_{jckb} \Delta t_{ik}^{cb} \right) \\ &\quad - \sum_{ij} \tilde{V}_{ij}^A \left(\sum_a \bar{t}_{ja} R_{ai} + \sum_{kab} \bar{t}_{jakb} \Delta R_{aibk} \right) \\ &\quad + \sum_{ab} \tilde{V}_{ab}^A \left(\sum_i R_{bi} \bar{t}_{ia} + \sum_{ijc} \bar{t}_{iajc} \Delta R_{bicj} \right) \\ &= \sum_{pq} D_{pq}^\eta(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{R}) \tilde{V}_{pq}^A. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Da diese Dichtematrizen unabhängig von der Störung sind, können hiermit prinzipiell verschiedene Übergangseigenschaften, die durch spinunabhängige Einteilchenoperatoren erhal-

ten werden, berechnet werden.

Analog zum einkomponentigen Verfahren werden die benötigten Dichtematrizen nacheinander – jeweils durch den Aufruf der Routine `cc_1den` – berechnet. Bei ihrer Implementierung wurde ausgenutzt, dass die „linken“ Vektoren $\bar{\mathbf{t}}_D$ (A.1), $\bar{\mathbf{C}}_D^n$ und $\bar{\mathbf{M}}_D^n$ allgemein durch

$$\mathbf{L}_D = -(\gamma_D + \mathbf{L}_S \mathbf{A}_{SD})(\mathbf{A}_{DD} - \omega_L \mathbf{1})^{-1} \text{ mit } \begin{cases} \gamma = \boldsymbol{\eta} & \text{wenn } \mathbf{L} = \bar{\mathbf{t}}, \\ \gamma = 0 & \text{wenn } \mathbf{L} = \bar{\mathbf{C}}^n, \\ \gamma = \mathbf{m}(\mathbf{C}^n) & \text{wenn } \mathbf{L} = \bar{\mathbf{M}}^n \end{cases} \quad (5.39)$$

gegeben sind und somit mithilfe von RI-Intermediaten entsprechend

$$L_{iajb} = \hat{P}_{ij}^{ab} \frac{\sum_Q \check{B}_{ia,Q}(\mathbf{L}, \dots) B_{jb,Q} + \check{F}_{ia} L_{jb} + \bar{F}_{ia}(\mathbf{L}, \dots) \bar{t}_{jb}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a + \varepsilon_j - \varepsilon_b + \omega_L} \quad (5.40)$$

berechnet werden können. Ebenso unterscheiden sich auch die „rechten“ Vektoren \mathbf{t}_D (3.38) und \mathbf{C}_D^n (4.21) lediglich in den B -Intermediaten sowie ω_R und können somit ebenfalls auf eine gemeinsame, allgemeine Form gebracht werden. Im ersten Schritt des Verfahrens werden daher die vektorspezifischen Zwei- und Dreiindexgrößen, die teilweise bereits in den zuvor beschriebenen Verfahren auftraten, eingelesen bzw. berechnet. Im Anschluss wird für Paare virtueller Spinoren a, b der antisymmetrisierte Block $(\Delta \mathbf{R}_D)_{ab}$ in der Routine `ccn5drrgt` berechnet, wobei im Gegensatz zur Vorgehensweise in `ccn5engine` nun die Real- und Imaginärteile zeitgleich vorliegen. Hieraus werden bei Bedarf Zweiindexgrößen

$$K_{ia}(\mathbf{Z}, \mathbf{R}) = \sum_{kc} Z_{kc} \Delta R_{aick} \quad (5.41)$$

mit $\mathbf{Z} = \bar{\mathbf{t}}, \mathbf{L}, \check{\mathbf{F}}$ oder $\bar{\mathbf{F}}(\mathbf{L}, \dots)$ analog zu Ω_{ai}^I (3.23) und die Intermediate $\check{\mathbf{Y}}(\mathbf{R})$ (4.20) und

$$\check{Y}_{ai,Q}(\mathbf{R}, \mathbf{L}, \dots) = \sum_{jb} \check{B}_{jb,Q}(\mathbf{L}, \dots) \Delta R_{aibj} \quad (5.42)$$

gebildet. Danach wird der Beitrag $(\mathbf{L}_D)_{ab}$ in `ccn5dleft` für das gleiche Paar a, b berechnet, womit direkt ein Element der Zwischengröße

$$Q_{ab}(\mathbf{L}, \mathbf{R}) = \sum_{ijc} L_{iajc} \Delta R_{bicj} \quad (5.43)$$

und nach Antisymmetrisierung die Y -Intermediate $\check{\mathbf{Y}}(\mathbf{L})$ (5.9) und $\check{\mathbf{Y}}(\mathbf{L}, \mathbf{R})$ (A.9) erhalten werden. Ebenso können Beiträge zum Intermediat

$$X_{ij}(\mathbf{L}, \mathbf{R}) = \sum_{kab} L_{jakb} \Delta R_{aibk} \quad (5.44)$$

in der im Anschluss aufgerufenen Routine `ccn5dsemi` direkt berechnet werden. Da die Berechnung aber mit \mathcal{N}^5 skaliert und somit ineffizient ist im Vergleich zur semikanonischen Variante,

$$\begin{aligned}
 2X_{ij}(\mathbf{L}, \mathbf{R}) \approx & \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_j + \omega_R - \omega_L} \sum_a \left(\sum_Q \left(\check{B}_{ai,Q}(\mathbf{R}) \check{Y}_{aj,Q}(\mathbf{L}) + \check{B}_{ai,Q} \check{Y}_{aj,Q}(\mathbf{L}, \mathbf{R}) \right) \right. \\
 & - \sum_Q \left(\check{Y}_{ai,Q}(\mathbf{R}) \check{B}_{ja,Q}(\mathbf{L}, \dots) + \check{Y}_{ai,Q}(\mathbf{R}, \mathbf{L}, \dots) B_{ja,Q} \right) \\
 & - K_{ia}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{R}) \bar{F}_{ja}(\mathbf{L}, \dots) - K_{ia}(\bar{\mathbf{F}}(\mathbf{L}, \dots), \mathbf{R}) \bar{t}_{ja} \\
 & \left. - K_{ia}(\mathbf{L}, \mathbf{R}) \tilde{F}_{ja} - K_{ia}(\tilde{\mathbf{F}}, \mathbf{R}) L_{ja} \right), \tag{5.45}
 \end{aligned}$$

wird die semikanonische Berechnung für die Elemente $X_{ij}(\mathbf{L}, \mathbf{R})$ mit $|\varepsilon_j - \varepsilon_i + \omega_L - \omega_R| > 10^{-3}$ vorgezogen (`cc_xsemi`). Mit diesen Intermediaten werden schließlich die einzelnen, von Null verschiedenen Elemente der Matrizen $\mathbf{D}^\xi(\mathbf{L}, \mathbf{t})$ und $\mathbf{D}^\eta(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{R})$ wie folgt erhalten:

$$\begin{aligned}
 D_{ij}^\xi(\mathbf{L}, \mathbf{t}) &= -X_{ij}(\mathbf{L}, \mathbf{t}), & D_{ab}^\xi(\mathbf{L}, \mathbf{t}) &= Q_{ab}(\mathbf{L}, \mathbf{t}), \\
 D_{ai}^\xi(\mathbf{L}, \mathbf{t}) &= L_{ia}, & D_{ia}^\xi(\mathbf{L}, \mathbf{t}) &= K_{ia}(\mathbf{L}, \mathbf{t}), \tag{5.46}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 D_{ij}^\eta(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{R}) &= -\sum_a \bar{t}_{ja} R_{ai} - X_{ij}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{R}), & D_{ab}^\eta(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{R}) &= \sum_i R_{bi} \bar{t}_{ia} + Q_{ab}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{R}), \\
 D_{ia}^\eta(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{R}) &= K_{ia}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{R}) - \sum_b R_{bi} Q_{ba}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{t}) - \sum_j R_{aj} X_{ij}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{t}) + R_{ai}. \tag{5.47}
 \end{aligned}$$

5.2. Die 2c-ADC(2)-Übergangsstärken

In der ursprünglichen Formulierung wurden die Übergangsmomente im ADC(2) aus dem Integral über den Dipoloperator \hat{x}

$$M_x^{0 \rightarrow n, \text{ADC}(2)} = \langle \Psi^{\text{MP2}} | \hat{x} | \Psi_n^{\text{ADC}(2)} \rangle \tag{5.48}$$

erhalten, wobei die Wellenfunktionen des Grund- und angeregten Zustands nach der Störung entwickelt und nur Terme bis zur zweiten Ordnung in der Störung berücksichtigt wurden.^[104] Diese Übergangsmomente hängen daher von den Wellenfunktionen und damit den Amplituden zweiter Ordnung ab, deren Berechnung mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^6)$ skaliert.^[105] Wenn dagegen die ADC(2)-Übergangsmomente nur bis zur ersten Ordnung in der Störung entwickelt werden, skaliert der teuerste Schritt der Berechnung mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$ und damit mit dem gleichen Exponenten wie die Energieberechnung. Diese Variante wurde im TURBOMOLE-Programmpaket umgesetzt.^[87]

Genauso wie die rechten CC2-Übergangsmomente können dann die ADC(2)-Übergangsmomente durch (5.4) erhalten werden. Da die ADC(2)-Vektoren aber im Gegensatz zu

den CC2-Vektoren auf einem hermiteschen Gleichungssystem basieren, können die rechten Übergangsmomente direkt aus \mathbf{C}^\dagger berechnet werden. Die linken Übergangsmomente entsprechen der Komplexkonjugation der rechten.

Insgesamt müssen also zur Berechnung der Übergangsstärken im Anschluss an die Berechnung der Anregungsenergien keine weiteren Eigenwertprobleme oder linearen Gleichungssysteme gelöst werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil der ADC(2)-Methode gegenüber der CC2-Methode.

Da aus den 2c-CC2-Gleichungen die 2c-ADC(2)-Gleichungen abgeleitet werden können, indem die Grundzustandsamplituden der Einfachanregungen zu Null gesetzt werden, mussten nach der Implementierung der 2c-CC2-Übergangsstärken keine weiteren Terme programmiert werden, um die 2c-ADC(2)-Übergangsstärken zu berechnen.

5.3. Visualisierungen von elektronischen Übergängen

Da die zweikomponentigen Berechnungen ohne Berücksichtigung der Symmetrie des Moleküls durchgeführt werden, sind die einzigen Informationen über den Typ einer Anregung, die der Anwender direkt erhält, die Entartung und daraus die Gesamtdrehimpulsquantenzahl, die Energie sowie die Größe und Orientierung des Übergangsmoments. Um weitere Informationen in einer leicht interpretierbaren Form zu erhalten, wurde ein einfaches Visualisierungsverfahren entwickelt. Zum Beispiel sollen damit beteiligte, funktionelle Gruppen leicht identifiziert werden können, aber auch die Klassifizierung einer Anregung z. B. als $n \rightarrow \pi^*$ soll ermöglicht werden.

In einem vereinfachten Bild, das erhalten wird, wenn die Beiträge der Zweifachanregungen und der Elektronenkorrelation vernachlässigt werden, kann ein vertikaler elektronischer Übergang vollständig durch den Vektor der Einfachanregungen \mathbf{C}_S^n beschrieben werden. Die Differenzdichte an dem Punkt \mathbf{r} zwischen dem Grundzustand und dem elektronisch angeregten Zustand n kann dann durch

$$\rho_n(\mathbf{r}) = \Re \left(\sum_{ab} \vec{\phi}_a(\mathbf{r})^\dagger \vec{\phi}_b(\mathbf{r}) \sum_i C_{ai}^{n*} C_{bi}^n - \sum_{ij} \vec{\phi}_i(\mathbf{r})^\dagger \vec{\phi}_j(\mathbf{r}) \sum_a C_{ai}^{n*} C_{aj}^n \right) \quad (5.49)$$

approximiert werden. Anders als die exakte Coupled-Cluster-Differenzdichte hängt diese approximierte Dichte nicht von Lagrangemultiplikatoren ab, weswegen abgesehen von den rechten Eigenvektoren der Jacobimatrix und im CC2-Fall den Coupled-Cluster-Grundzustandsamplituden keine weiteren Gleichungssysteme gelöst werden müssen. Der erste Term von Gleichung (5.49) kann als Zunahme der Besetzung der virtuellen natürlichen Übergangsspinoren (*natural transition spinors*, NTSs), der zweite entsprechend als Abnahme der Besetzung der besetzten Übergangsspinoren interpretiert werden. Diese NTSs werden

ausgehend von der Singulärwertzerlegung der Vektoren \mathbf{C}_S^m ,

$$C_{ai}^m = \sum_I^{N_{\text{NTS}}} (V_{aI}^n)^* W_{II}^n O_{iI}^n, \quad (5.50)$$

erzeugt. Die Singulärwerte \mathbf{W}^n der n -ten Anregung entsprechen den Besetzungszahlen der N_{NTS} NTSs. Die Spinorkoeffizienten resultieren aus den Eigenvektoren entsprechend

$$\text{occ} \vec{c}_{\sigma I} = \sum_j O_{jI}^* \vec{c}_{\sigma j}, \quad (5.51a)$$

$$\text{vir} \vec{c}_{\sigma I} = \sum_b V_{bI} \vec{c}_{\sigma b}, \quad (5.51b)$$

wobei das Subskript n der Übersichtlichkeit halber an \mathbf{O} , \mathbf{V} und \check{c} weggelassen wurde.

Die NTSs sind nicht nur komplexe Größen, sondern hängen auch von den Spinfunktionen α und β ab. Dagegen sind die Differenzdichten (5.49) per definitionem reelle, einkomponentige Größen. Sie haben den weiteren Vorteil, dass eine einzige Dichte den Übergang vollständig beschreibt, wohingegen er von mehr als einem NTS dominiert sein kann.

Wenn mehr als ein Übergang zu einer Bande beiträgt, z. B. im Falle von (fast)entarteten Zuständen, kann eine gemittelte Dichte aus der gewichteten Summe berechnet werden:

$$\rho_{n_1-n_2}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{N}_{n_1-n_2}} \sum_{m=n_1}^{n_2} S^{0m} \rho_m(\mathbf{r}), \quad (5.52)$$

$$\mathcal{N}_{n_1-n_2} = \sum_{m=n_1}^{n_2} S^{0m}. \quad (5.53)$$

Die Gewichtungsfaktoren wurden dabei als relative Übergangsstärken definiert.

Zur Berechnung der approximierten Differenzdichten mit dem Programm RICCTOOLS wurde die neue Routine `twoc_gdiffden` erstellt, die auch für den RHF- und UHF-Fall verwendet werden kann. Dort wird die Dichtematrix in der kartesischen Atomorbitalbasis,

$$D_{\rho\sigma}^{\Delta} = \Re \left(\sum_{pq} (\vec{c}_{pp})^{\dagger} D_{pq} \vec{c}_{\sigma q} \right), \quad (5.54)$$

$$D_{ij} = - \sum_a C_{ai}^* C_{aj}, \quad (5.55)$$

$$D_{ab} = \sum_i C_{ai}^* C_{bi}, \quad (5.56)$$

durch Matrixmultiplikationen aufgestellt und herausgeschrieben. Diese Dichtematrix kann dann mittels bestehender Visualisierungsroutinen verarbeitet werden, z. B. durch den Pro-

grammaufruf `ridft -proper`.

Die Berechnung der natürlichen Übergangsspinoren wurde ebenfalls in das Programm RICCTOOLS implementiert, wofür die Routine `twoc_ntos` geschrieben wurde. Darin wird der besetzt-besetzt-Block der Matrix \mathbf{D} (5.55) aufgestellt, deren Eigenwerte $-\mathbf{W}^2$ und rechte Eigenvektoren \mathbf{O}^\dagger im Anschluss berechnet werden. Hieraus werden entsprechend (5.51) die kartesischen Koeffizienten der besetzten und virtuellen NTOs berechnet.

5.4. Anwendungen

Mithilfe der Übergangsstärken, die mit den zweikomponentigen Methoden erhalten werden, können Phosphoreszenzprozesse untersucht werden. Dies wird als erstes Anwendungsbeispiel anhand von zwei literaturbekannten organischen Molekülen demonstriert. Als zweites Beispiel wurde ein vergleichsweise großer Cobalt-Komplex ausgewählt, sowie seine Rhodium- und Iridium-Analoga. Dass spinverbotene Beiträge zum UV/Vis-Spektrum ebenfalls zugänglich sind, wird anhand dieser Komplexe demonstriert.

5.4.1. Phosphoreszenzlebensdauern

Der vertikale Übergang von einem Triplettzustand in den Singulettgrundzustand kann als Phosphoreszenz eines Stoffes beobachtet werden. Dieser Übergang ist spinverboten, daher ist die von Null verschiedene Phosphoreszenzrate k_{T_1} eine Folge von Spin-Bahn-Wechselwirkungen. Da Spin-Bahn-Wechselwirkungen im Hamiltonoperator, auf dem die zweikomponentigen Methoden 2c-CC2 und 2c-ADC(2) basieren, berücksichtigt werden, liefern diese Methoden im Gegensatz zu ihren einkomponentigen Varianten Übergangsmomente für diese spinverbotenen Übergänge, aus denen die Phosphoreszenzraten direkt berechnet werden können. Im Folgenden werden Phosphoreszenzprozesse in zwei organischen Molekülen, Dithiosuccinimid und 4*H*-Pyran-4-thion, mit den Methoden 2c-ADC(2) und 2c-CC2 untersucht.

Die zweikomponentigen Rechnungen wurden als Allelektronenrechnungen durchgeführt, wobei die Spin-Bahn-Beiträge durch den 2c-X2C-Einelektronenoperator^[68] in der Hartree-Fock-Rechnung berücksichtigt wurden. Dabei wurden die dhf-TZVPP-2c-Basissätze^[51,53,106] mit dekontrahierten *p*-Schalen verwendet. In den post-Hartree-Fock-Rechnungen wurden nur Anregungen aus den Valenzspinoren zugelassen, wobei [He] bzw. [Ne] als Rumpf für C/N/O bzw. S definiert wurden. Die Phosphoreszenz wurde als vertikaler Übergang aus dem Minimum des Triplettzustands in den Singulettgrundzustand angenommen. Daher wurden die Gleichgewichtsstrukturen der Triplettzustände, die mit den einkomponentigen Varien-

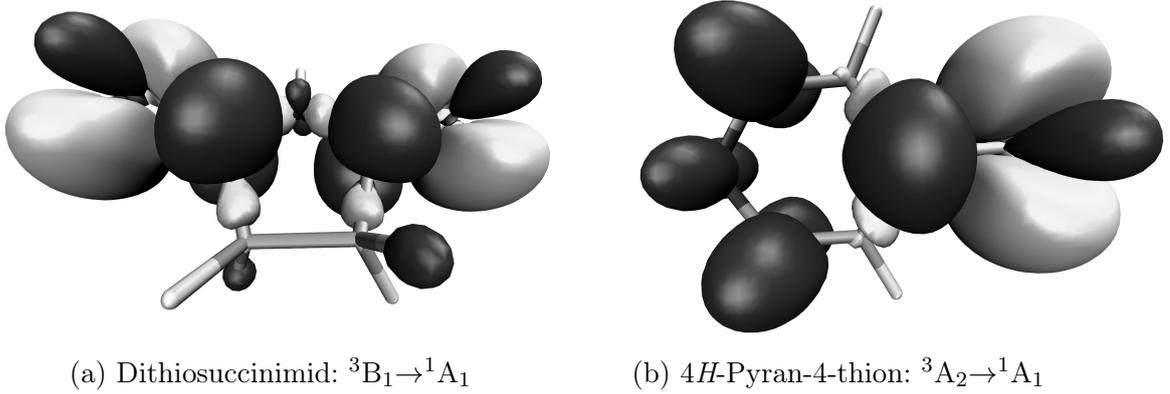


Abbildung 5.1: Approximierte gemittelte 2c-CC2-Differenzdichten von Phosphoreszenz-übergängen. Hell entspricht der Zunahme, dunkel der Abnahme der Elektronendichte (iso-Wert: $0.002a_0^{-3}$).

ten 1c-ADC(2) bzw. 1c-CC2^[17,85,107] erhalten wurden, verwendet.

Die gemittelten approximierten Differenzdichten basierend auf den 2c-CC2-Vektoren sind in den Abbildungen 5.1a und 5.1b gezeigt. Daraus wird deutlich, dass in beiden Fällen die Übergänge ($\pi^* \rightarrow n$)-Charakter haben. Aus den elektronischen Anregungsenergien und den dazugehörigen dimensionslosen Oszillatorstärken,

$$f_n = \frac{2}{3}\omega_n \sum_x^3 S_x^{0n}, \quad (5.57)$$

die von den Übergangsstärken abhängen, wurde für jede der drei Komponenten des jeweiligen Triplettzustands die Phosphoreszenzfrequenz entsprechend

$$k_n = \frac{2}{m_e^2 a_0 c^3} (E_n - E_0)^2 f_n = \tau_n^{-1} \quad (\text{in S.I. Einheiten}) \quad (5.58)$$

berechnet. Dabei bezeichnet c die Lichtgeschwindigkeit, m_e die Ruhemasse eines Elektrons und a_0 den Bohrschen Radius.

Die Ergebnisse der 2c-CC2- und 2c-ADC(2)-Rechnungen, die sich nur unwesentlich unterscheiden, sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 Oszillatorstärken und Lebensdauern τ gegenübergestellt, die Kleinschmidt *et al.* mit der MRSOCI-Methode^[108] (*multi-reference spin-orbit configuration interaction*) erhalten haben. Anders als bei den zweikomponentigen Methoden, die in dieser Arbeit entwickelt wurden, wird bei der MRSOCI-Methode eine Spin-Bahn-Wechselwirkungsmatrix in der Basis von Zustandsfunktionen aufgestellt, die zuvor aus einer skalarrelativistischen DFT/MRCI-Rechnung^[109] erhalten wurden. Als Spin-Bahn-Wechselwirkung wurde in diesem Fall ein atomares, gemitteltes Feld (*atomic mean field*,

Tabelle 5.1: Phosphoreszenzlebensdauern in ms und Oszillatorstärken der drei Komponenten A_1 , A_2 und B_2 des energetisch tiefsten Triplettzustands 3B_1 von Dithiosuccinimid.

State	MRSOCI ^[108]		2c-ADC(2)		2c-CC2		Exp. ^[108]
	τ	f	τ	f	τ	f	
${}^3B_1 (A_2)$	3224	$1.3 \cdot 10^{-9}$	1149	$3.5 \cdot 10^{-9}$	760	$4.6 \cdot 10^{-9}$	-
${}^3B_1 (B_2)$	0.20	$2.1 \cdot 10^{-5}$	0.16	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.15	$2.4 \cdot 10^{-5}$	-
${}^3B_1 (A_1)$	1.18	$3.6 \cdot 10^{-6}$	1.00	$4.0 \cdot 10^{-6}$	1.01	$3.5 \cdot 10^{-6}$	-
$\langle {}^3B_1 \rangle$	0.52		0.41		0.38		0.2

AMFI)^[110] verwendet, das aus dem Breit-Pauli-Hamiltonoperator^[111] abgeleitet wurde. Da die Nullfeldaufspaltungen der beiden Systeme nur 0.3 meV bzw. 3.4 meV betragen und die Experimente bei Temperaturen deutlich oberhalb von 0 K durchgeführt wurden, wird angenommen, dass jeweils alle drei Komponenten des Triplettzustands zu gleichen Anteilen besetzt sind. Daher wird jeweils der Mittelwert für den Grenzfall hoher Temperaturen,

$$\langle \tau_1 \rangle = 3 (\tau_{1,1}^{-1} + \tau_{1,2}^{-1} + \tau_{1,3}^{-1})^{-1} = \left(\frac{1}{3} \sum_i k_{T_1,i} \right)^{-1}, \quad (5.59)$$

mit gemessenen Lebensdauern verglichen.

Die optimierte Struktur von Dithiosuccinimid (Abb. 5.1a) hat C_2 -Symmetrie, weicht aber nur geringfügig von der C_{2v} -Symmetrie ab, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Tatchen *et al.*^[112] steht. Daher werden die drei Komponenten des Triplettzustands in Tabelle 5.1 weiterhin entsprechend der C_{2v} -Symmetrie bezeichnet, sodass zwischen den zwei Zuständen von A-Symmetrie unterschieden werden kann. In der Tabelle sind die Termsymbole der Zustände im nichtrelativistischen Limit sowie die irreduziblen Darstellungen der relativistischen Wellenfunktionen in Klammern angegeben. Der erste Übergang, $A_2 \rightarrow A_1$, ist in C_{2v} -Symmetrie dipolverboten. Die geringe Übergangsstärke, die parallel zur z -Achse ist, kann auf die Verzerrung der Struktur zu C_2 zurückgeführt werden, wodurch der Übergang $A \rightarrow A$ erhalten wird, der in z -Richtung dipolerlaubt ist. Mit allen drei Methoden wird daher eine Oszillatorstärke von weniger als $5 \cdot 10^{-9}$ erhalten, sodass der Beitrag dieses Übergangs zur gemittelten Phosphoreszenzfrequenz vernachlässigbar ist. Die Abweichungen der drei Ergebnisse können im Wesentlichen auf Unterschiede der zugrunde liegenden Struktur zurückgeführt werden. Im Falle des zweiten Übergangs, $B_2 \rightarrow A_1$, wurde mit allen drei Methoden eine Oszillatorstärke von ca. $2 \cdot 10^{-5}$ erhalten. Dieser Übergang dominiert die gemittelte Phosphoreszenzlebensdauer. Auch die berechneten Oszillatorstärken des dritten Übergangs, $A_1 \rightarrow A_1$, sind in guter Übereinstimmung mit dem MRSOCI-Ergebnis, woraus Phosphoreszenzlebensdauern von 1.00–1.18 ms erhalten werden.

Tabelle 5.2: Phosphoreszenzlebensdauern in ms und Oszillatorstärken der drei Komponenten B_1 , B_2 und A_1 des energetisch tiefsten Triplettzustands 3A_2 von 4*H*-Pyran-4-thion.

State	MRSOCI ^[108]		2c-ADC(2)		2c-CC2		Exp. ^[108]
	τ	f	τ	f	τ	f	
3A_2 (B_1)	140	$5.1 \cdot 10^{-8}$	321	$2.2 \cdot 10^{-8}$	304	$1.8 \cdot 10^{-8}$	-
3A_2 (B_2)	27	$2.6 \cdot 10^{-7}$	50	$1.4 \cdot 10^{-7}$	39	$1.4 \cdot 10^{-7}$	-
3A_2 (A_1)	0.11	$6.5 \cdot 10^{-5}$	0.08	$8.3 \cdot 10^{-5}$	0.07	$8.0 \cdot 10^{-5}$	-
$\langle {}^3A_2 \rangle$	0.33		0.25		0.21		0.1

Die gemittelten Phosphoreszenzlebensdauern, die mit den Methoden 2c-ADC(2) und 2c-CC2 erhalten wurden, sind nur geringfügig kleiner als die der MRSOCI-Referenz und haben die gleiche Größenordnung wie die aus Messungen erhaltene Lebensdauer.

Die Gleichgewichtsstruktur von 4*H*-Pyran-4-thion hat im energetisch tiefsten Triplettzustand 3A_2 wie auch im Grundzustand C_{2v} -Symmetrie. Dieser Zustand setzt sich aus den drei Komponenten mit B_1 -, B_2 - und A_1 -Symmetrie zusammen. Mit allen drei Methoden wird jeweils eine Oszillatorstärke für den Übergang $B_1 \rightarrow A_1$ erhalten, die in der Größenordnung von nur 10^{-8} liegt. Dabei lieferte die MRSOCI-Rechnung einen Wert ($5.1 \cdot 10^{-8}$), der doppelt so groß ist wie das Ergebnis der 2c-CC2- bzw. 2c-ADC(2)-Rechnung. Auch im Falle des Übergangs $B_2 \rightarrow A_1$ ist die Oszillatorstärke, die mit der MRSOCI-Methode erhalten wurde, etwa doppelt so groß wie die der zweikomponentigen Methoden. Die Oszillatorstärken des zweiten und dritten Übergangs sind jeweils von der Größenordnung von 10^{-7} und 10^{-5} . Da der dritte Übergang für alle drei Methoden eine Oszillatorstärke aufweist, die um mehr als zwei Größenordnungen größer ist als die der übrigen Übergänge, dominiert dieser Übergang die gemittelte Lebensdauer, die für alle drei Methoden in guter Übereinstimmung sind. Wie bereits im Falle von Dithiosuccinimid ist die experimentell bestimmte mittlere Lebensdauer etwa halb so groß wie das gemittelten 2c-CC2- bzw. 2c-ADC(2)-Ergebnis. Mit MRSOCI wurden in beiden Fällen die größten Lebensdauern erhalten.

5.4.2. Spinverbotene Beiträge zum UV/Vis-Spektrum

Die spinverbotenen Beiträge zum UV/Vis-Spektrum wurden exemplarisch für den kationischen Metallkomplex Tris(diethylendiamin)cobalt(III) sowie die entsprechenden Rhodium(III)- und Iridium(III)komplexe berechnet. Da die beteiligten angeregten Zustände im Grenzfall verschwindender Spin-Bahn-Wechselwirkungen in Triplettzustände übergehen, werden die Anregungsenergien mit den skalarrelativistischen Triplettanregungsenergien verglichen.

Die Gleichgewichtsgeometrie der Komplexe, die jeweils mit der skalarrelativistischen 1c-MP2-Methode optimiert wurde, weist D_3 -Symmetrie auf. In sämtlichen Berechnungen wurden die Basissätze def2- bzw. dhf-TZVPP-2c^[51,106] für Cobalt, Rhodium, Iridium, Stickstoff und Kohlenstoff als hinreichend genau angenommen, wohingegen die Wasserstoffatome jeweils nur durch den SV(P)-Basissatz beschrieben wurden. Sowohl für die skalarrelativistischen als auch für die zweikomponentigen Berechnungen wurde die X2C-Entkopplung des Einelektronenoperators^[68] im Falle des Cobaltkomplexes und das Potential dhf-ecp-2c^[113] im Falle der übrigen zwei Komplexe verwendet. Erneut wurden Anregungen aus rumpfnahen Orbitalen vernachlässigt, wobei im Falle von C/N [He] als Rumpf definiert wurde und [Ar] im Falle von Cobalt. Im Falle von Rh wurden zusätzlich zu den 4*d* und 5*s*-Schalen noch Anregungen aus 4*p* zugelassen. Analog wurden im Falle von Ir Anregungen aus den 5*d*, 6*s*, und 5*p*-Schalen berücksichtigt. Die effektive Anzahl an Elektronen betrug somit 84 (Co(en)₃³⁺) bzw. 90 (Rh(en)₃³⁺, Ir(en)₃³⁺), die in 842 (Co(en)₃³⁺) bzw. 864 (Rh(en)₃³⁺, Ir(en)₃³⁺) virtuelle Spinoren angeregt wurden. Der Auxiliarbasissatz, der in der post-Hartree-Fock-Rechnung verwendet wurde, besteht aus 1464 (Co(en)₃³⁺), 1424 (Rh(en)₃³⁺) bzw. 1432 (Ir(en)₃³⁺) partiell kontrahierten Basisfunktionen.

Aus den skalarrelativistischen 1c-ADC(2)-Rechnungen wurden jeweils als energetisch tiefste angeregte Zustände die Triplettzustände ³E und ³A₂ erhalten. Aus gruppentheoretischen Überlegungen folgt, dass der erste Zustand in zwei Zustände von E-, einen von A₁ und einen von A₂-Symmetrie aufspaltet, wenn die Spin- und Raumfunktionen gekoppelt werden. Der ³A₂-Zustand spaltet in einen E-Zustand und einen A₁-Zustand auf. Obwohl die zweikomponentigen Rechnungen ohne Berücksichtigung der Symmetrie des jeweiligen Kom-

Tabelle 5.3: Mittlere vertikale elektronische 2c-ADC(2)-Anregungsenergien und Nullfeldaufspaltungen (ΔE in eV) sowie zugehörige Oszillatorstärken (f) und entsprechende skalarrelativistische ADC(2)-Triplettanregungsenergien von Co(en)₃³⁺, Rh(en)₃³⁺ und Ir(en)₃³⁺.

Zustand	Co(en) ₃ ³⁺		Rh(en) ₃ ³⁺		Ir(en) ₃ ³⁺	
	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f
$\langle 1 \ ^3E \rangle$	2.01 (2.11)		4.00 (4.00)		4.62 (4.78)	
1 E	-0.03	$3.3 \cdot 10^{-6}$	-0.02	$2.5 \cdot 10^{-7}$	-0.06	$2.0 \cdot 10^{-8}$
2 E	-0.02	$1.9 \cdot 10^{-6}$	-0.01	$2.6 \cdot 10^{-6}$	0.00	$1.2 \cdot 10^{-5}$
2 A ₁	-0.01	0	0.01	0	0.03	0
1 A ₂	0.09	$7.8 \cdot 10^{-7}$	0.05	$9.8 \cdot 10^{-6}$	0.08	$4.4 \cdot 10^{-5}$
$\langle 1 \ ^3A_2 \rangle$	2.21 (2.13)		4.11 (4.05)		4.90 (4.88)	
3 E	-0.04	$7.0 \cdot 10^{-8}$	-0.02	$1.8 \cdot 10^{-6}$	-0.13	$4.7 \cdot 10^{-6}$
3 A ₁	0.07	0	0.04	0	0.27	0

plexes und damit der Spinoren durchgeführt wurden, können die irreduziblen Darstellungen der erhaltenen Zustände anhand ihrer Entartung und der Übergangsstärke zugeordnet werden. Die zweifach entarteten Zustände transformieren wie die irreduzible Darstellung E. Zwischen den nichtentarteten Zuständen A_1 und A_2 kann leicht unterschieden werden, da nur der Übergang $A_1 \rightarrow A_2$ dipolerlaubt in z -Richtung ist. Die Übergangsstärke des Übergangs $A_1 \rightarrow A_1$ ist somit null. Die berechneten Zustände stimmen mit den vorhergesagten Aufspaltungen überein. Die ersten neun vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorstärken der drei Kationen sind in Tabelle 5.3 gelistet. Die resultierenden, richtungsabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Auffällig ist, dass die Nullfeldaufspaltungen im Falle des Rhodiumkomplexes geringfügig kleiner sind als die des Cobaltkomplexes. Hierbei ist aber zu beachten, dass die Aufspaltungen durch verschiedene Spin-Bahn-Operatoren erhalten wurden, weswegen die geringen Unterschiede nicht überbewertet werden sollten. Insbesondere ist davon auszugehen, dass die Nullfeldaufspaltungen im Falle von Cobalt durch den *picture change* Fehler zu groß sind, was bereits in Abschnitt 4.7 für andere Systeme beobachtet wurde. Beim Übergang von Rhodium zu Iridium nimmt dagegen die Nullfeldaufspaltung zu.

Die Oszillatorstärke des ersten Übergangs $1 A_1 \rightarrow 1 E$ nimmt von Co zu Ir ab, wohingegen die des zweiten Übergangs $1 A_1 \rightarrow 2 E$ zunimmt. Noch stärker ist dieser Effekt der zunehmenden Intensität mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralatoms im Falle des z -polarisierten Übergangs ausgeprägt, was auch anhand von Abbildung 5.2 deutlich wird. In Abbildung 5.3 ist zusätzlich die approximierte Differenzdichte des Cobaltkations gezeigt, die als gewichte-

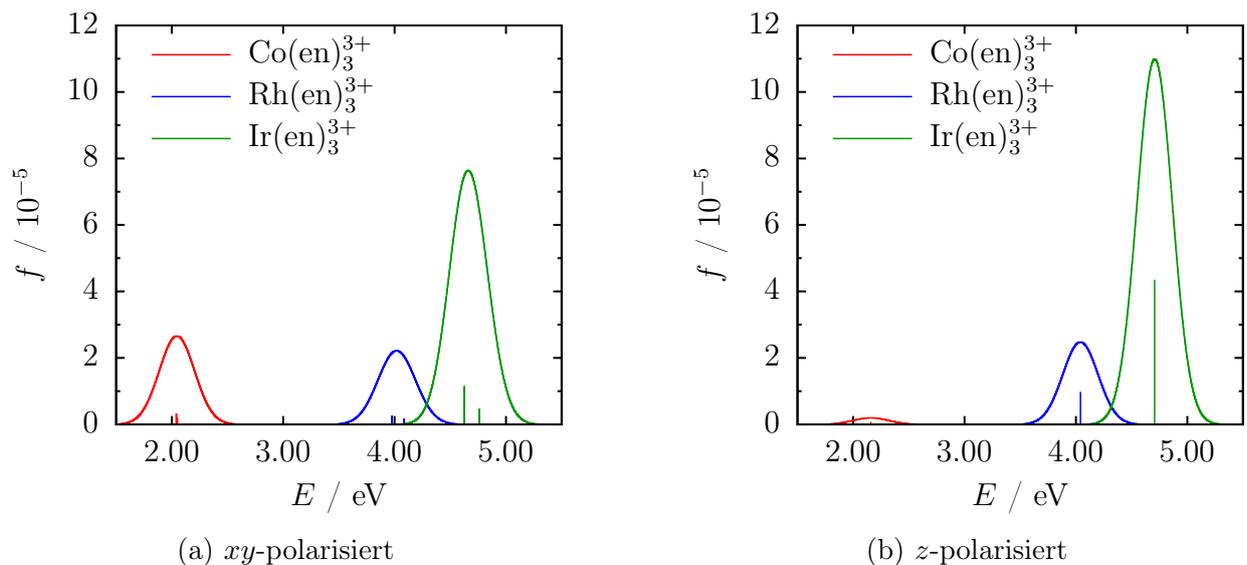


Abbildung 5.2: Spinverbotene Beiträge zu den UV/Vis-Spektren von $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$, $\text{Rh}(\text{en})_3^{3+}$ und $\text{Ir}(\text{en})_3^{3+}$ für den Bereich kleiner Energien berechnet mit der $2c\text{-ADC}(2)$ -Methode. Die Spektren wurden durch Gaußkurven ($\sigma^2 = 0.025 \text{ eV}^2$) verbreitert.

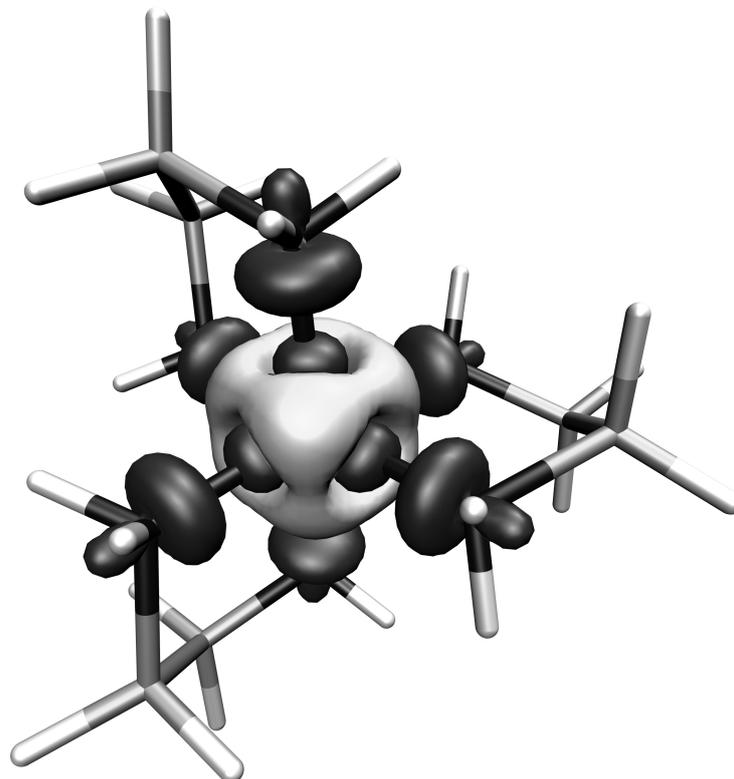


Abbildung 5.3: Approximierte Differenzdichte der mit 2c-ADC(2) berechneten vertikalen Anregungen von $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$. Hell entspricht der Abnahme, dunkel der Zunahme von Elektronendichte (iso-Wert: $0.002a_0^{-3}$).

tes Mittel der einzelnen Übergänge, die in Tabelle 5.3 gelistet sind, entsprechend Gleichung (5.49) erhalten wurde.

5.5. Zusammenfassung

Da Übergangsstärken spinverbotener Übergänge aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkungen von null verschieden sein können, wurden die einkomponentigen Verfahren zur Berechnung von CC2- bzw. ADC(2)-Übergangsmomenten im RICC2-Modul auf den zweikomponentigen Fall erweitert. Wie bereits im einkomponentigen Fall müssen zur Berechnung der 2c-CC2-Übergangsstärken drei weitere Gleichungssysteme bzw. Eigenwertprobleme gelöst werden, wohingegen die 2c-ADC(2)-Übergangsmomente direkt aus den Anregungsvektoren erhalten werden. Die 2c-CC2-Übergangsmomente sind daher mit einem erheblichen technischen Mehraufwand verbunden gegenüber 2c-ADC(2).

Auf Basis dieser Übergangsmomente wurden Phosphoreszenzlebensdauern zweier organischer Moleküle im Vakuum berechnet, die jeweils eine gute Übereinstimmung mit der quantenchemischen Referenz zeigen. Zudem wurden spinverbotene Beiträge zu UV/Vis-Spektren der Kationen Tris(diethylendiamin)cobalt(III) sowie der Rhodium- und Iridiumhomologe untersucht.

6. Spinverbotene Übergänge in Lösung

Motiviert durch die gute Übereinstimmung der 2c-CC2-Phosphoreszenzlebensdauern in Vakuum mit sowohl quantenchemischen als auch experimentellen Referenzen wurde die 2c-CC2-Methode um Lösungsmittelleffekte erweitert, sodass sie unter Anderem die elektronischen Beiträge der Phosphoreszenzlebensdauern in Lösung zugänglich macht. Hierzu wurde der Ansatz eines polarisierbaren Kraftfeldes verwendet, der im nächsten Abschnitt von anderen Möglichkeiten, Lösungsmittelleffekte zu beschreiben, abgegrenzt wird. Die Erweiterung des Ansatzes von Schwabe^[114] auf komplexe Wellenfunktionen wird in Abschnitt 6.3 beschrieben, wobei zwei Probleme auftraten, die ausführlich diskutiert werden. Der in dieser Arbeit abgeleitete Ansatz zur Beschreibung der Wechselwirkung der Wellenfunktion mit einem polarisierbaren Kraftfeld wird im Anschluss präsentiert, seine Implementierung skizziert und anhand eines Modellsystems mit dem Ansatz von Schwabe verglichen. Als erste Anwendungen werden Halogen-Wassercluster und Phosphoreszenzlebensdauern eines organischen Moleküls untersucht.

6.1. Lösungsmittelleffekte in der Quantenchemie

Die Beschreibung optischer Eigenschaften einzelner Moleküle in Lösung stellt schon mit skalarrelativistischen Methoden eine Herausforderung dar. Ein Grund hierfür ist die zunehmende Systemgröße. Zur quantenchemischen Berechnung der Phosphoreszenzlebensdauern von z. B. Aceton mit CC2 werden 24 Elektronen in der Rechnung berücksichtigt, wohingegen das gleiche Molekül in Lösung, z. B. in einem Wassertropfen mit einem Radius von 10 Å, einem System mit ca. 1140 Elektronen entspricht. Im Falle von CC2 würde diese Zunahme der Systemgröße zu einem Faktor von 240 Millionen in der Rechenzeit führen. Somit würde die Rechnung etwa 34000 Jahre dauern. Das zweite Problem stellt die Dynamik der Lösung dar. Während es zur Vorhersage optischer Eigenschaften in der Regel ausreichend ist, die Gleichgewichtsstruktur des Moleküls in der Gasphase bzw. in Vakuum zu beschreiben, treten in Lösung viele verschiedene Koordinationsmuster der Lösungsmittelmoleküle an das gelöste Molekül auf.

Um insbesondere das Problem der Systemgröße zu umgehen, wurden verschiedene Ansätze entwickelt, die in einem aktuellen Übersichtsartikel ausführlich diskutiert werden.^[115] Die zugrunde liegenden Ideen werden im Folgenden kurz skizziert werden. Der FDE-Ansatz

(*frozen density embedding*) basiert auf der Zerlegung des Supersystems – des Acetonmoleküls umgeben von einem Wassertropfen – in Subsysteme – ein einzelnes Wasser bzw. Acetonmolekül. Jedes Subsystem wird quantenmechanisch, z. B. durch die CC2-Methode, beschrieben. Die Wechselwirkung der Subsysteme wird mithilfe der Dichtefunktionaltheorie modelliert. Als Folge der Separierung in Subsysteme können optische Eigenschaften des gelösten Moleküls explizit berechnet werden,^[116] während im einfachen Supermolekülansatz diese durch Eigenschaften des Lösungsmittels überlagert sein können.^[117]

Dieser Vorteil bleibt erhalten, wenn das Lösungsmittel im Rahmen eines QM/MM-Ansatzes nicht quantenmechanisch, sondern nur auf Basis eines Kraftfeldes beschrieben wird. Die elektronischen Anregungsenergien und Übergangsstärken des gelösten Moleküls werden bei diesem Ansatz in einem Feld von Multipolen und Polarisierbarkeiten, die aus dem Kraftfeld erhalten werden, berechnet.

Während diese beiden Ansätze weiterhin auf expliziten Lösungsmittelmolekülen beruhen und daher verschiedene Koordinationsstrukturen benötigen, wird auf die explizite Behandlung der Umgebungsmoleküle bei Kontinuumsmodellen verzichtet. Stattdessen wird ein homogenes Medium angenommen, das durch nur wenige Parameter, z. B. die dielektrische Leitfähigkeit, charakterisiert ist.

All diese Ansätze wurden bereits mit der einkomponentigen CC2- oder ADC(2)-Methode verknüpft^[114,118,119] und zur Berechnung von UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von spinerhaltenden Übergängen angewendet.^[120–125] Um spinverbotene Übergänge in Lösung untersuchen zu können, wurde die in dieser Arbeit entwickelte 2c-CC2-Methode mit dem *polarizable embedding*-Ansatz (PE)^[126] verknüpft, wobei die von Schwabe *et al.* vorgeschlagene Näherung^[114] berücksichtigt wurde. Dieser QM/MM-Ansatz bietet gegenüber den Kontinuumsmodellen den Vorteil, dass die Struktur der Solvenshülle explizit für den Triplettzustand des gelösten Moleküls relaxiert werden kann. Vielversprechend erscheinen zudem die mit der 1c-PERI-CC2-Methode berechneten Verschiebungen der ersten Singulett-Anregungsenergie von Aceton in vier verschiedenen Lösungsmitteln, die vergleichbare Fehler wie die FDE-Methode zeigten.^[118] Da das Lösungsmittel aber nur durch Multipolmomente und Polarisierbarkeiten beschrieben wird, ist der Rechenaufwand gegenüber FDE-Methoden reduziert.

Bevor die Erweiterung der 2c-CC2-Methode um Wechselwirkungen mit einem polarisierbaren Kraftfeld diskutiert wird, wird zunächst erklärt, wie der PE-Ansatz mit der zweikomponentigen Hartree-Fock-Methode im Rahmen dieser Arbeit verknüpft wurde.

6.2. Die zweikomponentige Hartree-Fock-Methode im polarisierbaren Kraftfeld

Die hier präsentierte Herleitung der zweikomponentigen PE-GHF-Methode, d. h. die Erweiterung der PE-HF-Methode^[126] auf komplexe Wellenfunktionen, orientiert sich eng an den Referenzen 114 und 127. Der Ausgangspunkt der quantenmechanischen (QM) Beschreibung des gelösten Moleküls ist weiterhin der zweidimensionale Hamiltonoperator (2.17) und damit die zweikomponentige Wellenfunktion Ψ^{GHF} mit dem Energieerwartungswert E^{GHF} . Wenn dieses Molekül von M Punkten mit Multipolmomenten und Polarisierbarkeiten umgeben ist, tragen zwei weitere Terme zur Gesamtenergie des Systems

$$E^{\text{PE-GHF}} = E^{\text{GHF}} + E^{\text{es}} + E^{\text{pol}} \quad (6.1)$$

bei. Da diese M Punkte ausschließlich auf Basis von Kraftfeldern, d. h. molekularmechanisch, beschrieben werden, werden sie im Folgenden als MM-Punkte bezeichnet. Der erste Term E^{es} ist die Summe der elektrostatischen Wechselwirkungen der MM-Punkte mit dem Gesamtsystem. Dieser Beitrag kann in elektronische Terme und Kern- und MM-Punktbeiträge (ne) separiert werden:

$$E^{\text{es}} = \langle \text{GHF} | \hat{G}^{\text{es}} | \text{GHF} \rangle + E^{\text{es,ne}}, \quad (6.2)$$

$$\hat{G}^{\text{es}} = \sum_u^M \sum_{k=0}^K \frac{(-1)^{k+1}}{k!} \nabla_{\mathbf{r}}^k \frac{\mathbf{Q}_u^k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_u|}. \quad (6.3)$$

Mit \mathbf{Q}_u^k wurde hier das Multipolmoment der Ordnung k am Punkt \mathbf{r}_u bezeichnet. Die maximale Ordnung der Multipolmomente ist durch K gegeben.

Der letzte Term in Gleichung (6.1) E^{pol} fasst die Beiträge aufgrund der gegenseitigen Polarisation der QM- und MM-Subsysteme zusammen. Hierbei wird die Annahme gemacht, dass ein induziertes Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_u^{\text{ind}}$ am MM-Punkt \mathbf{r}_u linearproportional ist zum Feld $\mathcal{F}(\mathbf{r}_u) \equiv \mathcal{F}_u$ an diesem Punkt,^[127]

$$E^{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \sum_{uv}^M (\mathcal{F}_u^{\text{el}} + \mathcal{F}_u^{\text{ne}}) \mathbf{R}_{uv} (\mathcal{F}_v^{\text{el}} + \mathcal{F}_v^{\text{ne}}), \quad (6.4)$$

Das Feld wurde dabei in elektronische (el) und Kern- sowie MM-Beiträge (ne) aufgeteilt. Eine klassische Antwortmatrix \mathbf{R} , die weiterhin reell und symmetrisch ist, wird aus der Blockdiagonalmatrix der anisotropen Dipolpolarisierbarkeiten der MM-Punkte $\boldsymbol{\alpha}$ und der Matrix der Dipol-Dipol-Wechselwirkung $\mathbf{T}^{\text{dip,dip}}$ erhalten:

$$\mathbf{R} = (\boldsymbol{\alpha}^{-1} - \mathbf{T}^{\text{dip,dip}})^{-1}. \quad (6.5)$$

Eine detailliert Herleitung dieses Polarisationssterms ist in Referenz 127 gegeben.

Aus dem Energieerwartungswert (6.1) wird durch Variation der Spinoren der Fockoperator der PE-GHF-Methode

$$\hat{\mathbf{F}}^{\text{PE}} = \hat{\mathbf{F}} + \mathbf{1}_2 \left(\hat{G}^{\text{es}} - \sum_{uv}^M (\mathcal{F}_u^{\text{ne}} + \mathcal{F}_u^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\text{GHF}})) \mathbf{R}_{uv} \hat{\epsilon}_v \right) \quad (6.6)$$

erhalten, wobei $\hat{\epsilon}_v$ den Operator der Dipolwechselwirkungen bezeichnet, der durch

$$\hat{\epsilon}_v = - \sum_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \langle \vec{\phi}_p(\mathbf{r}_1) | \frac{\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_1|^3} | \vec{\phi}_q(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (6.7)$$

gegeben ist. Das elektrische Feld aufgrund der Dichtematrix \mathbf{D} kann entsprechend

$$\mathcal{F}_u^{\text{el}}(\mathbf{D}) = - \sum_{pq} D_{pq} \langle \vec{\phi}_p(\mathbf{r}_1) | \frac{\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_1|^3} | \vec{\phi}_q(\mathbf{r}_1) \rangle = - \sum_{pq} D_{pq} \boldsymbol{\theta}_{v,pq}^{(1)} \quad (6.8)$$

berechnet werden. Da die Hartree-Fock-Dichtematrix \mathbf{D}^{GHF} hermitesch ist, ist das elektrische Feld, das daraus erhalten wird, reell. Wie später gezeigt wird, erfüllt die komplexe Λ -Dichtematrix, die in der Coupled-Cluster-Theorie häufig verwendet wird, diese wichtige Bedingung für physikalische Observablen nicht.

Die zweikomponentige PE-HF-Methode wurde in das RIDFT-Modul als Erweiterung der dort bestehenden einkomponentigen PE-HF-Methode implementiert. Dazu wurden die zusätzlichen Beiträge zur Fockmatrix in Ein- und Zweielektronenbeiträge separiert. Als Zweielektronenbeiträge treten die Wechselwirkungen der Elektronen des QM-Systems mit den Dipolen an den MM-Punkten $\boldsymbol{\mu}^{\text{ind,el}}$, die durch die elektronische Dichte induziert wurden, auf. In jeder Iteration der SCF-Prozedur wird daher das Feld an jedem MM-Punkt aufgrund des Realteils der Hartree-Fock-Dichte berechnet. Hieraus wird durch Multiplikation erst der Vektor der elektronisch induzierten Dipole erhalten, woraus anschließend durch Multiplikation mit den Dipolwechselwirkungsintegralen der Beitrag zur Fockmatrix erhalten wird. Dieser ist in der Atomorbitalbasis reell und spinunabhängig:

$$\mathbf{F}_{\rho\sigma}^{\text{PE}} = \begin{pmatrix} \alpha\alpha F_{\rho\sigma} & \alpha\beta F_{\rho\sigma} \\ \beta\alpha F_{\rho\sigma} & \beta\beta F_{\rho\sigma} \end{pmatrix} + \mathbf{1}_2 \left(h_{\rho\sigma}^{\text{ne}} + \sum_u^M \boldsymbol{\mu}_u^{\text{ind,el}} \boldsymbol{\theta}_{u,\rho\sigma}^{(1)} \right). \quad (6.9)$$

Zwar sind insbesondere die elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen mit den MM-Punkten sehr ähnlich zum Kernanziehungspotential, allerdings werden sie in dieser Implementierung nicht auf die gleiche Weise behandelt. Während das Kernanziehungspotential im Entkopplungsverfahren des vierkomponentigen Dirac-Einelektronenoperators berücksichtigt wird, werden die zusätzlichen Einelektronenbeiträge \mathbf{h}^{ne} aus Gleichung (6.9) nach-

träglich addiert. Diese Näherung wird dadurch gerechtfertigt, dass die resultierenden Beiträge um mehrere Größenordnungen kleiner sind als die mittlere Kern-Elektronanziehung.

6.3. Die CC2-Methode im polarisierbaren Kraftfeld

Im vorangegangenen Abschnitt wurde der Fockoperator \hat{F}^{PE} des quantenmechanischen Systems in einer Umgebung aus Multipolmomenten und Dipolpolarisierbarkeiten hergeleitet, dessen Eigenfunktionen zweikomponentige Spinoren sind. Ausgehend von dieser GHF-Referenzfunktion wird ein Ansatz entwickelt, um CC2-Anregungsenergien und -Übergangsmomente des QM-Systems in der Umgebung der MM-Punkte – des zu untersuchenden Moleküls in Lösung – zu berechnen. Hierfür wird zunächst der Ansatz, der zur 1c-PERI-CC2-Methode^[114] von Schwabe *et al.* führt, vorgestellt. Dieser Ansatz weist bereits für den Fall reeller Wellenfunktionen eine Unzulänglichkeit auf, die im Anschluss (Abschnitt 6.3.2) erläutert und durch eine alternative Definition der Lagrangefunktion gelöst wird. Wenn diese Lagrangefunktion ausgehend von einer komplexen Wellenfunktion formuliert wird, ist es zunächst naheliegend, die Dichtematrix zu symmetrisieren, um reelle induzierte Dipole zu garantieren. Hierdurch treten aber Schwierigkeiten auf, die in Abschnitt 6.3.3 diskutiert werden. Abschließend wird die resultierende 2c-PERI-CC2(CC)-Methode in Abschnitt 6.3.4 erläutert.

6.3.1. Der Ansatz von Schwabe

In der ursprünglichen Formulierung der PE-CC-Methode,^[127] auf der die 1c-PERI-CC2-Methode basiert, wurde die Lagrangefunktion (4.4) des freien QM-Systems um die Umgebungsbeiträge erweitert, indem der Operator der elektrostatischen Wechselwirkungen \hat{G}^{es} auf den Hamiltonoperator addiert wurde. Die übrigen elektrostatischen Terme $E^{\text{es,ne}}$ und der Polarisationsbeitrag wurden auf die Lagrangefunktion addiert. Für die allgemeine Coupled-Cluster-Methode mit dem höchsten Anregungslevel n ausgehend von einer reellen Hartree-Fock-Referenz lautet somit die zeitunabhängige Lagrangefunktion

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{PE-CC}}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) = & V_{\text{NN}} + E^{\text{es,ne}} + \langle \Lambda_n | \hat{H}^{\text{QM}} + \hat{G}^{\text{es}} | \text{CC} \rangle \\ & - \frac{1}{2} \sum_{uv}^M (\mathcal{F}_u^{\text{ne}} + \mathcal{F}_u^{\text{el}}(\mathbf{D}^\Lambda)) \mathbf{R}_{uv} (\mathcal{F}_v^{\text{ne}} + \mathcal{F}_v^{\text{el}}(\mathbf{D}^\Lambda)) , \end{aligned} \quad (6.10)$$

wobei $\langle \Lambda_n |$ eine Kurzschreibweise ist für

$$\langle \Lambda_n | = \left(\sum_{I=1}^n \sum_{\mu_I} \bar{t}_{\mu_I} \langle \mu_I | + \langle \text{HF} | \right) \prod_{I=1}^n e^{-\hat{T}_I} . \quad (6.11)$$

Die Coupled-Cluster- Λ -Dichte folgt mithilfe des Hellmann-Feynman-Theorems, wonach das elektrische Feld am Punkt \mathbf{r}_v als Eigenschaft erster Ordnung durch $\langle \Lambda_n | \frac{\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_1|^3} | \text{CC} \rangle$ gegeben ist. Sie ist daher wie folgt definiert:

$$D_{pq}^\Lambda = \langle \Lambda_n | \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \}_N \prod_{I=1}^n e^{\hat{T}_I} | \text{HF} \rangle + D_{pq}^{\text{HF}} = D_{pq}^{\Delta\Lambda} + D_{pq}^{\text{HF}}. \quad (6.12)$$

Der Index N weist weiterhin auf die Normalordnung der Operatoren hin, die an dieser Stelle verwendet wird, um den Erwartungswert über die HF-Referenzdeterminante D_{pq}^{HF} von dem Korrelationsbeitrag $D_{pq}^{\Delta\Lambda}$ zu separieren. Nach Einsetzen von Gleichung (6.12) in die Lagrangefunktion (6.10) können die PE-HF-Energie sowie der Fockoperator \hat{F}^{PE} (6.9) identifiziert werden. Mithilfe normalgeordneter Operatoren kann damit die Lagrangefunktion wie folgt formuliert werden:

$$\mathcal{L}^{\text{PE-CC}}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) = E^{\text{PE-HF}} + \langle \Lambda_n | \hat{F}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N | \text{CC} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{uv}^M \mathcal{F}_u^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\Delta\Lambda}) \mathbf{R}_{uv} \mathcal{F}_v^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\Delta\Lambda}). \quad (6.13)$$

Die einzelnen Ableitungen des zweiten Terms nach Lagrangemultiplikatoren führen jeweils zu einem Beitrag zur Vektorfunktion, der formal der jeweiligen Vektorfunktion des QM-Systems ohne MM-Umgebung entspricht. Um die PE-CC2-Methode zu erhalten, wurde daher der Anregungsoperator auf maximal Zweifachanregungen ($n = 2$) beschränkt und auf den zweiten Term die CC2-Näherung angewendet. Aufgrund des dritten Terms in (6.13) enthält aber die Vektorfunktion der Zweifachanregungen Beiträge höherer Ordnung, was zur Folge hat, dass der Block der Zweifachanregungen der Jacobimatrix \mathbf{A}_{DD} nicht diagonal ist. Um die vorteilhafte Struktur der CC2-Jacobimatrix wiederherzustellen, wurde in Referenz 114 vorgeschlagen, die Beiträge der Zweifachanregungen zur Differenzdichte im dritten Term zu vernachlässigen. Hierdurch wird eine CCS-artige Differenzdichtematrix erhalten.

$$D_{pq}^{\Delta\Lambda_1} = \langle \Lambda_1 | \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \}_N e^{\hat{T}_1} | \text{HF} \rangle. \quad (6.14)$$

Die Lagrangefunktion, aus der sämtliche Größen wie zuvor beschrieben abgeleitet werden, folgt somit zu

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{PE-RICC2}}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) = & E^{\text{PE-HF}} + \langle \text{HF} | \hat{g}_N | \text{CC2} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{uv}^M \mathcal{F}_u^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\Delta\Lambda_1}) \mathbf{R}_{uv} \mathcal{F}_v^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\Delta\Lambda_1}) \\ & + \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1} \langle \mu_1 | \hat{g} + [\hat{F}^{\text{PE}}, \hat{T}_1] + [\tilde{g}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle \\ & + \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2} \langle \mu_2 | \hat{g} + [\hat{F}^{\text{PE}}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle \end{aligned} \quad (6.15)$$

6.3.2. Unzulänglichkeiten aufgrund der Λ -Dichte

Ein wesentlicher Nachteil des PE-CC-Ansatzes wird bereits im einkomponentigen Fall offenkundig, wenn die Lagrangefunktion für den Fall der optimierten Amplituden ausgewertet wird. Aus Gleichung (6.13) folgt die Amplitudengleichung zu

$$\frac{\partial \mathcal{L}^{\text{PE-CC}}}{\partial \bar{t}_\mu} = \langle \mu | e^{-\hat{T}} \left(\hat{F}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N \right) | \text{CC} \rangle - \sum_{uv}^M \langle \mu | e^{-\hat{T}} \hat{\epsilon}_u | \text{CC} \rangle \mathbf{R}_{uv} \mathcal{F}_v^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\Delta\Lambda}) = 0, \quad (6.16)$$

wobei $\hat{T} = \sum_{I=1}^n \hat{T}_I$ definiert wurde. Damit kann das Integral über den Fock- und Zweielektronenoperator durch den Polarisationsterm ausgedrückt werden. Der zweite Summand in (6.13) kann schließlich umformuliert werden zu

$$\langle \Lambda_n | \hat{F}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N | \text{CC} \rangle = \langle \text{HF} | \hat{F}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N | \text{CC} \rangle + \sum_{uv}^M \langle \mu | e^{-\hat{T}} \hat{\epsilon}_u | \text{CC} \rangle \mathbf{R}_{uv} \mathcal{F}_v^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\Delta\Lambda}), \quad (6.17)$$

was in die PE-CC-Lagrangefunktion eingesetzt das folgende Ergebnis liefert:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{PE-CC}}(\mathbf{t}^{\text{opt}}, \bar{\mathbf{t}}^{\text{opt}}) &= E^{\text{PE-HF}} + \langle \text{HF} | \hat{F}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N | \text{CC} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{uv}^M \langle \text{HF} | \hat{\epsilon}_u | \text{CC} \rangle \mathbf{R}_{uv} \mathcal{F}_v^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\Delta\Lambda}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{uv}^M \sum_{\mu} \bar{t}_\mu \langle \mu | e^{-\hat{T}} \hat{\epsilon}_u | \text{CC} \rangle \mathbf{R}_{uv} \mathcal{F}_v^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\Delta\Lambda}). \end{aligned} \quad (6.18)$$

Die ersten drei Terme können als Hartree-Fock-Energie, direkte Korrelationsenergie und Coupled-Cluster-Beitrag zur Polarisationsenergie verstanden werden. Ihre Summe entspricht also der erwarteten Gesamtenergie des Systems. Der vierte und letzte Term dagegen ist ein Artefakt der quadratischen Abhängigkeit der Lagrangefunktion von den Multiplikatoren, die wiederum auf die Verwendung der Λ -Dichte zurückgeführt werden kann. Die stationäre Lagrangefunktion entspricht also nicht der Gesamtenergie. Um die Eigenschaft der Lagrangefunktion wiederherzustellen, dass sie die Gesamtenergie liefert, wenn sie stationär bezüglich der Variation ihrer Parameter ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit der folgende alternative Ansatz entwickelt:

$$\mathcal{L}^{\text{PE}}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) = E^{\text{PE-HF}} + \langle \Lambda | \hat{G}_N^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CC}}) + \hat{F}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N | \text{CC} \rangle, \quad (6.19)$$

$$\hat{G}^{\text{pol}}(\mathbf{D}) = -\frac{1}{2} \sum_{uv}^M \hat{\epsilon}_u \mathbf{R}_{uv} \mathcal{F}_v^{\text{el}}(\mathbf{D}). \quad (6.20)$$

Hierbei wird anstelle der Λ -Dichte formal die projizierte Coupled-Cluster-Dichte,

$$D_{pq}^{\Delta\text{CC}} = \langle \text{HF} | e^{-\hat{T}} \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \}_N e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle, \quad (6.21)$$

eingesetzt, die unabhängig von den Multiplikatoren ist. Hieraus wird ein effektiver Ein-elektronenoperator $\hat{G}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CC}})$ konstruiert, der auf den QM-Hamiltonoperator ebenso wie der Einelektronenoperator der elektrostatischen Wechselwirkung \hat{G}^{es} addiert wird. Als Gesamtenergie des Systems wird der folgende Ausdruck erhalten, der wie gefordert aus dem Hartree-Fock-Beitrag, dem Korrelationsbeitrag und dem Polarisationsbeitrag aufgrund der Coupled-Cluster-Korrektur zusammengesetzt ist:

$$E^{\text{PE-CC}} = E^{\text{PE-HF}} + \langle \text{HF} | \hat{F}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N | \text{CC} \rangle + \langle \text{HF} | \hat{G}_N^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CC}}) | \text{CC} \rangle . \quad (6.22)$$

6.3.3. Komplexe Dichtematrizen

Im Gegensatz zur Hartree-Fock-Dichtematrix \mathbf{D}^{HF} ist die Coupled-Cluster-Differenzdichtematrix ($\mathbf{D}^{\Delta\Lambda}$ bzw. $\mathbf{D}^{\Delta\text{CC}}$), aus der die elektrischen Felder an den MM-Punkten über Gleichung (6.8) berechnet werden, im Allgemeinen nicht hermitesch. Der Grund hierfür liegt wie bereits im Falle der Jacobimatrix (vgl. Abschnitt 4.2) in der Ähnlichkeitstransformation und damit in der Konstruktion der Coupled-Cluster-Gleichungen. Tatsächlich werden Eigenschaften aus dem Realteil der Lagrangefunktion berechnet,^[48] was einer Symmetrisierung der Dichtematrix entspricht:

$$D_{pq}^{\Delta\text{r}\Lambda} = \frac{1}{2} \left(\langle \Lambda | \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \}_N e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle + \langle \text{HF} | e^{\hat{T}^\dagger} \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \}_N | \Lambda \rangle \right) , \quad (6.23a)$$

$$D_{pq}^{\Delta\text{rCC}} = \frac{1}{2} \left(\langle \text{HF} | e^{-\hat{T}} \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \}_N e^{\hat{T}} | \text{HF} \rangle + \langle \text{HF} | e^{\hat{T}^\dagger} \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \}_N e^{-\hat{T}^\dagger} | \text{HF} \rangle \right) . \quad (6.23b)$$

Hierdurch wird sichergestellt, dass auch komplexe Wellenfunktionen reelle Eigenschaften – in diesem Falle elektrische Felder – liefern. Wird dagegen eine komplexe Dichte verwendet, deren Imaginärteil nicht antisymmetrisch ist, kompensieren sich die imaginären Beiträge in Gleichung (6.8) nicht, es werden unphysikalische, komplexe Felder erhalten.

Die Verwendung einer symmetrisierten Dichte ist somit nur im Falle komplexer Wellenfunktionen relevant. Im Falle reeller Wellenfunktionen dagegen ist die Matrix $\mathbf{D}^{\Delta\Lambda}$ bzw. $\mathbf{D}^{\Delta\text{CC}}$ zwar nicht symmetrisch, allerdings wird dieser Konstruktionsfehler durch die Summation in Gleichung (6.8) behoben, da sie einer Symmetrisierung der Matrix entspricht.

Es ist daher zunächst naheliegend, diese hermitesche Dichtematrix und damit den Realteil der Differenzdichte $\mathbf{D}^{\Delta\text{CC}}$ (oder $\mathbf{D}^{\Delta\Lambda}$) zur Berechnung zu verwenden, sodass wie gefordert reelle Felder garantiert werden. Allerdings führt dieser Ansatz zu einem gekoppelten Eigenwertproblem, was im Folgenden näher erläutert wird.

Formal werden sämtliche Eigenschaften aus dem Realteil der Lagrangefunktion (vgl. Abschnitt 5.1.1) abgeleitet. Der Übersichtlichkeit halber wird im Folgenden weiterhin nur die zeitunabhängige Form angegeben. Im Falle des reinen QM-Systems kann diese reelle La-

grangefunktion als Summe der komplexen Funktion $\mathcal{L}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}})$ und ihrer Komplexkonjugation formuliert werden:

$$\mathcal{L}^r(\mathbf{t}, \mathbf{t}^*, \bar{\mathbf{t}}, \bar{\mathbf{t}}^*) = \mathcal{L}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) + (\mathcal{L}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}))^* \equiv \mathcal{L}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) + \bar{\mathcal{L}}(\mathbf{t}^*, \bar{\mathbf{t}}^*) . \quad (6.24)$$

Die reelle Lagrangefunktion kann somit in zwei Terme separiert werden, von denen der erste ausschließlich von \mathbf{t} und $\bar{\mathbf{t}}$ abhängt, wohingegen der zweite nur von \mathbf{t}^* und $\bar{\mathbf{t}}^*$ bestimmt wird. Da also die Ableitungen von $\mathcal{L}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}})$ nach t_μ^* oder \bar{t}_μ^* direkt Null ergeben, ist es ausreichend, zur Berechnung von Größen, wie z. B. der Vektorfunktion, die komplexe Lagrangefunktion $\mathcal{L}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}})$ abzuleiten und als Koeffizienten ausschließlich \mathbf{t} und $\bar{\mathbf{t}}$ zu verwenden. Die analoge Ableitung von $\bar{\mathcal{L}}(\mathbf{t}^*, \bar{\mathbf{t}}^*)$ nach t_μ^* und \bar{t}_μ^* liefert immer die Komplexkonjugation der entsprechenden Gleichung und damit keine zusätzlichen Informationen.

Die Separation der reellen Lagrangefunktion ist im PE-CC-Falle nicht mehr möglich, wenn die symmetrisierte Dichtematrix $\mathbf{D}^{\Delta rCC}$ verwendet wird, da sie sowohl von den Amplituden \mathbf{t} als auch von den komplexkonjugierten Amplituden \mathbf{t}^* abhängt. Über den Polarisations-term $\langle \Lambda | \hat{G}_N^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta rCC}) | CC \rangle$ treten somit Kreuzterme dieser zwei zueinander komplexkonjugierten Sätze von Koeffizienten auf. Als Folge müssen die Ableitungen des Realteils der Lagrangefunktion,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{rPE}}(\mathbf{t}, \mathbf{t}^*, \bar{\mathbf{t}}, \bar{\mathbf{t}}^*) &= E^{\text{PE-HF}} + \frac{1}{2} \langle \Lambda | \hat{G}_N^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta rCC}) + \hat{F}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N | CC \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle CC | \hat{G}_N^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta rCC}) + \hat{F}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N | \Lambda \rangle , \end{aligned} \quad (6.25)$$

nach allen Koeffizienten \mathbf{t} , $\bar{\mathbf{t}}$, \mathbf{t}^* und $\bar{\mathbf{t}}^*$ explizit ausgewertet werden. Der entscheidende Unterschied zum Falle der vollständig separierbaren Lagrangefunktion tritt bei der Berechnung der Jacobimatrix auf. Das Eigenwertproblem zur Berechnung der Anregungsenergien nimmt aufgrund der Kreuzterme die folgende Form an:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}^n \\ \mathbf{E}^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{C}^n \\ \mathbf{E}^n \end{pmatrix} \omega_n . \quad (6.26)$$

Dabei ist die Matrix \mathbf{B} eine direkte Folge der Kreuzterme.

$$A_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 \mathcal{L}^{\text{rPE}}}{\partial t_\nu \partial \bar{t}_\mu} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}^{\text{rPE}}}{\partial t_\nu^* \partial \bar{t}_\mu^*} \right)^* \quad (6.27a)$$

$$B_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 \mathcal{L}^{\text{rPE}}}{\partial t_\nu^* \partial t_\mu} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}^{\text{rPE}}}{\partial t_\nu \partial \bar{t}_\mu^*} \right)^* \quad (6.27b)$$

Eine mögliche Lösung dieser Eigenwertgleichung ist $\mathbf{E}^n = (\mathbf{C}^n)^*$. Zur technischen Umsetzung von Gleichung (6.26) erscheint es daher zunächst naheliegend, nur die erste Zeile explizit zu lösen, da die zweite Zeile zur ersten komplexkonjugiert ist und somit keine wei-

teren Informationen liefert,

$$\mathbf{A}\mathbf{C}^n + \mathbf{B}(\mathbf{C}^n)^* = \mathbf{C}^n\omega_n . \quad (6.28)$$

Überraschend ist allerdings das Ergebnis, wenn die Eigenwertgleichung (6.26) mit einem beliebigen Phasenfaktor $e^{i\varphi}$ multipliziert wird:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\varphi}\mathbf{C}^n \\ e^{i\varphi}\mathbf{E}^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\varphi}\mathbf{C}^n \\ e^{i\varphi}\mathbf{E}^n \end{pmatrix} \omega_n . \quad (6.29)$$

Der Lösungsvektor der zweiten Gleichung $e^{i\varphi}\mathbf{E}^n = e^{i\varphi}(\mathbf{C}^n)^*$ ist aufgrund des Phasenfaktors nicht komplexkonjugiert zu $e^{i\varphi}\mathbf{C}^n$. Die Lösung $\mathbf{E}^n = (\mathbf{C}^n)^*$ gilt also – selbst wenn keine Spin-Bahn-Beiträge berücksichtigt werden – nur für den Spezialfall des Phasenfaktors $\varphi = N\pi$. Dies ist ein Artefakt der nachträglichen Symmetrisierung des nichthermiteschen Coupled-Cluster-Ansatzes.

Als Fazit dieser Überlegungen wurde daher gezogen, dass eine nachträgliche Symmetrisierung des Coupled-Cluster-Ansatzes nicht zweckmäßig ist. In Abschnitt 6.3.4 wird daher eine komplexe, nichthermitesche Differenzdichtematrix verwendet.

6.3.4. 2c-PERI-CC2 mit projizierter Coupled-Cluster-Dichte

Die Lagrangefunktion basierend auf der projizierten Coupled-Cluster-Dichte (6.19) stellt den Ausgangspunkt zur Entwicklung der neuen Variante der PERI-CC2-Methode dar. Diese wird im Folgenden mit PERI-CC2(CC) bezeichnet, die in Abschnitt 6.3.1 vorgestellte Methode wird dementsprechend nun mit PERI-CC2(Λ) bezeichnet. Analog zur Herleitung der PERI-CC2(Λ)-Methode werden die Terme in der Lagrangefunktion vernachlässigt, die in zweiter oder höherer Ordnung zur Vektorfunktion der Zweifachanregungen beitragen. Ebenso wird der Anregungsoperator \hat{T} zur Berechnung der komplexen, projizierten Dichte (6.21) auf Einfachanregungen beschränkt. Als Referenzwellenfunktion wird im Folgenden die komplexe GHF-Wellenfunktion verwendet:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{PERI-CC2(CC)}}(\mathbf{t}, \bar{\mathbf{t}}) = & E^{\text{PE-GHF}} + \langle \text{GHF} | \hat{G}_N^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}}) | \text{CCS} \rangle + \langle \text{GHF} | \hat{\mathbf{F}}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N | \text{CC2} \rangle \\ & + \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1} \langle \mu_1 | \hat{G}_N^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}}) + \hat{\mathbf{F}}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N + [\hat{\mathbf{F}}_N^{\text{PE}} + \hat{g}_N, \hat{T}_2] | \text{GHF} \rangle \\ & + \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2} \langle \mu_2 | \hat{g}_N + [\hat{\mathbf{F}}_N^{\text{PE}}, \hat{T}_2] | \text{GHF} \rangle . \end{aligned} \quad (6.30)$$

Hieraus wurden die notwendigen Größen zur Berechnung der Grundzustandswellenfunktion, der Anregungsenergien und der Übergangsmomente durch Ableitung nach \mathbf{t} bzw.

$\bar{\mathbf{t}}$ wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben erhalten. Sie wurden nicht nur für den GHF-Fall, sondern auch für RHF- und UHF-Referenzwellenfunktionen in das RICC2-Modul implementiert, allerdings werden im Folgenden die einzelnen Intermediate nur für den GHF-Fall angegeben. Da sich die Lagrangefunktion (6.30) nur im Polarisationsoperator vom Vakuumfall unterscheidet, werden ausschließlich die zusätzlichen Terme, die aus dem Polarisationsoperator folgen, angegeben.

Allgemein wird die Matrixdarstellung $\tilde{\mathbf{G}}^{\text{pol}}(\mathbf{D})$ des Polarisationsoperators berechnet, indem zunächst die Dichtematrix \mathbf{D} in der Λ -Basis aufgestellt wird. Die Matrix $\tilde{\mathbf{D}}^{\text{CCS}}$ ist dementsprechend eine Diagonalmatrix. Sie wird im nächsten Schritt in die Spinorbasis transformiert:

$$\mathbf{D} = (1 - \mathbf{t}^\top) \tilde{\mathbf{D}} (1 + \mathbf{t}) . \quad (6.31)$$

Dann wird der HF-Beitrag abgezogen. Anschließend wird die Dichtematrix in die kartesische Atomorbitalbasis transformiert. Hieraus werden erst die komplexen Felder $\mathcal{F}^{\text{el}}(\mathbf{D})$ entsprechend (6.8), durch Multiplikation mit der Antwortmatrix \mathbf{R} die induzierten Dipole und durch erneute Multiplikation mit Dipolintegralen die Matrixdarstellung des Polarisationsoperators in der Atomorbitalbasis berechnet. Diese komplexe Matrix wird abschließend in die Λ -Basis transformiert und in eine Datei geschrieben. Das alles wird durch die Routine `cc_peeffop` gesteuert.

Diese Matrixelemente entsprechen unter Anderem den zusätzlichen Beiträgen zur CC2-Vektorfunktion und dem η -Vektor zur Berechnung der Lagrangemultiplikatoren des Grundzustands:

$$\Omega_{ai}^\Delta = \tilde{G}_{ai}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}}) , \quad (6.32)$$

$$\eta_{ia}^\Delta = 2\tilde{G}_{ia}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}}) . \quad (6.33)$$

Im Gegensatz zur PERI-CC2(Λ)-Variante, bei der die Amplituden- und Lagrangemultiplikatorgleichungen über die Λ -Dichte gekoppelt sind und daher simultan gelöst werden müssen, hängen die Amplitudengleichungen bei der Verwendung der projizierten CC-Dichte nicht von den Lagrangemultiplikatoren ab, sodass die zwei Gleichungssysteme nacheinander gelöst werden können.

Da die Dichte auf Beiträge der Einfachanregungen beschränkt wurde, treten nur Beiträge zum Block $\mathbf{A}_{\text{SS}}^{\text{CC2}}$ der Jacobimatrix auf. Diese sind durch

$$A_{\mu_1\nu_1}^\Delta = \langle \mu_1 | \hat{G}_{\text{N}}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}}) | \nu_1 \rangle - \frac{1}{2} \sum_{uv}^M \langle \mu_1 | \hat{\epsilon}_{u\text{N}} | \text{GHF} \rangle \mathbf{R}_{uv} \langle \text{GHF} | \hat{\epsilon}_{v\text{N}} | \nu_1 \rangle \quad (6.34)$$

gegeben. Die Rechts- und Linkstransformation kann daher in zwei Beiträge zerlegt werden:

$$\sigma_{ai}^{\Delta}(\mathbf{R}) = \sum_b \tilde{G}_{ab}^{\text{pol}} R_{bi} - \sum_j R_{aj} \tilde{G}_{ji}^{\text{pol}} + \tilde{G}_{ai}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\eta}(\mathbf{R})), \quad (6.35)$$

$$\bar{\sigma}_{ia}^{\Delta}(\mathbf{L}) = \sum_b L_{ib} \tilde{G}_{ba}^{\text{pol}} - \sum_j \tilde{G}_{ij}^{\text{pol}} L_{ja} + \tilde{G}_{ia}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\xi}(\mathbf{L})). \quad (6.36)$$

Der erste kann analog zu den Beiträgen $\sigma_{ai}^{\text{CC2},0}$ (4.29) und $\bar{\sigma}_{ia}^{\text{CC2},0}$ (5.7) berechnet werden. Im RICC2-Modul werden daher die besetzt-besetzt- und virtuell-virtuell-Blöcke der Matrix $\tilde{\mathbf{G}}^{\text{pol}}$ auf \mathbf{E}^{CC2} addiert. Der zweite Term wird jeweils durch einen Aufruf der Routine `cc_peeffop` berechnet, wo die jeweilige Matrix in der Λ -Basis, deren Elemente durch

$$\tilde{D}_{ia}^{\eta}(\mathbf{R}) = R_{ai}, \quad \tilde{D}_{ij}^{\eta}(\mathbf{R}) = \tilde{D}_{ai}^{\eta}(\mathbf{R}) = \tilde{D}_{ab}^{\eta}(\mathbf{R}) = 0, \quad (6.37)$$

$$\tilde{D}_{ai}^{\xi}(\mathbf{L}) = L_{ia}, \quad \tilde{D}_{ij}^{\xi}(\mathbf{L}) = \tilde{D}_{ia}^{\xi}(\mathbf{L}) = \tilde{D}_{ab}^{\xi}(\mathbf{L}) = 0 \quad (6.38)$$

gegeben sind, aufgestellt wird. Sie wird dann analog zu $\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}}$ zum entsprechenden $\tilde{\mathbf{G}}$ -Intermediat transformiert.

Auch die Beiträge zum $\mathbf{m}(\mathbf{C}^n)$ -Vektor, der zur Berechnung der Lagrangemultiplikatoren des n -ten Übergangs benötigt wird, kann auf die Matrixelemente $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}})$ und $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{D}^{\eta}(\mathbf{C}^n))$ zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned} m_{ia}^{\Delta}(\mathbf{C}^n) = & - \sum_{jb} \left(\bar{t}_{ib} C_{bj}^n \tilde{G}_{ja}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}}) + \tilde{G}_{ib}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}}) C_{bj}^n \bar{t}_{ja} \right) \\ & + \sum_b \bar{t}_{ib} \tilde{G}_{ba}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\eta}(\mathbf{C}^n)) - \sum_j \tilde{G}_{ij}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\eta}(\mathbf{C}^n)) \bar{t}_{ja} + 2\tilde{G}_{ia}^{\text{pol}}(\mathbf{D}^{\eta}(\mathbf{C}^n)). \end{aligned} \quad (6.39)$$

Sie werden in `cc_fmat` durch Matrixmultiplikationen gebildet und schließlich auf $\mathbf{m}(\mathbf{C}^n)$ addiert.

6.4. Anwendungen

Zunächst werden die zwei Varianten, die Dichte zu definieren, anhand eines literaturbekannten Beispiels verglichen. Wie einerseits die Nullfeldaufspaltung, andererseits Oszillatorstärken spinverbotener Übergänge durch Umgebungseffekte beeinflusst werden, wird anhand von Halogen-Wasserclustern exemplarisch untersucht. Als abschließendes Beispiel werden Phosphoreszenzfrequenzen von 4-*H*-Pyran-4-thion, die bereits in Abschnitt 5.4.1 für das freie Molekül berechnet wurden, in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

6.4.1. Vergleich der CC- und Λ -Variante

Anhand des Beispiels Aceton in Wasser soll untersucht werden, inwieweit sich die abweichende Definition der Differenzdichte in der Variante PERI-CC2(CC) auf die zu berechnenden optischen Eigenschaften auswirkt. Dazu wurden die Anregungsenergien und Oszillatorstärken der ersten fünf vertikalen Singulettanregungen von Aceton in einer Umgebung aus Wassermolekülen berechnet. Die Simulationen orientieren sich an der in Referenz 128 beschriebenen Untersuchung des selben Systems mit der PE-CCSD-Methode.

Technische Details

Um unabhängige Konfigurationen zu erhalten, wurden Molekulardynamiksimulationen mit dem TINKER-Programm^[129] mit einem Zeitschritt von 1 fs durchgeführt, bei denen ein *NVT*-Ensemble und eine Temperatur von 298 K angesetzt wurden. Um eine wässrige Lösung zu simulieren wurde ein Acetonmolekül mit fixierter Struktur umgeben von 516 Wassermolekülen in eine Box mit den Kantenlänge 25 Å und periodischen Randbedingungen platziert. Die Kraftfeldparameter von Wasser und Aceton wurden dem AMOEBA-Kraftfeld^[130] entnommen. Nach einer Vorlaufzeit von 1 ns wurden in Intervallen von 10 ps jeweils eine Konfiguration gespeichert.

Um mit den so erhaltenen elf Konfigurationen PERI-CC2-Rechnungen starten zu können, wurde jedes Wassermolekül durch einen MM-Punkt wie in Anhang C beschrieben ersetzt. Wassermoleküle, die weiter als $25a_0$ vom Massenschwerpunkt des Acetonmoleküls entfernt waren, wurden vernachlässigt, was zur Folge hat, dass die Zahl der MM-Punkte zwischen 309 und 320 variiert. Die elektronische Struktur von Aceton wurde jeweils in den aug-cc-pVDZ-Basissatz,^[73,131,132] der ebenfalls in Referenz 128 verwendet wurde, in den 1c-PERI-CC2-Rechnungen entwickelt. Es wurden nur Anregungen aus den zwölf Valenzorbitalen zugelassen.

Vergleich der vertikalen Anregungsenergien

Die vertikalen Anregungsenergien der ersten fünf $S_0 \rightarrow S_n$ -Übergänge sind für die zwei Varianten PERI-CC2(Λ) und PERI-CC2(CC) in Abbildung 6.1 für die elf untersuchten Strukturen aufgetragen. Der Übersichtlichkeit halber wurden die einzelnen Datenpunkte durch Geraden verbunden.

Es fällt auf, dass die Verschiebungen der Anregungsenergien aufgrund der unterschiedlichen Umgebung wesentlich größer sind als die Energieunterschiede aufgrund der zwei verschiedenen Ansätze. Die Energie des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs liegt für die elf Strukturen in einem Energiebereich von 0.6 eV. Der Einfluss der Umgebung auf die energetisch höheren Übergänge ist noch größer, sie streuen jeweils in einem Bereich von über 1 eV. Dagegen beträgt der größte Unterschied der zwei Ansätze 0.025 eV. Allgemein fällt auf, dass die Anregungs-

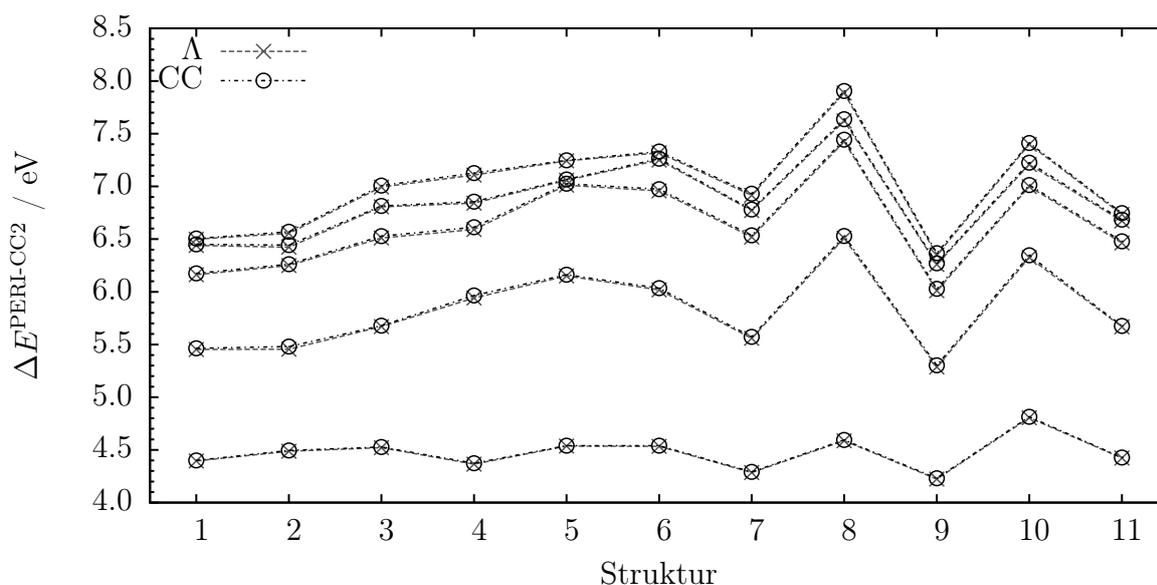


Abbildung 6.1: Vertikale Anregungsenergien der ersten fünf $S_0 \rightarrow S_n$ -Übergänge von Aceton in Wasser berechnet mit den Methoden 1c-PERI-CC2(CC) und 1c-PERI-CC2(Λ).

energien, die mit der PERI-CC2(Λ)-Variante erhalten wurden, für die hier untersuchten Systeme immer kleiner sind als die der PERI-CC2(CC)-Variante. Die mittlere (absolute) Abweichung beträgt aber nur 0.013 eV mit einer Standardabweichung von 0.005 eV und ist damit um eine Größenordnung kleiner als der abgeschätzte Methodenfehler von CC2 ohne Umgebungseffekte.^[20] Die Abweichung zum PE-CCSD-Ergebnis^[128] ist sogar noch größer. Mit beiden Varianten der PERI-CC2-Methode wurden gemittelte Energien für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang von 4.48 ± 0.16 eV (CC) und 4.47 ± 0.16 eV (Λ) erhalten. Diese Energien sind kleiner als das gemittelte Ergebnis der PE-CCSD-Rechnungen^[128] (4.80 ± 0.03), die allerdings mit anderen Strukturen und einer abweichenden Definition des Kraftfeldes durchgeführt wurden, und auch als die experimentell gemessene Energie (4.68 eV).^[133] Die Verschiebungen aufgrund der Lösungsmittelleffekte im Vergleich zum Gasphasenergebnis dagegen sind in guter Übereinstimmung sowohl mit der theoretischen als auch der experimentellen Referenz (beide 0.22 eV). Sie betragen 0.19 eV im Falle der projizierten Dichte und 0.18 eV im Falle der Λ -Dichte.

Vergleich der Oszillatorstärken

Insbesondere im Hinblick auf die Berechnung von Phosphoreszenzlebensdauern ist auch der Einfluss der Wahl der Dichte auf die Oszillatorstärken interessant. Sie sind in Abbildung 6.2 aufgetragen. Da die Oszillatorstärken um mehrere Größenordnungen variieren abhängig von der polarisierbaren Umgebung, wurde einerseits eine halblogarithmische Auftragung gewählt, andererseits wird die relative Abweichung vom Mittelwert pro Struktur I und

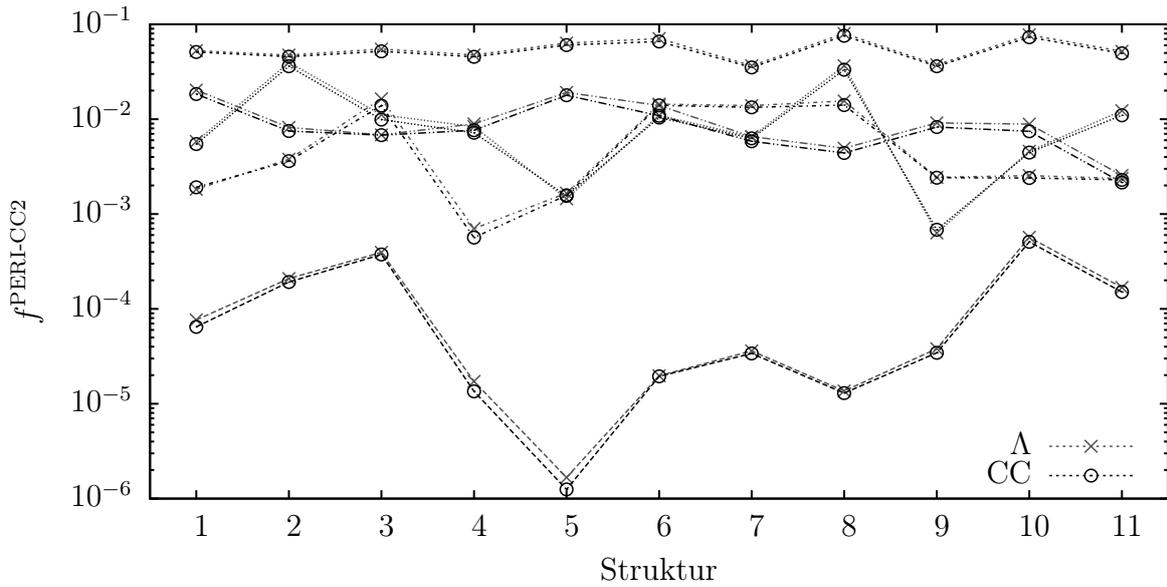


Abbildung 6.2: Oszillatorstärken der ersten fünf vertikalen $S_0 \rightarrow S_n$ -Übergänge von Aceton in Wasser.

Zustand n

$$\Delta f_{I,n}^{\text{rel}} = 2 \frac{f_{I,n}^{\Lambda} - f_{I,n}^{\text{CC}}}{f_{I,n}^{\Lambda} + f_{I,n}^{\text{CC}}} \quad (6.40)$$

betrachtet. Bei den untersuchten 55 Datenpaaren gibt es nur drei Fälle, bei denen die Oszillatorstärke, die mit der PERI-CC2(Λ)-Variante berechnet wurde, kleiner ist als die der PERI-CC2(CC)-Variante. Die relativen Abweichungen streuen von 14.4 % bis -3.9 %. Im absoluten Mittel betragen sie 4.4 %. Diese Abweichungen sind ebenfalls klein verglichen mit dem Einfluss der Umgebung auf die Oszillatorstärken der einzelnen Übergänge, der unter anderem am Quotienten der maximalen durch die minimale Oszillatorstärke sichtbar wird. Im Falle des ersten Übergangs beträgt dieser Quotient 407 bei Verwendung der CC-Dichte, 341 bei Verwendung der Λ -Dichte.

Insgesamt kann für das System Aceton in Wasser gefolgert werden, dass der Einfluss der Wahl der Dichte auf die Anregungsenergien und Oszillatorstärken gering ist gegenüber den übrigen Fehlern der Methode aufgrund der genäherten Beschreibung der Umgebung aber auch der zugrunde liegenden CC2-Methode.

6.4.2. Halogen-Wassercluster

Nachdem zuvor die nichtrelativistischen Methoden RHF-PERI-CC2(Λ) und RHF-PERI-CC2(CC) anhand eines einfachen Beispiels verglichen wurden, sollen nun Systeme untersucht werden, die signifikante Spin-Bahn-Beiträge aufweisen. Die Halogenmoleküle Brom bzw. Iod in Wasserclustern wurden bereits in Referenz 134 mit der FDE-CC2-Methode,^[118] die um skalarrelativistische Beiträge erweitert wurde, untersucht. Da Nullfeldaufspaltung

gen mit der skalarrelativistischen FDE-CC2-Methode nicht zugänglich sind, wurden ihre Verschiebungen aufgrund der Umgebung exemplarisch mittels der zweikomponentigen TD-BP86-Methode berechnet. Dabei wurde gefolgert, dass die Verschiebungen für Übergänge, die ohne Spin-Bahn-Wechselwirkungen entartet wären, annähernd konstant sind und daher durch skalarrelativistische Rechnungen abgeschätzt werden können. Dies soll nun mit der 2c-PERI-CC2(CC)-Methode überprüft werden. Zusätzlich soll untersucht werden, inwieweit die einzelnen Oszillatorstärken der spinverbotenen Übergänge durch die Umgebung beeinflusst werden. Auch wird exemplarisch überprüft, wie groß tatsächlich der Imaginärteil der Felder $\mathcal{F}^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}})$ bzw. der effektive Imaginärteil der Dichtematrix $\mathbf{D}^{\text{CCS}} + (\mathbf{D}^{\text{CCS}})^{\text{T}}$ ist.

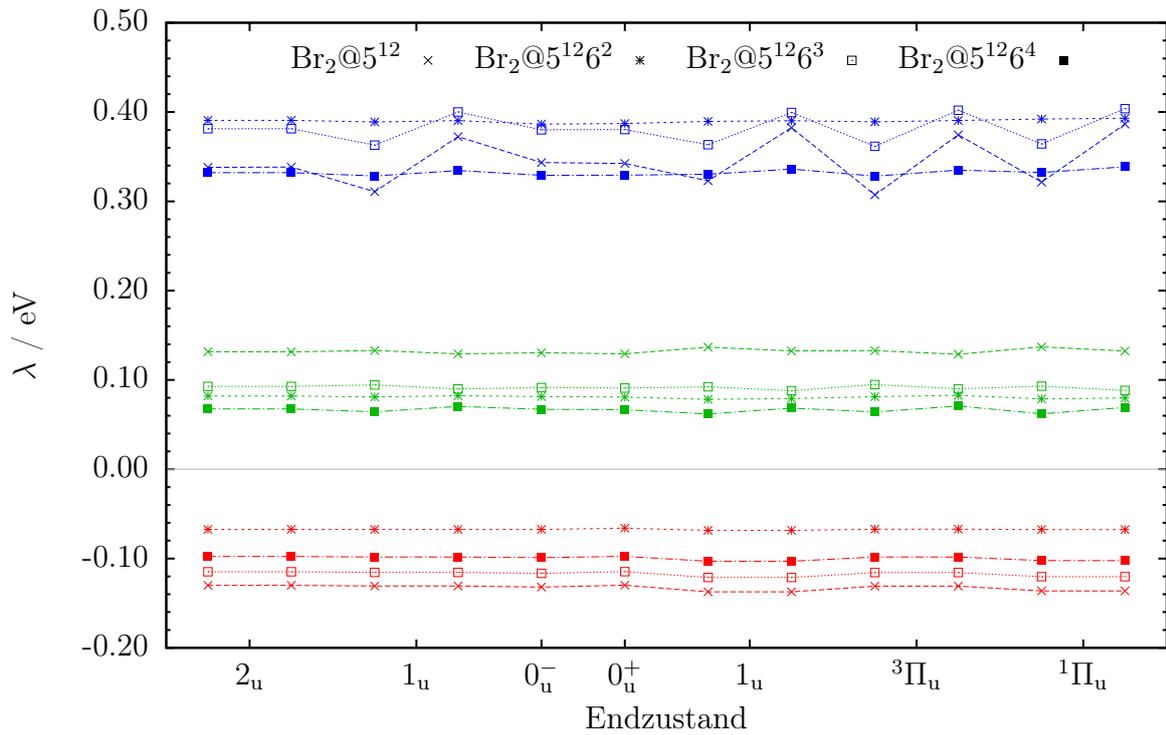
Technische Details

Die Strukturen der Wassercluster und der freien Moleküle wurden Referenz 134 entnommen. Dabei wurde die $\text{X}_2@5^n6^m$ -Nomenklatur der Cluster beibehalten, die angibt, dass die Wassermoleküle, die das Molekül X_2 umgeben, ein Polyeder bestehend aus n Fünfecken und m Sechsecken bilden. Erneut wurden als Parameter des polarisierbaren Kraftfelds für Wasser die in Tabelle C.2 angegebenen CC2-Ergebnisse verwendet. Im Falle des Brommoleküls wurden Allelektronenrechnungen basierend auf dem X2C-Einelektronenoperator^[68] in Kombination mit den dhf-TZVPP-2c-Basissätzen^[106] durchgeführt. Dagegen wurde im Falle von Iod jeweils das effektive Kernpotential dhf-ecp-2c^[135] in Kombination mit dem Basissatz dhf-TZVPP-2c^[51] sowie entsprechenden Auxiliärbasissätzen verwendet. Um den Einfluss der Umgebung zu untersuchen wurden nicht nur 2c-PERI-CC2(CC)-Rechnungen mit Dipol-, Quadrupolmomenten und anisotropen Polarisierbarkeitstensoren (k2p2) durchgeführt, sondern auch die gleichen Rechnungen einmal ohne Berücksichtigung von Polarisierungseffekten (k2p0) und einmal ohne sämtliche Umgebungseffekte (k0p0). Hierbei gibt k die Ordnung der Multipolmomente an, p die der Polarisierbarkeit. Zusätzlich wurden die entsprechenden skalarrelativistischen Rechnungen durchgeführt.

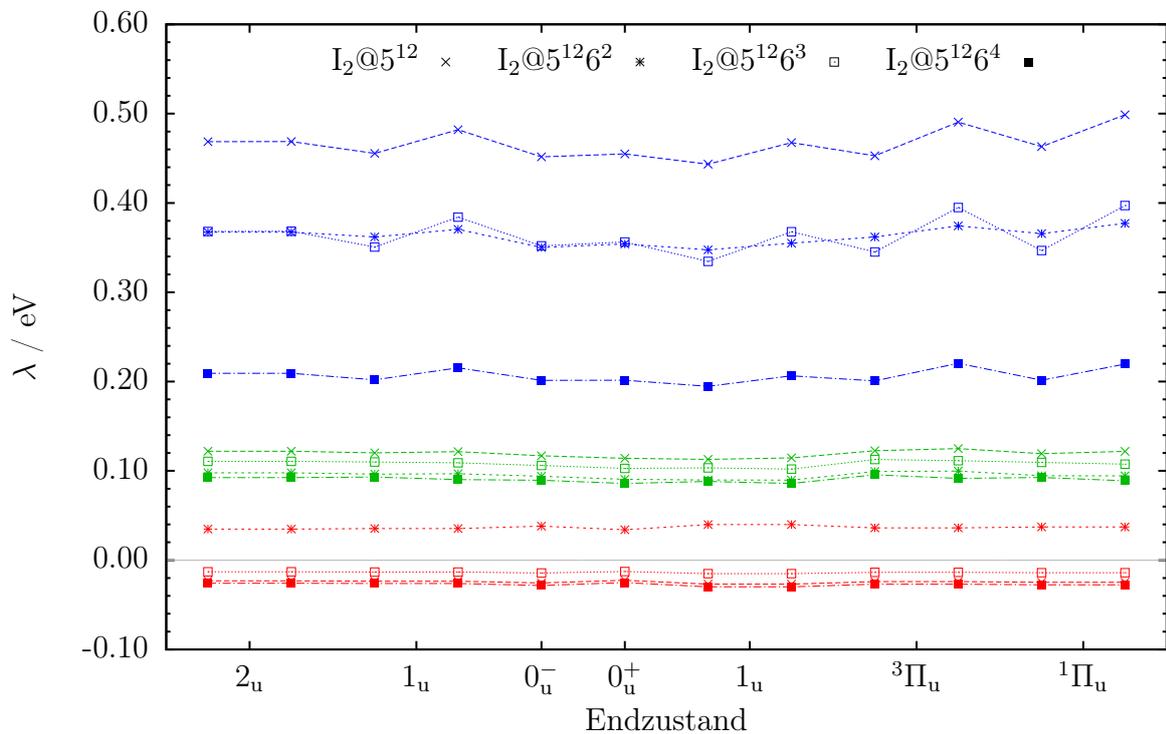
Analyse der Beiträge zu den vertikalen Anregungsenergien

Die Verschiebungen der vertikalen Anregungsenergien aufgrund der Umgebung λ werden zur Analyse vereinfacht als Summe eines geometrischen, eines elektrostatischen und eines Polarisationsanteils aufgefasst. Sie wurden für die einzelnen Endzustände in Abbildung 6.3 aufgetragen, wobei die Ergebnisse zu ${}^3\Pi_u$ und ${}^1\Pi_u$ aus den skalarrelativistischen Rechnungen erhalten wurden, wohingegen Verschiebungen der Zustände 2_u , 1_u , 0_u^- , 0_u^+ und 1_u aus den zweikomponentigen Rechnungen erhalten wurden. Da die Entartungen der einzelnen Zustände durch die Umgebung aufgehoben wurden, sind für die in Vakuum zweifach entarteten Zustände jeweils zwei Verschiebungen angegeben.

Als geometrischer Beitrag λ^{geo} wird die Änderung der jeweiligen Anregungsenergie auf-



(a) Brom-Wassercluster



(b) Iod-Wassercluster

Abbildung 6.3: Verschiebungen der vertikalen Anregungsenergien von Br_2 und I_2 aufgrund der Umgebung. Die geometrischen Beiträge λ^{geo} sind rot, die elektrostatischen λ^{es} blau und die Polarisationsbeiträge λ^{pol} grün eingezeichnet.

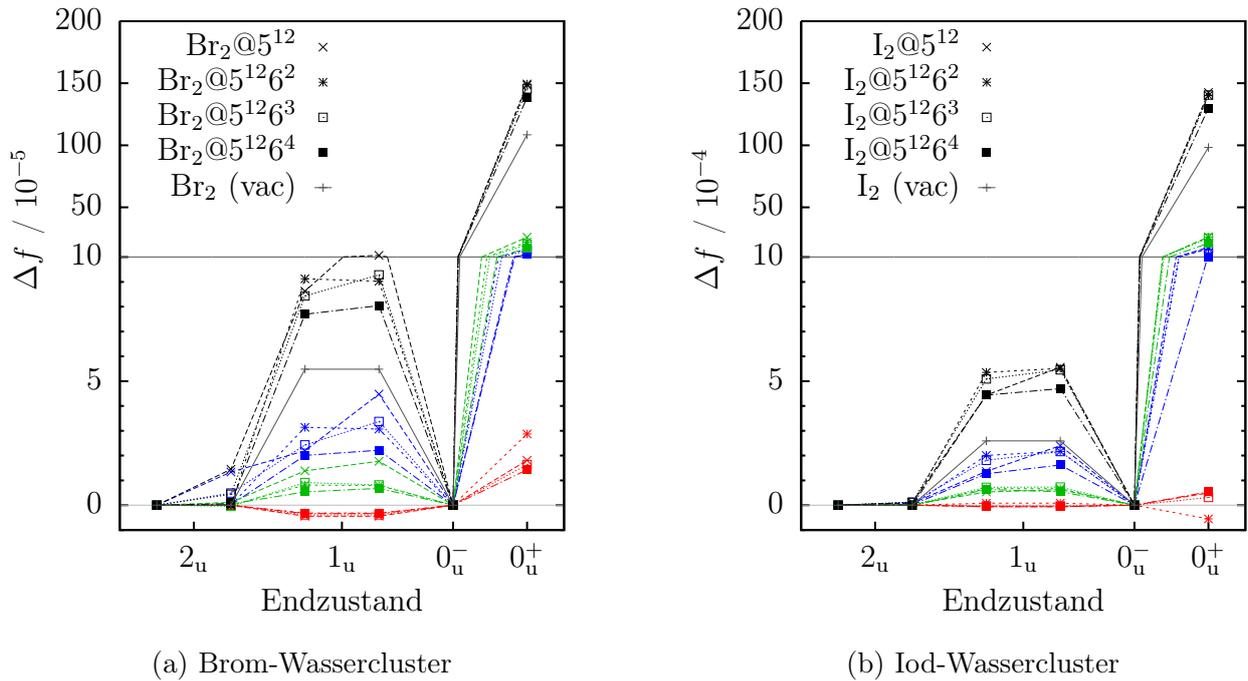


Abbildung 6.4: Änderungen der Oszillatorstärken von Br_2 und I_2 aufgrund der Umgebung. Die geometrischen Beiträge sind rot, die elektrostatischen blau und die Polarisationsbeiträge grün eingezeichnet. Die Gesamtoszillatorstärken sind schwarz dargestellt.

grund der Änderung der Geometrie definiert. Der Beitrag wurde folglich aus der Differenz des Ergebnisses der $k0p0$ -Rechnung und der Berechnung des freien Halogenmoleküls erhalten. Wie bereits im Kontext der FDE-Rechnungen festgestellt wurde, ist diese Verschiebung mit Ausnahme von $\text{I}_2@5^{12}6^2$ negativ. Die Effekte der Spin-Bahn-Wechselwirkungen auf λ^{geo} sind in der Größenordnung von 0.001 eV und damit vernachlässigbar.

Der elektrostatische Beitrag λ^{es} wurde aus der Differenz der Rechnungen des Typs $k2p0$ und $k0p0$ erhalten. Im Falle der Cluster $\text{Br}_2@5^{12}$ und $\text{Br}_2@5^{12}6^3$ sowie aller Iod-Wassercluster treten bereits mit der skalarrelativistischen Methode Unterschiede der Verschiebungen von 0.01 eV–0.07 eV auf, wobei die größten Verschiebungen im Falle der Brom-Wassercluster erhalten wurden. Diese sind im zweikomponentigen Fall geringfügig kleiner, auffällig ist aber, dass nur die 1_u -Zustände signifikant aufspalten. In Übereinstimmung mit 2c-TD-DFT-Rechnungen^[134] sind die übrigen Verschiebungen annähernd konstant.

Der Polarisationsbeitrag zur Verschiebung λ^{pol} , der aus der Differenz der Anregungsenergien der $k2p2$ - und $k2p0$ -Rechnungen folgt, ist im Falle der Brom-Wassercluster positiv und betragsmäßig etwa so groß wie der geometrische Beitrag. Die Aufspaltung des jeweiligen Π_u -Zustands in der einkomponentigen Rechnung, die in der Größenordnung von 0.005 eV liegt, entspricht ebenfalls der Aufspaltung des jeweiligen 1_u -Zustands im zweikomponentigen Fall. Im Falle der Iod-Wassercluster dagegen sind die skalarrelativistischen Aufspaltungen

der Π_u -Zustände geringer, sie betragen im Mittel 0.002 eV. Dagegen werden aus den zweikomponentigen Rechnungen Unterschiede von 0.008 eV für die einzelnen Komponenten des $^3\Pi_u$ -Zustands erhalten, was somit auf die Spin-Bahn-Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann.

Insgesamt wurden mittlere Verschiebungen von 0.27 eV bis 0.56 eV erhalten, die sich für den ein- und zweikomponentigen Fall um maximal 0.004 eV unterscheiden. Der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkungen auf diese Mittelwerte ist somit vernachlässigbar, obwohl sie auf die Verschiebungen der einzelnen Zustände durchaus einen signifikanten Einfluss haben. Die PERI-CC2(CC)-Verschiebungen sind um bis zu 0.11 eV größer als die der skalarrelativistischen FDE-Rechnungen. Sie sind aber weiterhin kleiner als die Verschiebungen, die unter anderem aus CC2-Rechnungen der Gesamtsysteme^[134] erhalten wurden. Diese Diskrepanz kann auf die Delokalisierung der Anregungen auf die nächstgelegenen Wassermoleküle zurückgeführt werden, die weder durch die FDE-Methode noch durch PERI-CC2 beschrieben werden kann.

Analyse der Änderungen der Oszillatorstärken

Auch die Änderungen der Oszillatorstärken wurden in einen geometrischen, einen elektrostatischen und einen Polarisationsbeitrag separiert, die in Abbildung 6.4 für die energetisch tiefsten sechs Übergänge, die in der skalarrelativistischen Theorie spinverboten sind, aufgetragen sind. Die Oszillatorstärken der Übergänge werden einerseits durch die Bindungslänge beeinflusst. Die Zunahme des Halogen-Halogen-Abstands führt ohne Berücksichtigung weiterer Umgebungseffekte zu einer Zunahme der Übergangsmomente parallel zur Molekülachse (0_u^+), und zu einer Abnahme der Übergangsmomente senkrecht dazu (1_u). Diese Änderungen der Oszillatorstärken machen bis zu 15 % der Gesamtänderung aus im Falle von Brom, im Falle von Iod dagegen nur maximal 3 %.

Durch Hinzunahme der Multipolmomente an den MM-Punkten wird die Symmetrie des Gesamtsystems verringert, sodass nicht nur die Entartung von Zuständen aufgehoben wird, sondern auch Übergänge, die im freien Molekül dipolverboten sind, von Null verschiedene Oszillatorstärken aufweisen. Insbesondere im Falle der Cluster 5^{12} und $5^{12}6^3$ weist der zweite Übergang, der im Vakuum von 2_u -Symmetrie ist, eine Oszillatorstärke in der Größenordnung von 10^{-5} auf. Aber auch die 1_u -Übergangsmomente nehmen durch Hinzunahme der elektrostatischen Wechselwirkung mit den MM-Punkten um mindestens 40 % bis maximal 95 % zu. Die Polarisationswechselwirkung wirkt sich am stärksten auf den Übergang in den 0_u^+ -Zustand aus, aber auch die Oszillatorstärken der übrigen dipolerlaubten Übergänge nehmen hierdurch verglichen mit den k2p0-Ergebnissen weiter zu.

Insgesamt führen also vor allem die elektrostatischen und Polarisationswechselwirkungen zu einer Zunahme bis hin zur Verdopplung der Oszillatorstärken.

Bewertung der imaginären Elemente der Dichtematrix

Da die PERI-CC2(CC)-Methode auf einer allgemeinen Dichtematrix \mathbf{D}^{CCS} beruht, deren Imaginärteil nicht zwangsläufig antisymmetrisch sein muss, wurden die resultierenden effektiven Imaginärteile der symmetrisierten Matrix $\mathbf{D}^{\text{CCS}} + (\mathbf{D}^{\text{CCS}})^{\top}$ notiert, die nach Multiplikation mit den reellen Dipolwechselwirkungsintegralen direkt zu den unphysikalischen Imaginärteilen der Felder $\mathcal{F}^{\text{el}}(\mathbf{D}^{\Delta\text{CCS}})$ führen. Sie betragen maximal $2 \cdot 10^{-9}$ und sind damit nicht signifikant.

6.4.3. Phosphoreszenz in Lösung

Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Phosphoreszenzfrequenz und das entsprechende Emissionsspektrum von 4*H*-Pyran-4-thion, dessen Phosphoreszenz in Vakuum bereits in Abschnitt 5.4.1 diskutiert wurde, wurde mit der 2c-PERI-CC2(CC)-Methode untersucht. Dazu wurden die Lösungsmittel Methanol, 2-Propanol und Tetrachlormethan ausgewählt, deren Polarisierbarkeiten in dieser Reihe von im Mittel $21.4a_0^3$ über $45.7a_0^3$ zu $70.0a_0^3$ zunehmen und damit jeweils etwa verdoppelt werden. Sie weisen nur geringe Anisotropien auf. Sowohl das Dipolmoment als auch der Quadrupoltensor von Tetrachlormethan verschwinden aufgrund der T_d -Symmetrie des Moleküls. Dieses Lösungsmittel wurde im polarisierbaren Kraftfeld daher als einziges ausschließlich durch seine isotrope Polarisierbarkeit definiert. Eine Liste der verwendeten Kraftfeldparameter ist in Anhang C gegeben.

Technische Details der Molekulardynamiksimulationen

Da der PE-Ansatz auf expliziten Konfigurationen der Umgebung basiert, wurden NpT -Molekulardynamikrechnungen durchgeführt, die 4*H*-Pyran-4-thion im strukturell relaxierten Triplettzustand mit einer ebenfalls relaxierten Umgebung bei einem Druck von 1.0 bar und einer Temperatur von 295.15 K simulieren. Die drei Lösungen wurden dabei jeweils durch eine periodische Box mit einer mittleren Kantenlänge von 23–24 Å, in der ein 4*H*-Pyran-4-thion-Molekül von 96–229 Lösungsmittelmolekülen umgeben war, modelliert. Diese Simulationen wurden an der Universität Bonn von Mirko Bauer mit dem QMSIM-Programm^[136] durchgeführt, das auf dem quantenmechanisch abgeleiteten Kraftfeld (QMDFP)^[137] basiert. Da die Kraftfeldparameter aus quantenmechanischen Rechnungen auf Basis der Methode PBE0-D3(BJ)/def2-QZVP^[106,138–140] abgeleitet wurden, konnten Kraftfeldparameter für 4*H*-Pyran-4-thion im Triplettzustand generiert werden. Explizit wurde dazu 4*H*-Pyran-4-thion als offenschaliges System mit der Multiplizität von 3 behandelt. Insgesamt wurden pro Lösungsmittel 5 ns mit einem Integrationsschritt von 0.5 fs simuliert, wobei alle 0.25 ps eine Struktur herausgeschrieben wurde.

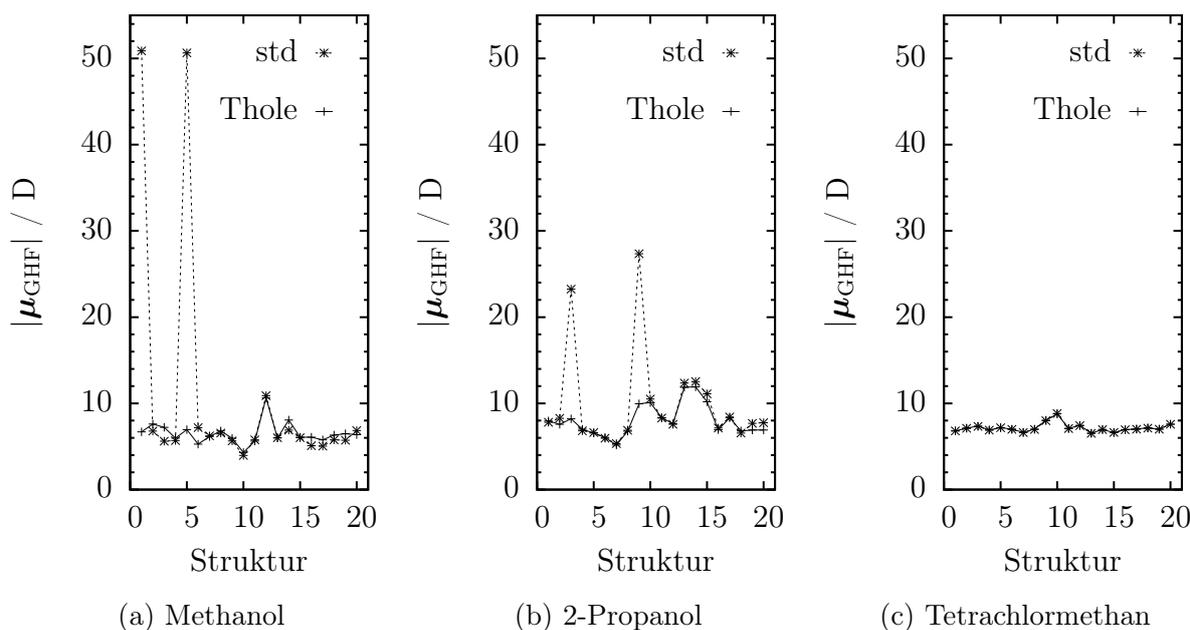


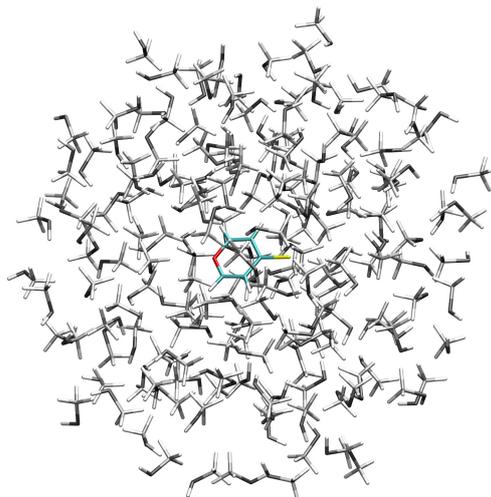
Abbildung 6.5: PE-GHF-Dipolmomente von 4*H*-Pyran-4-thion umgeben von Lösungsmittelmolekülen ohne (std) und mit Dämpfung der MM-Wechselwirkungen nach Thole.

Technische Details der 2c-PERI-CC2(CC)-Rechnungen

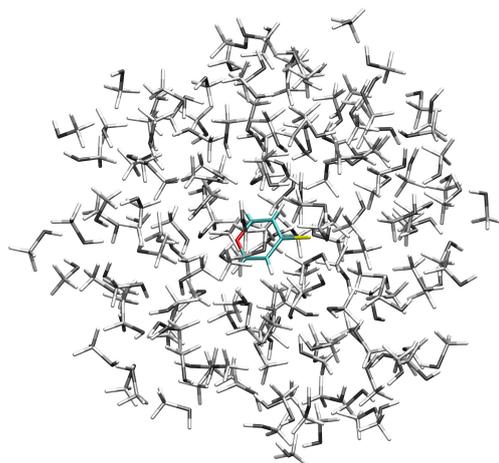
Die jeweils letzten zwanzig Strukturen der Molekulardynamiksimulationen wurden verwendet, um die 2c-PERI-CC2(CC)-Rechnungen zu starten. Sie unterscheiden sich von den in Abschnitt 5.4.1 beschriebenen 2c-CC2-Rechnungen nur in der expliziten Struktur des Moleküls und im zusätzlichen, polarisierbaren Kraftfeld. Dieses wurde wie in Anhang C beschrieben auf Basis von CC2-Eigenschaften erzeugt. Dabei wurden erneut nur Umgebungsmoleküle berücksichtigt, deren Massenschwerpunkte maximal $25a_0$ vom Massenschwerpunkt von 4*H*-Pyran-4-thion entfernt waren. Als Folge der unterschiedlichen molekularen Massen und Dichten unterscheiden sich somit die Zahl der MM-Punkte der einzelnen Sätze von Rechnungen stark. Im Falle von Methanol wurden im Mittel 167 MM-Punkte pro solvatisierter Struktur berücksichtigt, im Falle von 2-Propanol waren es mit 89 nur etwa halb so viele. Noch weniger (65) wurden im Mittel zur Modellierung der Umgebung aus Tetrachlormethanmolekülen verwendet.

Dämpfung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung

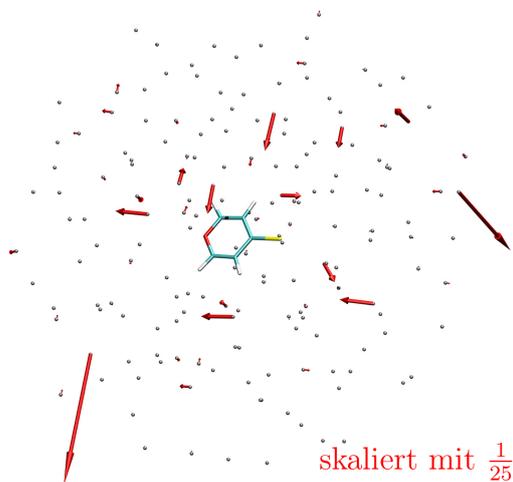
Das Modell punktförmiger Dipol-Polarisierbarkeiten kann zur sogenannten Polarisationskatastrophe führen.^[141] Sie tritt auf, wenn der Abstand zweier induzierter Dipolmomente mit den Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 gegen $(4\alpha_1\alpha_2)^{1/6}$ geht.^[142] Es kommt zur unendlichen Polarisation. Dies zeigte sich in vier Strukturen bereits in der Hartree-Fock-Rechnung unter anderem im unphysikalischen Dipolmoment des QM-Systems (Abbildung 6.5) und



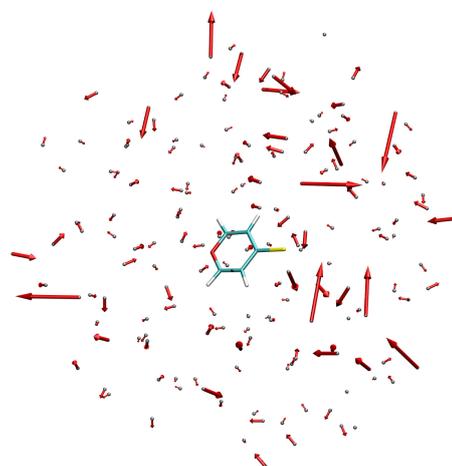
(a) Struktur M1: 4*H*-Pyran-4-thion umgeben von 172 Methanolkolekülen.



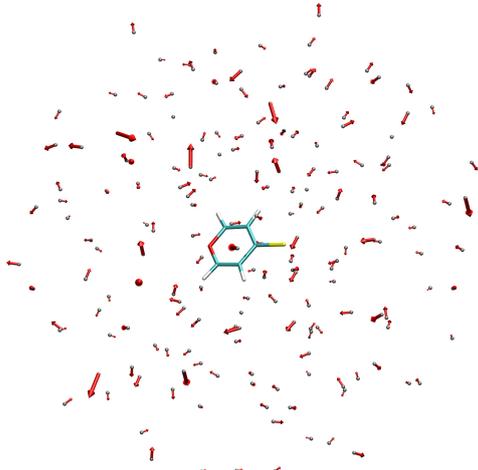
(b) Struktur M8: 4*H*-Pyran-4-thion umgeben von 161 Methanolkolekülen.



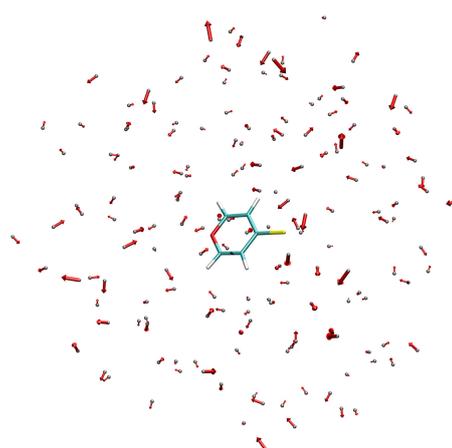
(c) Struktur M1: PE-GHF-Dipolmomente



(d) Struktur M8: PE-GHF-Dipolmomente



(e) Struktur M1: PE-GHF-Dipolmomente mit Thole-Dämpfung



(f) Struktur M8: PE-GHF-Dipolmomente mit Thole-Dämpfung

Abbildung 6.6: Exemplarische Gegenüberstellung der PE-GHF-Dipolmomente mit und ohne Thole-Dämpfung.

Tabelle 6.1: Gemittelte vertikale 2c-PERI-CC2(CC)- bzw. 2c-CC2-Emissionsenergien (ΔE in eV) der Zustände 3A_2 und 1A_2 in verschiedenen Umgebungen sowie Phosphoreszenzfrequenzen (k in ms^{-1}). Als Streuungen sind die Standardabweichungen der jeweils 20 Werte angegeben.

Umgebung	Vakuum	Methanol	2-Propanol	Tetrachlormethan
$\Delta E(\langle ^3A_2 \rangle)$	2.05	2.22 ± 0.17	2.68 ± 0.24	2.18 ± 0.06
$\Delta E(^1A_2)$	2.17	2.41 ± 0.16	2.82 ± 0.21	2.28 ± 0.06
$k(\langle ^3A_2 \rangle)$	4.9	5.0 ± 2.4	13 ± 6	11 ± 2
$k(A_1)$	15	15 ± 7	38 ± 17	32 ± 6
$k(B_2)$	0.025	0.09 ± 0.25	0.22 ± 0.34	0.024 ± 0.009
$k(B_1)$	0.0033	0.033 ± 0.024	0.061 ± 0.049	0.021 ± 0.009

den induzierten Dipolmomenten der MM-Punkte. Als Korrektur wurde die von Thole entwickelte Dämpfung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung verwendet,^[143] die bereits im Rahmen der PERI-CC2(Λ)-Entwicklung ins TURBOMOLE-Programmpaket implementiert wurde. Die Hartree-Fock-Dipolmomente sind mit und ohne Thole-Dämpfung in Abbildung 6.5 gegenübergestellt. Die Dipolmomente der MM-Punkte sind für die zwei Strukturen M1, die ein Beispiel für das Auftreten der Polarisationskatastrophe ist, und M8, deren elektronische Struktur durch die Thole-Dämpfung nur wenig beeinflusst wurde, in Abbildung 6.6 gezeigt. Der Betrag des maximalen induzierten Dipolmoments der Struktur M1 ist ohne Thole-Dämpfung um den Faktor 130 größer als im gedämpften Fall. Im Falle der Struktur M8 beträgt dieser Faktor nur 3. Anhand beider Abbildungen wird deutlich, dass die Thole-Dämpfung wie gefordert die artifizielle Polarisation korrigiert. Zudem legt der Vergleich der induzierten Dipolmomente der Struktur M8 im Gegensatz zu Abbildung 6.5 nahe, dass auch die übrigen Systeme durch die Dämpfung beeinflusst werden. Daher wurden sämtliche 2c-PERI-CC2(CC)-Rechnungen unter Anwendung dieser Dämpfung durchgeführt.

Ergebnisse

Die berechneten, mittleren Phosphoreszenzenergien $\Delta E(\langle ^3A_2 \rangle)$ und ihre Standardabweichungen sind für vier verschiedene Umgebungen – die drei Lösungsmittel und die Gasphase – in Tabelle 6.1 angegeben. Zum Vergleich der Verschiebungen sind auch die mittleren Energiedifferenzen des Singulett-Singulett-Übergangs $\Delta E(^1A_2)$ für die selben Strukturen angegeben. Für beide Zustände wird eine Blauverschiebung mit zunehmender Polarisierbarkeit des Lösungsmittels beim Übergang vom Vakuum zu Methanol (0.17 eV bzw. 0.24 eV) und 2-Propanol (0.63 eV bzw. 0.65 eV) beobachtet. Der Einfluss der Tetrachlormethanumgebung, d. h. des Lösungsmittels mit der höchsten isotropen Polarisierbarkeit pro Molekül, auf die Emissionsenergie ist mit einer mittleren Blauverschiebung von nur 0.13 eV bzw. 0.11 eV am geringsten. Die geringe Verschiebung wird auf die im Vergleich zu 2-Propanol fehlenden elektrostatischen Wechselwirkungen zurückgeführt. Auffällig sind die geringen Streuungen

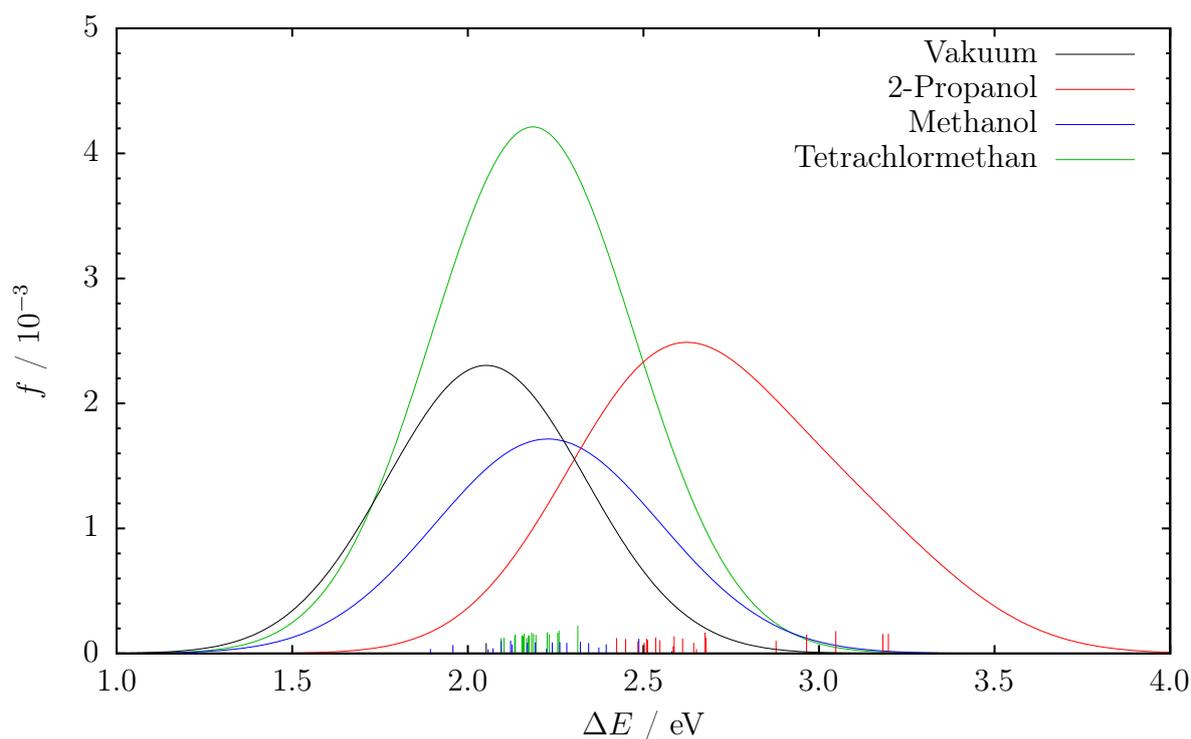


Abbildung 6.7: Phosphoreszenzemissionsspektrum von 4*H*-Pyran-4-thion in verschiedenen Umgebungen. Zur Verbreiterung der jeweils 60 Banden pro Umgebung wurden auf die Oszillatorstärken normierte Gaußkurven ($\sigma^2 = 0.08 \text{ eV}^2$) verwendet.

und damit die geringe Abhängigkeit von der expliziten Struktur der Umgebung der vertikalen Emissionsenergien im Falle von Tetrachlormethan von nur jeweils 0.06 eV. Im Falle der übrigen Lösungsmittel sind die Streuungen der Singulett- und Triplettmissionsenergien etwa fünfmal so groß, sie betragen im Mittel 0.20 eV.

Für jedes der drei Lösungsmittel wurden aus den jeweils 60 Oszillatorstärken und vertikalen Emissionsenergien die gemittelte Gesamtphosphoreszenzfrequenz $k(\langle^3A_2\rangle)$ und die gemittelten Frequenzen der drei Triplettkomponenten mit Standardabweichung berechnet (Tabelle 6.1). Der größte Einfluss auf die berechneten Frequenzen tritt wie bereits bei den Phosphoreszenzenergien im Falle einer 2-Propanolumgebung auf. Die gemittelte Frequenz ist um einen Faktor 3 größer als in Vakuüm. Zu einer Verdopplung der mittleren Frequenz führt entsprechend der 2c-PERI-CC2(CC)-Rechnungen die Tetrachlormethanumgebung. Dagegen wurde für die Methanolumgebung kein signifikanter Umgebungseinfluss auf die mittlere Phosphoreszenzfrequenz erhalten. Da sich die Methanol- von den 2-Propanol-MM-Punkten einerseits in der geringeren Polarisierbarkeit andererseits in der höheren Dichte unterscheiden, aber davon ausgegangen wird, dass eine höhere MM-Punktdichte die Polarisierung effektiv verstärkt, wird der Unterschied auf die höhere Polarisierbarkeit von 2-Propanol

zurückgeführt. Auffällig ist, dass die Standardabweichungen im Falle von Methanol und 2-Propanol etwa 50 % des Mittelwerts betragen, dass also die Oszillatorstärken und damit die Phosphoreszenzfrequenzen signifikant von der jeweiligen Struktur der Lösungsumgebung abhängen.

Beim Vergleich der Frequenzen der einzelnen Komponenten mit den Gesamtfrequenzen fällt auf, dass weiterhin der Übergang durch $A_1 \rightarrow A_1$ dominiert wird. Es werden daher die gleichen Trends wie für die mittleren Frequenzen beobachtet. Dagegen unterscheidet sich das Verhältnis der Frequenzen der Übergänge $B_1 \rightarrow A_1$ ($k(B_1)$) und $B_2 \rightarrow A_1$ ($k(B_2)$), die aus den 2c-PERI-CC2(CC)-Rechnungen erhalten wurden, stark vom 2c-CC2-Ergebnis. Während die berechnete Frequenz des $B_1 \rightarrow A_1$ -Übergangs in Vakuum um eine Größenordnung kleiner ist als die des $B_2 \rightarrow A_1$ -Übergangs, beträgt der Faktor nur 0.3–0.9, wenn Umgebungseinflüsse berücksichtigt werden. Die Werte streuen zudem stark. Es wird davon ausgegangen, dass dieser geringe Unterschied der Übergänge aus dem B_1 - und dem B_2 -Zustand kein physikalischer Effekt ist, sondern ein Artefakt der CC-Rechnung. Da durch die MM-Umgebung die Symmetrie der Wellenfunktion von C_{2v} zu C_1 verringert wurde, trat das in Abschnitt 4.2 beschriebene Problem der Fastentartung der Zustände B_1 und B_2 auf, dass durch das in Abschnitt 4.5.4 beschriebene Verfahren korrigiert wurde. Da diese Korrektur aber nur nachträglich die Vektoren projiziert und die korrekte Aufspaltung der Energien wiederherstellt, können dadurch Informationen eines Zustandsvektors, die aufgrund der annähernden linearen Abhängigkeit der Vektoren verloren wurden, nicht wiederhergestellt werden. Der resultierende Fehler der Gesamtfrequenz wird aber als gering eingeschätzt, da der dominierende A_1 -Beitrag um zwei Größenordnungen größer ist als der B_2 - und B_1 -Beitrag. Die resultierenden Phosphoreszenzemissionsspektren sind in Abbildung 6.7 gezeigt.

6.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Methode vorgestellt, um Umgebungseffekte, z. B. Lösungsmittelleffekte, im Rahmen der 2c-CC2-Methode vereinfacht zu berücksichtigen. Hierzu wurde die Definition der Dichte im PE-CC-Ansatz^[126] modifiziert, wodurch eine Lagrangefunktion erhalten wurde, die im stationären Fall wie gefordert die Quasienergie liefert. Nach Anwendung der CC2-Näherung und der Näherung von Schwabe *et al.*^[114] wurde daraus die neue PERI-CC2(CC)-Methode erhalten, die ins RICC2-Modul sowohl ein- als auch zweikomponentig implementiert wurde.

Ein Vergleich anhand des Beispielsystems Aceton in Wasser zeigte, dass der Einfluss der Wahl der Dichte auf vertikale Anregungsenergien und Oszillatorstärken gering ist verglichen mit den Gesamtverschiebungen aufgrund der Umgebung. Der Einfluss der Umgebungseffekte auf die Nullfeldaufspaltung wurde am Beispiel von Halogen-Wasserclustern untersucht. Hierbei wurde eine annähernd konstante Verschiebung der Energieniveaus aufgrund der

Änderung der Geometrie festgestellt. Die Polarisierung der Umgebung insbesondere aber die elektrostatische Wechselwirkung mit der Umgebung führten dagegen zu unterschiedlichen Verschiebungen der Energieniveaus, die aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten sind. Diese Unterschiede waren aber insgesamt um ca. eine Größenordnung kleiner als die mittleren Verschiebungen aufgrund der Umgebung.

Abschließend wurden Phosphoreszenzfrequenzen von 4*H*-Pyran-4-thion in den Umgebungen Methanol, 2-Propanol und Tetrachlormethan berechnet, wobei eine deutliche Abhängigkeit einerseits vom Lösungsmittel andererseits von der räumlichen Struktur der umgebenden Lösung festgestellt wurde.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Coupled-Cluster-basierte Methoden zur Beschreibung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen in elektronisch angeregten Zuständen entwickelt und angewendet. Den Ausgangspunkt hierzu stellte eine zweikomponentige Hartree-Fock-Wellenfunktion dar, die unter Verwendung eines quasirelativistischen N -Elektronen-Hamiltonoperators optimiert wurde. Als Spin-Bahn-Operator kann zwischen einem Dirac-artigen Ein-Elektronenoperator und zweikomponentigen, effektiven Pseudopotentialen gewählt werden. Auf diese zweikomponentige Wellenfunktion wurde der Coupled-Cluster-Operator mit CC2-Näherung^[11] angewendet. Die resultierende zweikomponentige CC2-Methode wurde in das TURBOMOLE-Programmpaket^[18] implementiert, wobei die effiziente RI-Näherung und die Formulierung als effektives, reduziertes Gleichungssystem analog zur nichtrelativistischen Variante^[17] verwendet wurden. Die Bestimmungsgleichungen der Energien und Oszillatorstärken von Anregungen aus dem elektronischen Grundzustand wurden mittels der linearen Antworttheorie erhalten und implementiert. Zusätzlich wurden vertikale Anregungsenergien und Oszillatorstärken der 2c-ADC(2)-Methode und Energien der 2c-CIS(D_∞)-Methode entwickelt.

Zur Beurteilung der Qualität der 2c-CC2-Energien des Grundzustands wurden exemplarisch spektroskopische Konstanten zweiatomiger Moleküle berechnet und mit Ergebnissen der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit entwickelten 2c-dRPA-Methode verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die 2c-CC2-Wellenfunktion eine signifikante Verbesserung der zweikomponentigen Hartree-Fock-Wellenfunktion darstellt.

Beim Vergleichen von Nullfeldaufspaltungen mit experimentellen Referenzen wurde für die drei Methoden jeweils ein mittlerer absoluter Fehler erhalten, der kleiner als 0.04 eV ist und damit im Rahmen der für eine Referenzmethode geforderten Genauigkeit liegt. Auch wurden Phosphoreszenzlebensdauern zweier literaturbekannter Moleküle analysiert, die ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit einer quantenchemischen und einer experimentellen Referenz sind. Anhand des Kations Tris(diethylendiamin)cobalt(III) und seiner Rhodium- und Iridiumhomologe konnte gezeigt werden, dass die Methoden im Hinblick auf den Rechenaufwand geeignet sind, um größere Systeme bestehend aus ca. 1000 Basisfunktionen zu untersuchen.

Um die Berücksichtigung von Umgebungseffekten zu ermöglichen wurde die 2c-CC2-Methode um Wechselwirkungen mit einem polarisierbaren Kraftfeld erweitert. Die Grundla-

ge hierfür stellte die Arbeit von Schwabe *et al.*^[114] dar. Mit der resultierenden 2c-PERICC2(CC)-Methode konnte für Halogen-Wassercluster gezeigt werden, dass insbesondere die elektrostatische Wechselwirkung der Umgebung mit dem Halogenmolekül die Nullfeldaufspaltung beeinflusst. Abschließend wurden mit dieser Methode Phosphoreszenzlebensdauern von 4*H*-Pyran-4-thion in drei verschiedenen Lösungsmitteln berechnet. Dabei wurde nicht nur eine signifikante mittlere Verschiebung der Phosphoreszenzfrequenz beobachtet, sondern auch eine deutliche Abhängigkeit von der räumlichen Struktur der umgebenden Lösung festgestellt.

A. Implementierung von $m^{\text{eff}}(\mathbf{C}^n)$

Die Berechnung des jeweiligen effektiven, rechten Vektors der Übergangsmoment-Lagrange-Multiplikatoren wird durch die Routine `cc_fmat` gesteuert. Es werden sowohl die Koeffizienten der Zweifachanregungen der Grundzustandslagrangemultiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}$, der Anregungsvektoren $\bar{\mathbf{C}}^n$ und der Beitrag $\mathbf{m}_D(\mathbf{C}^n)$ benötigt. Da diese Integrale wie bereits in Abschnitt 3.1.3 erläutert den Speicherbedarf dominieren würden, werden sie weiterhin direkt zu maximal Dreiindexintermediaten verrechnet. Im ersten Abschnitt des Verfahrens wird in `cc_11amp` das von $\bar{\mathbf{t}}_D$ -abhängige $\check{Y}(\bar{\mathbf{t}})$ -Intermediat (5.9) mit

$$\bar{t}_{iajb} = \hat{P}_{ij}^{ab} \frac{\sum_Q \left(\check{B}_{ia,Q}(\bar{\mathbf{t}}) + 0.5B_{ia,Q} \right) B_{jb,Q} + \check{F}_{jb}\bar{t}_{ia}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a + \varepsilon_j - \varepsilon_b}, \quad (\text{A.1})$$

berechnet, welches für die Beiträge $m_{ia}^H(\mathbf{C}^n)$ und $m_{ia}^G(\mathbf{C}^n)$ benötigt wird.

Im Anschluss werden – gesteuert durch die Routine `cc_r1amp` – die $\bar{\mathbf{C}}_D^n$ -abhängigen Größen $\check{Y}_{ai,Q}(\mathbf{C}^n)$ (4.20) und $\check{D}_{ai}(\mathbf{C}^n)$ (A.2) sowie die Dreiindexintegrale $\{\check{B}_{ai,Q}(\mathbf{C}^n)\}$ (4.22) und $\check{B}_{ji,Q}(\mathbf{C}^n)$ (A.3) zur Berechnung der Integrale des Typs $(pq|rs)$ (5.34) gebildet.

$$\check{D}_{ai}(\mathbf{C}^n) = \sum_{jb} \bar{t}_j^b \Delta C_{aibj}^n \quad (\text{A.2})$$

$$\check{B}_{ji,Q}(\mathbf{C}^n) = \sum_{\rho\sigma P} (\rho\sigma|P) V_{PQ}^{-1/2} \left(\vec{\Lambda}_{\rho j}^p \right)^\dagger \left(\sum_c \vec{\Lambda}_{\sigma c}^h C_{ci}^n \right) \quad (\text{A.3})$$

Außerdem werden der Beitrag zu $m_{ia}^X(\mathbf{C}^n)$ und $m_{iajb}^{\text{eff}}(\mathbf{C}^n)$,

$$\bar{F}_{ia}(\mathbf{C}^n) = \sum_Q B_{ia,Q} \left(\sum_{jb} B_{jb,Q} C_{bj}^n \right) - \sum_{jQ} B_{ja,Q} \left(\sum_b B_{ib,Q} C_{bj}^n \right), \quad (\text{A.4})$$

sowie die Matrix $\bar{\mathbf{E}}(\mathbf{C}^n)$ gebildet:

$$\begin{aligned} \bar{E}_{ji}(\mathbf{C}^n) = & \sum_{\rho\sigma PQ} (\rho\sigma|P) V_{PQ}^{-1/2} \left(\vec{\Lambda}_{\rho j}^p \right)^\dagger \left(\sum_b \check{Y}_{bi,Q}(\mathbf{C}^n) \vec{\Lambda}_{\sigma b}^h \right. \\ & \left. + \left(\sum_{kc} B_{kc,Q} C_{ck}^n \right) \vec{\Lambda}_{\sigma i}^h - \sum_k \left(\sum_c B_{ic,Q} C_{ck}^n \right) \vec{\Lambda}_{\sigma k}^h \right) + \sum_b \check{F}_{jb} C_{bi}^n, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} \bar{E}_{ab}(\mathbf{C}^n) = & \sum_{\rho\sigma PQ} (\rho\sigma|P)V_{PQ}^{-1/2} \left(\vec{\Lambda}_{\rho a}^p \right)^\dagger \vec{\Lambda}_{\sigma b}^h \left(\sum_{kc} B_{kc,Q} C_{ck}^n \right) - \sum_k C_{ak}^n \tilde{F}_{kb} \\ & - \sum_{kQ} B_{kb,Q} \left(\check{B}_{ak,Q}(\mathbf{C}^n) + \sum_j \check{B}_{jk,Q} C_{aj}^n + \check{Y}_{ak,Q}(\mathbf{C}^n) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Gesteuert durch die Hauptroutine `cc_fmat` wird das \check{Y} -Intermediat (5.9) zu $\mathbf{m}_D(\mathbf{C}^n)$ mit

$$m_{iajb}^{\text{eff}}(\mathbf{C}^n) = \hat{P}_{ij}^{ab} \frac{\left(\bar{t}_{ia} \bar{F}_{jb}(\mathbf{C}^n) - \sum_Q B_{ia,Q} \check{B}_{jb,Q}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{C}^n) \right)}{\varepsilon_i - \varepsilon_a + \varepsilon_j - \varepsilon_b + \omega_n}, \quad (\text{A.7})$$

$$\check{B}_{jb,Q}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{C}^n) = \sum_{kc} \bar{t}_{jc} C_{ck}^n B_{kb,Q} + \sum_{kc} B_{jc,Q} C_{ck}^n \bar{t}_{kb}, \quad (\text{A.8})$$

gebildet. Dann werden in der Routine `cc_11amp`, die erneut aufgerufen wird, Intermediate berechnet, die sowohl von \mathbf{C}^n als auch $\bar{\mathbf{t}}_D$ abhängen,

$$\check{Y}_{ai,Q}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{C}^n) = \sum_{jb} \Delta \bar{t}_{iajb} \check{B}_{bj,Q}(\mathbf{C}^n). \quad (\text{A.9})$$

Schließlich werden die einzelnen Intermediate zusammengefasst, schrittweise multipliziert und die Beiträge aufaddiert, wobei der Übersichtlichkeit halber die einzelnen Terme des effektiven Vektoren $\mathbf{m}_S^{\text{eff}}(\mathbf{C}^n)$ (5.24) separat gelistet sind:

$$m_{ia}^{0X}(\mathbf{C}^n) = \sum_c \bar{t}_{ic} \bar{E}_{ca}(\mathbf{C}^n) - \sum_k \bar{E}_{ik}(\mathbf{C}^n) \bar{t}_{ka} + \bar{F}_{ia}(\mathbf{C}^n), \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} m_{ia}^J(\mathbf{C}^n) = & \sum_{\rho\sigma PQ} (\rho\sigma|P)V_{PQ}^{-1/2} \left[\left(\vec{\Lambda}_{\rho i}^p \right)^\dagger \sum_{jc} \check{B}_{cj,Q}(\mathbf{C}^n) \bar{t}_{jc} - \sum_{jc} \check{B}_{ji,Q}(\mathbf{C}^n) \bar{t}_{jc} \left(\vec{\Lambda}_{\rho c}^p \right)^\dagger \right. \\ & \left. - \sum_{jc} \check{B}_{ji,Q} \bar{t}_{jc} \left(\vec{\Lambda}_{\rho c}^p(\mathbf{C}^n) \right)^\dagger \right] \vec{\Lambda}_{\sigma a}^h, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} m_{ia}^G(\mathbf{C}^n) = & \sum_{\rho\sigma PQ} (\rho\sigma|P)V_{PQ}^{-1/2} \left[\sum_c \left(\vec{\Lambda}_{\rho c}^p \right)^\dagger \left(\check{Y}_{ci,Q}(\mathbf{m}(\mathbf{C}^n)) + \check{Y}_{ci,Q}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{C}^n) \right) \right. \\ & \left. + \sum_c \check{Y}_{ci,Q}(\bar{\mathbf{t}}) \left(\vec{\Lambda}_{\rho c}^p(\mathbf{C}^n) \right)^\dagger \right] \vec{\Lambda}_{\sigma a}^h, \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} m_{ia}^I(\mathbf{C}^n) = & \sum_{\rho\sigma PQ} (\rho\sigma|P)V_{PQ}^{-1/2} \left[\left(\vec{\Lambda}_{\rho i}^p \right)^\dagger \sum_{kc} B_{kc,Q} \check{D}_{ck}(\mathbf{C}^n) \right. \\ & \left. - \sum_{kc} \left(\vec{\Lambda}_{\rho k}^p \right)^\dagger B_{ic,Q} \check{D}_{ck}(\mathbf{C}^n) \right] \vec{\Lambda}_{\sigma a}^h, \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} m_{ia}^H(\mathbf{C}^n) = & - \sum_{kQ} \left(\check{Y}_{ak,Q}(\mathbf{m}(\mathbf{C}^n)) + \check{Y}_{ak,Q}(\bar{\mathbf{t}}, \mathbf{C}^n) \right) \check{B}_{ik,Q} \\ & - \sum_{kQ} \check{Y}_{ak,Q}(\bar{\mathbf{t}}) \check{B}_{ik,Q}(\mathbf{C}^n). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

B. Übersicht über Y - und B -Intermediate

Intermediat	definiert in Gleichung
$Y_{ai,Q} = \sum_{jb} \Delta t_{ij}^{ab} B_{jb,Q}$	3.39
$\check{Y}_{ai,Q}(\mathbf{R}) = \sum_{bj} \Delta R_{aibj} B_{jb,Q}$	4.20
$\check{\check{Y}}_{ai,Q}(\mathbf{L}) = \sum_{kc} \Delta L_{iakc} \check{B}_{ck,Q}$	5.9
$\check{Y}_{ai,Q}(\mathbf{R}, \mathbf{L}, \dots) = \sum_{jb} \Delta R_{aibj} \check{B}_{bj,Q}(\mathbf{L}, \dots)$	5.42
$\check{\check{Y}}_{ai,Q}(\mathbf{L}, \mathbf{R}) = \sum_{jb} \Delta L_{iajb} \check{B}_{bj,Q}(\mathbf{R})$	A.9
<hr/>	
$B_{pq,Q} = \sum_{\rho\sigma} \sum_P (\rho\sigma P) V_{PQ}^{-1/2} (\vec{c}_{\rho p})^\dagger \vec{c}_{\sigma q}$	(3.27)
$\check{B}_{pq,Q} = \sum_{\rho\sigma} \sum_P (\rho\sigma P) V_{PQ}^{-1/2} (\vec{\Lambda}_{\rho p}^p)^\dagger \vec{\Lambda}_{\sigma q}^h$	3.27
$\check{B}_{ai,Q}(\mathbf{R}) = \sum_{\rho\sigma P} (\vec{\Lambda}_{a\rho}^p)^\dagger \left(\sum_c \vec{\Lambda}_{c\sigma}^h R_{ci} \right) (\rho\sigma P) V_{QP}^{-1/2} - \sum_j R_{aj} \check{B}_{ji,Q}$	4.22
$\check{B}_{ia,Q}(\mathbf{L}) = \sum_{\rho\sigma P} (\rho\sigma P) V_{PQ}^{-1/2} \left(\sum_b L_{ib}^* \vec{\Lambda}_{\rho b}^p \right)^\dagger \vec{\Lambda}_{\sigma a}^h - \sum_j \check{B}_{ij,Q} L_{ja}$	5.11
$\check{B}_{ji,Q}(\mathbf{R}) = \sum_{\rho\sigma P} (\rho\sigma P) V_{PQ}^{-1/2} (\vec{\Lambda}_{\rho j}^p)^\dagger \left(\sum_c \vec{\Lambda}_{\sigma c}^h R_{ci} \right)$	A.3
$\check{B}_{jb,Q}(\mathbf{L}, \mathbf{R}) = \sum_{kc} L_{jc} R_{ck} B_{kb,Q} + \sum_{kc} B_{jc,Q} R_{ck} L_{kb}$	A.8

C. Kraftfeldparameter

Die Kraftfeldparameter, die in den PERI-CC2-Rechnungen verwendet wurden, basieren auf den orbitalrelaxierten Eigenschaften erster und zweiter Ordnung, die mit der nichtrelativistischen CC2-Methode^[144,145] mit dem RICC2-Modul unter Verwendung der Basissätze aug-cc-pVQZ^[73,131,132] berechnet wurden. Sie sind im Folgenden in atomaren Einheiten für die Lösungsmittelmoleküle 2-Propanol, Methanol, Tetrachlormethan und Wasser angegeben. Aus den ausgewählten Konfigurationen der Molekulardynamiksimulationen wurden hiermit polarisierbare Kraftfelder für die PERI-Rechnungen erzeugt, indem jedes Lösungsmittelmolekül durch einen MM-Punkt im Massenschwerpunkt ersetzt wurde. Die tabellierten Multipolmomente und der Polarisierbarkeitstensor wurden dabei entsprechend der Orientierung des ersetzten Moleküls rotiert.

Tabelle C.1: CC2-Kraftfeldparameter (in a.u.) für Methanol

Typ	x	y	z
Koordinaten des Atoms O	-2.021250000	-0.386646667	0.000000000
Koordinaten des Atoms H ₁	-2.039730000	-2.193986667	0.000000000
Koordinaten des Atoms C	0.509340000	0.443083333	0.000000000
Koordinaten des Atoms H ₂	0.469760000	2.500623333	0.000000000
Koordinaten des Atoms H ₃	1.540940000	-0.181536667	1.682290000
Koordinaten des Atoms H ₄	1.540940000	-0.181536667	-1.682290000
Dipolmoment	0.523133	-0.383806	0.000000
Quadrupoltensor (spurlos)	-2.365014	1.686969	0.000000
	1.686969	2.959141	0.000000
	0.000000	0.000000	-0.594126
anisotroper Polarisierbarkeitstensor	22.846113	1.311812	0.000000
	1.311812	21.164068	0.000000
	0.000000	0.000000	20.183847

Tabelle C.2: CC2-Kraftfeldparameter (in a.u.) für Wasser

Typ	x	y	z
Koordinaten des Atoms O	0.000000000	0.000000000	0.124648699
Koordinaten des Atoms H ₁	1.430390346	0.000000000	-0.989267739
Koordinaten des Atoms H ₂	-1.430390346	0.000000000	-0.989267739
Dipolmoment	0.000000	0.000000	-0.724612
Quadrupoltensor (spurlos)	1.944874	0.000000	0.000000
	0.000000	-1.844999	0.000000
	0.000000	0.000000	-0.099875
anisotroper Polarisierbarkeitstensor	10.189532	0.000000	0.000000
	0.000000	9.763386	0.000000
	0.000000	0.000000	9.928380

Tabelle C.3: CC2-Kraftfeldparameter (in a.u.) für 2-Propanol

Typ	x	y	z
Koordinaten des Atoms C ₁	0.497550833	-2.486309167	0.612220000
Koordinaten des Atoms H ₁	0.519800833	-2.574899167	2.670950000
Koordinaten des Atoms H ₂	2.444010833	-2.524309167	-0.069340000
Koordinaten des Atoms H ₃	-0.472179167	-4.154539167	-0.107500000
Koordinaten des Atoms C ₂	-0.807779167	-0.108529167	-0.280490000
Koordinaten des Atoms H ₄	-2.759479167	-0.115299167	0.431400000
Koordinaten des Atoms C ₃	0.505260833	2.264390833	0.646520000
Koordinaten des Atoms O	-0.844389167	-0.215069167	-2.961330000
Koordinaten des Atoms H ₅	-1.602599167	1.304070833	-3.588040000
Koordinaten des Atoms H ₆	-0.450539167	3.960980833	-0.041270000
Koordinaten des Atoms H ₇	0.513630833	2.343940833	2.707510000
Koordinaten des Atoms H ₈	2.456710833	2.305570833	-0.020630000
Dipolmoment	-0.19308	0.457852	0.395296
Quadrupoltensor (spurlos)	0.679470	-1.431169	0.916482
	-1.431169	0.824159	-3.118022
	0.916482	-3.118022	-1.503630
anisotroper Polarisierbarkeitstensor	42.648902	-0.217346	1.491531
	-0.217346	48.428723	-0.479019
	1.491531	-0.479019	45.991990

Tabelle C.4: CC2-Kraftfeldparameter (in a.u.) für Tetrachlormethan

Typ	x	y	z
Koordinaten des Atoms C	0.000000000	0.000000000	0.000000000
Koordinaten des Atoms Cl ₁	2.718816816	0.000000000	1.922493807
Koordinaten des Atoms Cl ₂	-2.718816816	0.000000000	1.922493807
Koordinaten des Atoms Cl ₃	0.000000000	2.718816816	-1.922493807
Koordinaten des Atoms Cl ₄	0.000000000	-2.718816816	-1.922493807
isotrope Polarisierbarkeit	70.0152211123		

Publikationsliste

- [7] **K. Krause**, M. E. Harding, W. Klopper. *Mol. Phys.* **113**, 1952 (2015): *Coupled-cluster reference values for the GW27 and GW100 test sets for the assessment of GW methods.*
- [6] N. Middendorf, **K. Krause**, S. Höfener. *J. Comput. Chem.* **36**, 853 (2015): *Solvatochromic Shifts of Br₂ and I₂ in Water Cages of Type 5¹², 5¹²6², 5¹²6³, and 5¹²6⁴.*
- [5] **K. Krause**, W. Klopper. *J. Chem. Phys.* **142**, 104109 (2015): *Description of spin-orbit coupling in excited states with two-component methods based on approximate coupled-cluster theory.*
- [4] **K. Krause**, T. Bredow. *J. Comput. Chem.* **35**, 553 (2014): *Conductor-like screening model for relaxed excited states: Implementation in the semiempirical method MSINDO.*
- [3] **K. Krause**, W. Klopper. *J. Chem. Phys.* **139**, 191102 (2013): *Communication: Two-component ring-coupled-cluster computation of the correlation energy in the random-phase approximation.*
- [2] I. Gadaczek, **K. Krause**, K. J. Hintze, T. Bredow. *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 986 (2012): *Analytical Gradients for the MSINDO-sCIS and MSINDO-UCIS Method: Theory, Implementation, Benchmarks, and Examples.*
- [1] I. Gadaczek, **K. Krause**, K. J. Hintze, T. Bredow. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3675 (2011): *MSINDO-sCIS: A New Method for the Calculation of Excited States of Large Molecules.*

Abdruckgenehmigung

Diese Arbeit enthält teilweise Material, das bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht wurde. Die Abdruckgenehmigungen für diese Inhalte wurden vom jeweiligen Rechteinhaber eingeholt.

- Abschnitte 3.2 und 3.3:

Reprinted with permission from *Communication: Two-component ring-coupled-cluster computation of the correlation energy in the random-phase approximation*, K. Krause, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **139**, 191102 (2013). Copyright 2013, AIP Publishing LLC.

- Kapitel 1 und Abschnitte 4.2, 4.5, 4.7, 5.3 und 5.4:

Reprinted with permission from *Description of spin-orbit coupling in excited states with two-component methods based on approximate coupled-cluster theory*, K. Krause, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **142**, 104109 (2015). Copyright 2015, AIP Publishing LCC.

Literaturverzeichnis

- [1] A. I. Krylov. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59**, 433 (2008).
- [2] K. Sneskov, O. Christiansen. *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **2**, 566 (2012).
- [3] M. E. Casida. Time-dependent density functional response theory for molecules. In D. P. Chong (Herausgeber) *Recent Advances in Density Functional Methods*, Band 1, Kapitel 5 (World Scientific, Singapore, 1995).
- [4] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs. *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454 (1996).
- [5] H. Rabaa, H. Khaledi, M. M. Olmstead, D. Sundholm. *J. Phys. Chem. A* **119**, 5189 (2015).
- [6] R. Zaleśny, G. Tian, C. Hättig, W. Bartkowiak, H. Ågren. *J. Comput. Chem.* **36**, 1124 (2015).
- [7] M. R. Momeni, A. Brown. *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 2619 (2015).
- [8] D. Dova, S. Cauteruccio, S. Prager, A. Dreuw, C. Graiff, E. Licandro. *J. Org. Chem.* **80**, 3921 (2015).
- [9] P. Kolek, M. Andrzejak, J. Najbar, M. Ostrowska-Kopeć, I. Piotrowska. *Chem. Phys.* **450–451**, 46 (2015).
- [10] P. Guiglion, M. A. Zwijnenburg. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 17854 (2015).
- [11] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 409 (1995).
- [12] M. A. Trachsel, P. Ottiger, H.-M. Frey, C. Pfaffen, A. Bihlmeier, W. Klopper, S. Leutwyler. *J. Phys. Chem. B* **119**, 7778 (2015).
- [13] R. Omidyan, Z. Heidari, M. Salehi, G. Azimi. *J. Phys. Chem. A* **119**, 6650 (2015).
- [14] Y. Loquais, E. Gloaguen, S. Habka, V. Vaquero-Vara, V. Brenner, B. Tardivel, M. Mons. *J. Phys. Chem. A* **119**, 5932 (2015).
- [15] S. Kopeck, P. Ottiger, S. Leutwyler, H. Koeppele. *J. Chem. Phys.* **142** (2015).

- [16] R. Send, C.-M. Suomivuori, V. R. I. Kaila, D. Sundholm. *J. Phys. Chem. B* **119**, 2933 (2015).
- [17] C. Hättig, F. Weigend. *J. Chem. Phys.* **113**, 5154 (2000).
- [18] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend. *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **4**, 91 (2014).
- [19] C. Marian. Spin-orbit coupling in molecules. In K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Herausgeber) *Reviews in Computational Chemistry*, Band 17, Kapitel 3 (Wiley, Weinheim, 2001).
- [20] D. Kállár, P. G. Szalay. *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 3757 (2014).
- [21] O. Vahtras, H. Ågren, P. Jørgensen, H.-J. A. Jensen, T. Helgaker, J. Olsen. *J. Chem. Phys.* **97**, 9178 (1992).
- [22] F. Wang, T. Ziegler, E. van Lenthe, S. van Gisbergen, E. J. Baerends. *J. Chem. Phys.* **122**, 204103 (2005).
- [23] K. Krause, W. Klopper. *J. Chem. Phys.* **139**, 191102 (2013).
- [24] M. Reiher, A. Wolf. *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science* (Wiley, Weinheim, 2015), 2. Auflage.
- [25] P. A. M. Dirac. *Proc. R. Soc. A* **117**, 610 (1928).
- [26] L. L. Foldy, S. A. Wouthuysen. *Phys. Rev.* **78**, 29 (1950).
- [27] B. A. Heß. *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).
- [28] G. Jansen, B. A. Heß. *Phys. Rev. A* **39**, 6016 (1989).
- [29] M. Douglas, N. M. Kroll. *Ann. Phys. (N.Y.)* **82**, 89 (1974).
- [30] W. Liu. *Mol. Phys.* **108**, 1679 (2010).
- [31] K. G. Dyall. *J. Chem. Phys.* **106**, 9618 (1997).
- [32] K. G. Dyall. *J. Chem. Phys.* **109**, 4201 (1998).
- [33] K. G. Dyall, T. Enevoldsen. *J. Chem. Phys.* **111**, 10000 (1999).
- [34] K. G. Dyall. *J. Chem. Phys.* **115**, 9136 (2001).
- [35] K. G. Dyall. *J. Comput. Chem.* **23**, 786 (2002).
- [36] K. G. Dyall. *J. Chem. Phys.* **100**, 2118 (1994).

- [37] M. K. Armbruster, F. Weigend, C. van Wüllen, W. Klopper. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1748 (2008).
- [38] P. Pulay. *Chem. Phys. Lett.* **100**, 151 (1983).
- [39] S. Sæbø, P. Pulay. *Chem. Phys. Lett.* **113**, 13 (1985).
- [40] P. Pulay, S. Sæbø. *Theor. Chem. Acc.* **69**, 357 (1986).
- [41] M. Schütz, H.-J. Werner. *J. Chem. Phys.* **114**, 661 (2001).
- [42] H.-J. Werner, M. Schütz. *J. Chem. Phys.* **135** (2011).
- [43] C. Riplinger, F. Neese. *J. Chem. Phys.* **138**, 034106 (2013).
- [44] B. Helmich, C. Hättig. *J. Chem. Phys.* **139** (2013).
- [45] I. Shavitt, R. J. Bartlett. *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*. Cambridge Molecular Science (Cambridge University Press, 2009).
- [46] C. Møller, M. S. Plesset. *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [47] T. Helgaker, S. Coriani, P. Jørgensen, K. Kristensen, J. Olsen, K. Ruud. *Chem. Rev.* **112**, 543 (2012).
- [48] T. Helgaker, J. Olsen, P. Jørgensen. *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, Chichester, 2013).
- [49] F. A. Bischoff, W. Klopper. *J. Chem. Phys.* **132**, 094108 (2010).
- [50] P. Pulay. *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980).
- [51] F. Weigend, A. Baldes. *J. Chem. Phys.* **133**, 174102 (2010).
- [52] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll. *Chem. Phys.* **311**, 227 (2005).
- [53] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper. *Theor. Chem. Acc.* **117**, 587 (2007).
- [54] F. Furche. *J. Chem. Phys.* **129**, 114105 (2008).
- [55] G. E. Scuseria, T. M. Henderson, D. C. Sorensen. *J. Chem. Phys.* **129**, 231101 (2008).
- [56] A. Bleiziffer, P. Hefelmann, A. Görling. *J. Chem. Phys.* **139**, 084113 (2013).
- [57] J. Rekkedal, S. Coriani, M. F. Iozzi, A. M. Teale, T. Helgaker, T. B. Pedersen. *J. Chem. Phys.* **139**, 081101 (2013).

- [58] J. G. Ángyán, R.-F. Liu, J. Toulouse, G. Jansen. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3116 (2011).
- [59] X. Ren, P. Rinke, G. E. Scuseria, M. Scheffler. *Phys. Rev. B* **88**, 035120 (2013).
- [60] A. Heßelmann, A. Görling. *Mol. Phys.* **109**, 2473 (2011).
- [61] A.-S. Hehn, D. P. Tew, W. Klopper. *J. Chem. Phys.* **142**, 194106 (2015).
- [62] H. Eshuis, J. E. Bates, F. Furche. *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1084 (2012).
- [63] X. Ren, P. Rinke, C. Joas, M. Scheffler. *J. Mater. Sci.* **47**, 7447 (2012).
- [64] M. A. Marques, C. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross. *Time-Dependent Density Functional Theory* (Springer-Verlag, 2006).
- [65] M. Kühn. *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 623 (2014).
- [66] W. Klopper, A. M. Teale, S. Coriani, T. B. Pedersen, T. Helgaker. *Chem. Phys. Lett.* **510**, 147 (2011).
- [67] J. Paier, X. Ren, P. Rinke, G. E. Scuseria, A. Grüneis, G. Kresse, M. Scheffler. *New J. Phys.* **14**, 043002 (2012).
- [68] D. Peng, N. Middendorf, F. Weigend, M. Reiher. *J. Chem. Phys.* **138**, 184105 (2013).
- [69] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [70] B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark. *J. Phys. Chem. A* **109**, 6575 (2005).
- [71] B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark. *J. Phys. Chem. A* **108**, 2851 (2005).
- [72] W. Klopper, W. Kutzelnigg. *J. Chem. Phys.* **94**, 2020 (1991).
- [73] T. H. Dunning. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [74] C. Hättig. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 59 (2005).
- [75] C. Hättig, G. Schmitz, J. Kößmann. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6549 (2012).
- [76] K. Emrich. *Nucl. Phys. A* **351**, 379 (1981).
- [77] H. Sekino, R. J. Bartlett. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **18**, 255 (1984).
- [78] J. F. Stanton, R. J. Bartlett. *J. Chem. Phys.* **99**, 7029 (1993).

- [79] D. C. Comeau, R. J. Bartlett. *Chem. Phys. Lett.* **207**, 414 (1993).
- [80] H. J. Monkhorst. *Int. J. Quantum. Chem. Symp.* **11**, 421 (1977).
- [81] E. Dalgaard, H. J. Monkhorst. *Phys. Rev. A* **28**, 1217 (1983).
- [82] H. Koch, P. Jørgensen. *J. Chem. Phys.* **93**, 3333 (1990).
- [83] H. Koch, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, T. Helgaker. *J. Chem. Phys.* **93**, 3345 (1990).
- [84] C. Christiansen, A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, T. Helgaker. *J. Chem. Phys.* **108**, 2801 (1998).
- [85] H. Sekino, R. J. Bartlett. *Adv. Quant. Chem.* **35**, 149 (1999).
- [86] A. Köhn, A. Tajti. *J. Chem. Phys.* **127**, 044105 (2007).
- [87] C. Hättig. *Adv. Quantum Chem.* **50**, 37 (2005).
- [88] M. Head-Gordon, M. Oumi, D. Maurice. *Mol. Phys.* **96**, 593 (1999).
- [89] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer. *Phys. Rev. A* **22**, 206 (1980).
- [90] J. Schirmer. *Phys. Rev. A* **26**, 2395 (1982).
- [91] F. Mertins, J. Schirmer. *Phys. Rev. A* **53**, 2140 (1996).
- [92] A. Dreuw, M. Wormit. *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **5**, 82 (2015).
- [93] M. Pernpointner. *J. Chem. Phys.* **140**, 084108 (2014).
- [94] E. R. Davidson. *J. Comput. Phys.* **17**, 87 (1975).
- [95] B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, W. Liu. *Theor. Chem. Acc.* **104**, 22 (2000).
- [96] K. Burns, K. B. Adams. *J. Opt. Soc. Am.* **46**, 94 (1956).
- [97] E. B. Saloman. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 1519 (2006).
- [98] S. Johansson, G. Kalus, T. Brage, D. S. Leckrone, G. M. Wahlgren. *Astrophys. J.* **462**, 943 (1996).
- [99] A. Kramida. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **118**, 168 (2013).
- [100] M. Rosberg, J.-F. Wyart. *Phys. Scr.* **55**, 690 (1997).
- [101] C. Hättig, O. Christiansen, P. Jørgensen. *J. Chem. Phys.* **108**, 8331 (1998).
- [102] C. Hättig, A. Köhn. *J. Chem. Phys.* **117**, 6939 (2002).

- [103] C. Hättig. *Coupled-Cluster-Methoden zur Berechnung nichtlinearer optischer Eigenschaften und angeregter Zustände von Molekülen*. Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe (2003).
- [104] A. B. Trofimov, J. Schirmer. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 2299 (1995).
- [105] M. Pabst. *Übergangsmomente zwischen angeregten Zuständen mit der RI-CC2-Methode: Implementierung und Anwendung auf Triplett-Excimere*. Dissertation, Universität Mainz (2011).
- [106] F. Weigend, R. Ahlrichs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [107] A. Köhn, C. Hättig. *J. Chem. Phys.* **119**, 5021 (2003).
- [108] M. Kleinschmidt, J. Tatchen, C. M. Marian. *J. Chem. Phys.* **124**, 124101 (2006).
- [109] S. Grimme, M. Waletzke. *J. Chem. Phys.* **111**, 5645 (1999).
- [110] B. A. Heß, C. M. Marian, U. Wahlgren, O. Gropen. *Chem. Phys. Lett.* **251**, 365 (1996).
- [111] G. Breit. *Phys. Rev.* **34**, 553 (1929).
- [112] J. Tatchen, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, M. Parac, S. Grimme. *Z. Phys. Chem.* **217**, 205 (2003).
- [113] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll. *J. Chem. Phys.* **126**, 124101 (2007).
- [114] T. Schwabe, K. Sneskov, J. M. H. Olsen, J. Kongsted, O. Christiansen, C. Hättig. *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 3274 (2012).
- [115] A. S. P. Gomes, C. R. Jacob. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **108**, 222 (2012).
- [116] S. Höfener, L. Visscher. *J. Chem. Phys.* **137** (2012).
- [117] J. Neugebauer. *Phys. Rep.* **489**, 1 (2010).
- [118] S. Höfener. *J. Comput. Chem.* **35**, 1716 (2014).
- [119] B. Lunkenheimer, A. Köhn. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 977 (2013).
- [120] A. Paasche, T. Schirmeister, B. Engels. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 1765 (2013).
- [121] D. Hrsak, L. Holmegaard, A. S. Poulsen, N. H. List, J. Kongsted, M. P. Denofrio, R. Erra-Balsells, F. M. Cabrerizo, O. Christiansen, P. R. Ogilby. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 12090 (2015).

- [122] T. Schwabe, M. T. P. Beerepoot, J. M. H. Olsen, J. Kongsted. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2582 (2015).
- [123] I. Georgieva, A. J. A. Aquino, F. Plasser, N. Trendafilova, A. Köhn, H. Lischka. *J. Phys. Chem. A* **119**, 6232 (2015).
- [124] D. Brisker-Klaiman, A. Dreuw. *Chem. Phys. Chem.* **16**, 1695 (2015).
- [125] S. Höfener, A. S. P. Gomes, L. Visscher. *J. Chem. Phys.* **139** (2013).
- [126] J. M. H. Olsen, K. Aidas, J. Kongsted. *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 3721 (2010).
- [127] K. Sneskov, T. Schwabe, J. Kongsted, O. Christiansen. *J. Chem. Phys.* **134** (2011).
- [128] T. Schwabe, J. M. H. Olsen, K. Sneskov, J. Kongsted, O. Christiansen. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2209 (2011).
- [129] J. W. Ponder. *TINKER*, Version 7.0. Washington University in St. Louis (2015). <http://dasher.wustl.edu/tinker/>.
- [130] P. Ren, C. Wu, J. W. Ponder. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3143 (2011).
- [131] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [132] F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig. *J. Chem. Phys.* **116**, 3175 (2002).
- [133] I. J. Renge. *J. Phys. Chem. A* **113**, 10678 (2009).
- [134] N. Middendorf, K. Krause, S. Höfener. *J. Comput. Chem.* **36**, 853 (2015).
- [135] K. Peterson, B. Shepler, D. Figgen, H. Stoll. *J. Phys. Chem. A* **110**, 13877 (2006).
- [136] P. Shushkov, S. Grimme. *QMSIM*, Version 1.0. Universität Bonn (2015). <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/>.
- [137] S. Grimme. *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4497 (2014).
- [138] C. Adamo, V. Barone. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [139] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [140] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. *J. Comput. Chem.* **32**, 1456 (2011).
- [141] D. Elking, T. Darden, R. J. Woods. *J. Comput. Chem.* **28**, 1261 (2007).
- [142] P. T. van Duijnen, M. Swart. *J. Phys. Chem. A* **102**, 2399 (1998).
- [143] B. T. Thole. *Chem. Phys.* **59**, 341 (1981).

- [144] N. O. C. Winter, C. Hättig. *Chem. Phys.* **401**, 217 (2012).
- [145] D. H. Friese, N. O. C. Winter, P. Balzerowski, R. Schwan, C. Hättig. *J. Chem. Phys.* **136**, 174106 (2012).

Danksagung

Zuallererst möchte ich meinem Betreuer, Wim Klopper, dafür danken, dass er mir die Möglichkeit geboten hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Danke für das Vertrauen und die damit einhergehende wissenschaftliche Freiheit. Danke auch dafür, dass Deine Tür immer für Fragen und kritische Diskussionen offen stand.

Bei Florian Weigend möchte ich mich für die unkomplizierte Unterstützung bei technischen Fragen und nicht zuletzt für die freundliche Übernahme des Korreferats bedanken.

Christof Hättig danke ich für die hilfreichen Gespräche in Erlangen und Bochum sowie die kritische Durchsicht der 2c-CC2-Implementierung.

Bedanken möchte ich mich auch bei Michael Harding für die zahlreichen Diskussionen, in denen ich viel gelernt habe. Zudem danke ich den „Nilsen“ – Markus Armbruster, Michael Kühn und Nils Middendorf – für hilfreiche Hinweise zum zweikomponentigen Ansatz.

Für die (zuweilen nötige) Ablenkung von der Arbeit danke ich insbesondere meinen sportbegeisterten Kollegen. Danke, für die vielen unterhaltsamen Kickerpartien sowie die herzlichen Gespräche beim Kaffee. Auch möchte ich mich für die stets freundschaftliche Atmosphäre im Büro bei Jiří Chmela bedanken.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der mich im Rahmen des Kekulé-Stipendienprogramms gefördert hat, und dem Sonderforschungsbereich 3MET bin ich nicht nur für die finanzielle Unterstützung, sondern auch für die Ausrichtung spannender Workshops zum Dank verpflichtet.

Mein herzlicher Dank gilt Mirko Bauer. Danke für die kritische Durchsicht der Arbeit und die Hilfe bei den QMSIM-Rechnungen. Viel mehr danke ich Dir aber dafür, dass du mich von Anfang an ermutigt und unterstützt hast.

Danke.