

Die GW-Methode und Bethe-Salpeter-Gleichung in der Quantenchemie: Theorie und Anwendung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Christof Holzer, M. Sc.

aus Graz, Österreich

1. Referent: Prof. Dr. Willem M. Klopper
2. Referent: Priv.-Doz. Dr. Florian Weigend
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Das generalisierte zweikomponentige Hartree-Fock-Verfahren	4
2.1.1	Kramers-Symmetrie	6
2.2	Die Hedin-Gleichungen	6
2.3	Die symmetrieadaptierte Störungstheorie für schwache Wechselwirkungen	8
3	Die GW-Methode	11
3.1	Die GW-Methode: Eine Übersicht	11
3.2	G_0W_0 , $evGW$ und QP-scGW: Ansätze zur Berechnung der Selbstenergie	12
3.3	Der GW-Ansatz	14
3.4	Der spektrale GW-Ansatz	17
3.4.1	Berechnung der Antwortfunktion in der RI-Näherung	17
3.4.2	Berechnung der Selbstenergie	20
3.4.3	Berechnung der neuen Quasiteilchenamplituden	21
3.4.4	Beurteilung des Rechenaufwands	22
3.5	Die RI-AC-GW und RI-CD-GW-Methoden: Der auxiliäre Unterraumansatz	23
3.5.1	Skalierungsverhalten der Terme G und W	23
3.5.2	Die dielektrische Funktion im auxiliären Unterraum	24
3.5.3	Die GW-Selbstenergie im auxiliären Unterraumansatz	26
3.5.4	Auswertung der Selbstenergie an reellen Frequenzen mittels Padé-Approximanten: RI-AC-GW	27
3.5.5	Auswertung der Selbstenergie an reellen Frequenzen mittels Konturdeformation: RI-CD-GW	28
3.5.6	Technische Details und Skalierungsverhalten	29
3.5.7	Validierung der RI-AC- G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Methoden	31
4	Die zweikomponentige GW-BSE-Methode	35
4.1	Die GW-BSE-Methode: Eine Übersicht	35
4.1.1	Die Bethe-Salpeter-Gleichung in der Quantenchemie	35
4.1.2	Die generalisierte zweikomponentige GW-BSE-Methode	36

4.1.3	Analyse des verallgemeinerten hermiteschen Eigenwertproblems	37
4.2	Algorithmus zur Berechnung einiger Eigenwerte eines verallgemeinerten Eigenwertproblems mit Zeitumkehrsymmetrie	38
4.2.1	Prüfung der positiven Definitheit der Hessematrix	41
4.3	Die auftretenden Matrix-Vektor-Produkte für die zweikomponentigen BSE- und TD-DFT-Verfahren	42
4.3.1	Matrix-Vektor-Produkte in der AO-Basis	43
4.3.2	Matrix-Vektor-Produkte in der Spinorbasis	46
4.3.3	Finalisierung der Testvektoren	47
4.4	Die korrelationsaugmentierte Bethe-Salpeter-Gleichung	48
4.5	Einschränkungen des implementierten TD-DFT-Algorithmus	50
5	Bethe-Salpeter-Korrelationsenergien mittels der RPA	51
5.1	Die Korrelationsenergie in der RPA	51
5.2	Wahl des Austausch-Korrelations-Kernels	52
5.2.1	Gleicher XC-Kernel Ξ für \mathbb{K} und \mathbb{P}	54
5.2.2	Austausch im XC-Kernel Ξ für den Polarisationspropagator \mathbb{P}	55
5.2.3	Austausch im XC-Kernel Ξ für den Interaktionskernel \mathbb{K}	56
5.3	Analogien zur Ring-Coupled-Cluster-Theorie	56
5.4	Technische Details und Implementierung	57
6	Beschreibung von van-der-Waals-Komplexen: Die GW-SAPT-Methode	59
6.1	GW-SAPT Terme in erster Ordnung	59
6.2	Die GW-BSE Antwortfunktion für Induktion und Dispersion zweiter Ordnung	59
6.2.1	Induktion zweiter Ordnung in GW-SAPT	60
6.2.2	Dispersion zweiter Ordnung in GW-SAPT	60
6.3	Technische Details und Skalierung von GW-SAPT	61
7	Ergebnisse	63
7.1	Quasiteilchenenergien aus der GW-Methode	64
7.1.1	Die spektrale G_0W_0 und evGW-Methoden im starken Magnetfeld	64
7.1.2	Die RI-AC- G_0W_0 -, RI-CD- G_0W_0 - und spektrale G_0W_0 -Methode für quasirelativistische Rechnungen	67
7.1.3	Test der Leistungsfähigkeit der G_0W_0 - und RI-AC- G_0W_0 -Methoden	69
7.2	Anregungsenergien aus der GW-BSE-Methode	73
7.2.1	Validierung der korrelationsaugmentierten BSE	74
7.2.2	Anregungsenergien von Molekülen mit mindestens einem Schweratom	78
7.3	Korrelationsenergien aus der Bethe-Salpeter-Gleichung	89
7.3.1	Gesamtenergien von Atomen	89

7.3.2	Atomisierungsenergien im Vergleich mit dem HEAT-Testsatz	91
7.3.3	Monoxide der 3d-Übergangsmetalle	92
7.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der getesteten RPA-Varianten	94
7.4	Bindungsenergien von van-der-Waals-Komplexen mittels der GW-SAPT-Methode	96
7.4.1	Methodologie	96
7.4.2	Validierung der GW-SAPT-Methode	97
7.4.3	Vergleich der Dissoziationsenergien aus der GW-SAPT-Methode mit experimentellen Daten	99
8	Zusammenfassung	105
A	Anhang	107
A.1	Effiziente Ausnutzung von Punktgruppensymmetrie im spektralen GW-Ansatz .	107
A.1.1	Berechnung der Matrixelemente der Hessematrix	107
A.1.2	Berechnung der Antwortfunktion in der GW-Näherung	108
A.1.3	Berechnung der Selbstenergien	108
A.2	Punktgruppensymmetrie zur Konstruktion der dielektrischen Funktion im auxiliären Unterraumansatz	109
A.2.1	Symmetrie der dielektrischen Funktion im auxiliären Unterraum	110
A.2.2	Berechnung der dielektrischen Funktion im auxiliären Unterraum	111
A.2.3	Berechnung der dRPA-Energie mit Punktgruppensymmetrie	111
A.3	Ergebnisse für den GW27-Testsatz	113
A.3.1	Ergebnisse für RI-AC- G_0W_0	113
A.3.2	Ergebnisse für RI-CD- G_0W_0	114
A.4	Anregungsenergien für den Thiel-Testsatz	115
A.5	Anregungsenergien der Rhenium-Halogenid-Komplexe	120
A.6	Anregungsenergien der Palladium-Halogenid-Komplexe	121
B	Publikationen	127
C	Abdruckgenehmigungen	131

1 Einleitung

Die Fortschritte, welche in den letzten Jahren und Jahrzehnten in der Entwicklung von Computern gemacht wurden, gingen auch an der Chemie nicht spurlos vorbei. Die stetig steigende Rechenleistung erlaubt es Vorhersagen über das Verhalten von Molekülen zu treffen, ohne sie jemals im Labor synthetisch herstellen zu müssen. Dazu bedient man sich vorwiegend bei zwei Klassen von Methoden. Die ersten sind die wellenfunktionsbasierten Methoden, welche auf einem Hartree-Fock-(HF)-Referenzzustand^[1] aufbauen. Je nach erforderlicher Präzision und verfügbarer Rechenleistung wird die erhaltene Energie aus dem Hartree-Fock-Referenzzustand dann verbessert, was entweder durch störungstheoretische Ansätze, wie der Störungstheorie nach Møller und Plesset (MPn)^[2–4], Konfigurationsinteraktionsmethoden (CI)^[5] oder auch die präzisen Coupled-Cluster-(CC)-Methoden^[6] erreicht wird. Die wellenfunktionsbasierten Ansätze können systematisch verbessert werden, indem man die entsprechende Entwicklung der Reihe weiterführt und weitere Terme und Beiträge berücksichtigt. Diese Ansätze zur Verbesserung der Hartree-Fock-Wellenfunktion werden auch als *post*-HF-Verfahren bezeichnet. Auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierende Ansätze bilden die zweite Klasse. Ausgehend von dem Wissen über die Existenz einer Dichte von nicht-wechselwirkenden Teilchen, welche dieselbe Energie hat wie das exakte physikalische System^[7], versucht man in der DFT Funktionale zu konstruieren, welche diese Dichte möglichst gut modellieren. Dieses Vorgehen führte schließlich zum Kohn-Sham-(KS)-Ansatz^[8]. Für die aus der KS-DFT hervorgehenden Funktionale existierte im Bereich der Quantenchemie, im Gegensatz zu den wellenfunktionsbasierten Methoden, lange keine systematische Verbesserungsmöglichkeit. Die zu den *post*-HF-Methoden analogen *post*-KS-Methoden fanden erst durch die Random-Phase-Näherung (*random phase approximation*, RPA)^[9,10] Einzug in die Quantenchemie^[11–16], welche die explizite Berechnung von Korrelationsenergien erlaubte. Eine weitere *post*-KS-Methode, welche in den letzten Jahren in der Quantenchemie an Bedeutung gewann, ist die *GW*-Methode^[17–26]. Diese dient in erster Linie der verbesserten Beschreibung von Orbitalenergien. So ist das höchste besetzte Orbital (HOMO) aus einer KS-Referenz oft keine gute Näherung für das Ionisierungspotential, obwohl dies ausgehend vom exakten Funktional der Fall wäre^[27]. Wendet man die, auf den Hedin-Gleichungen^[28] basierende, *GW*-Methode auf die KS-Referenz an, so werden die Orbitalenergien oft deutlich verbessert. Die so erhaltenen Quasiteilchenenergien stellen eine sehr gute Näherung für die Ionisierungspotentiale dar^[26]. In der molekularen Quantenchemie gewinnen aber auch andere Methoden, welche eine Beschreibung von mehr als nur der

Grundzustandsenergien erlauben, immer mehr an Bedeutung. Viele Eigenschaften die als Observablen in Experimenten erhalten werden sind nicht aus der Grundzustandsenergie alleine ableitbar. Das wohl prominenteste Beispiel hierfür sind elektronisch angeregte Zustände, welche mittels UV/Vis-Spektroskopie beobachtet werden können. Die wohl populärste KS-basierte Methode zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände ist die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT)^[29–34]. In den letzten Jahren hat eine weitere Möglichkeit elektronische Anregungsspektren zu berechnen Einzug in die Quantenchemie gehalten. Ausgehend von den oben genannten Quasiteilchenenergien können diese mittels der Bethe-Salpeter-Gleichung (*Bethe-Salpeter equation*, BSE), resultierend in der *GW*-BSE-Methode, erhalten werden^[35–38]. Die *GW*-BSE-Methode besitzt gegenüber der klassischen TD-DFT einige Vorteile, zum Beispiel werden Charge-Transfer-Übergänge korrekt beschrieben^[39]. Jedoch haben beide Methoden eine Schwäche bei nicht-spinerhaltenden (Triplet-Übergängen)^[40–42], welche im berechneten Spektrum meist rotverschoben sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, die oben genannten *post*-KS-Methoden zu verbessern und zu erweitern. Die *GW*-Methode soll einerseits für generalisierte, komplexe Spinoren erweitert werden. Hierdurch wird eine Beschreibung von Spin-Bahn-Effekten in offenschaligen Molekülen ermöglicht. Des Weiteren können hiermit Moleküle in starken, permanenten Magnetfeldern beschrieben werden. Andererseits sind niedriger skalierende Varianten der *GW*-Methode erforderlich, wenn größere Systeme behandelt werden sollen. Auch diese sollten dazu in der Lage sein, Spin-Bahn-Effekte zu beschreiben, ohne signifikante Abstriche in der Genauigkeit machen zu müssen. Die bezüglich der generalisierten zweikomponentigen *GW*-Methode, sowie der effizienten RI-*GW*-Ansätze geleisteten Arbeiten werden in Kap. 3 vorgestellt. Aufbauend auf der generalisierten *GW*-Methode soll auch die *GW*-BSE-Methode für die Verwendung von generalisierten, komplexen Spinoren erweitert werden. Des Weiteren soll die Schwäche der TD-DFT und *GW*-BSE-Methoden bei Triplet-Übergängen behoben, oder zumindest abgeschwächt werden. Dies erlaubt eine Beschreibung elektronischer Anregungsspektren von Molekülen mit komplexer elektronischer Struktur, auch unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten, welche das Spinverbot aufheben. Die hierzu geleisteten Arbeiten sind in Kap. 4 aufgeführt und besprochen. Basierend auf der *GW*-BSE-Methode wird die RPA um Bethe-Salpeter-Korrelationsenergien erweitert. So können auch Grundzustandsenergien mit der *GW*-BSE-Methode erhalten werden^[43]. Diese, aber auch weitere Varianten der RPA, werden in Kap. 5 vorgestellt und erläutert. Ebenso kann die symmetrieadaptierte Störungstheorie (SAPT), welche vor allem zur Beschreibung von van-der-Waals-Komplexen genutzt wird, mittels der aus der *GW*-BSE-Methode erhaltenen Anregungsenergien verbessert werden. Die daraus resultierende *GW*-SAPT-Methode wird in Kap. 6 vorgestellt und erlaubt die genaue Berechnung von Dispersionswechselwirkungen zwischen Molekülen.

2 Grundlagen

Zum besseren Verständnis der Neuentwicklungen in den Kap. 3 bis 6 soll ein kurzer Überblick über die Grundlagen gegeben werden. In diesem Kapitel wird daher erst die generalisierte, zweikomponentige Hartree-Fock- und DFT-Theorie vorgestellt, welche die Grundlagen der neu entwickelten, zweikomponentigen *GW*- und *GW*-BSE-Methoden bilden. Danach werden die Hedin-Gleichungen besprochen, da diese den Ausgangspunkt für die *GW*-Methode darstellen. Zuletzt stellt dieses Kapitel die symmetrieadaptierte Störungstheorie (SAPT) vor, welche in Kap. 6 zur Beschreibung von van-der-Waals-Komplexen zum Einsatz kommt. Zur Übersicht wird kurz eine Erklärung der verwendeten Indizes gegeben, welche Tab. 2.1 entnommen werden kann.

Tab. 2.1: Bedeutung und Zuordnung der Indizes.

Indizes	Bedeutung
i, j, k, \dots	besetzte Orbitale/Spinoren
a, b, c, \dots	virtuelle Orbitale/Spinore
p, q, r, \dots	alle Orbitale/Spinoren
m, n	allgemeine Laufindizes
μ, ν, κ, \dots	alle Basisfunktionen
P, Q, R, \dots	alle Auxiliärbasisfunktionen
α, β	Spinindizes
$\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\sigma}, \tilde{\tau}$	Kramers-Indizes

Ein allgemeines Zweielektronenintegral $v_{pq,rs}$, welches auch als 4-Index-Integral bezeichnet wird, ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} v_{pq,rs} &= (pq|sr) \\ &= \int \int \phi_p^*(x_1) \phi_s^*(x_2) r_{12}^{-1} \phi_q(x_1) \phi_r(x_2) dx_1 dx_2. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Analog dazu ist ein 3-Index-Integral als

$$(Q|rs) = \int \int \phi_Q(x_1) r_{12}^{-1} \phi_r^*(x_2) \phi_s(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.2)$$

definiert. Diese werden für die *resolution of the identity*-(RI)-Näherung benötigt^[44]. Das ebenfalls für die RI-Näherung benötigte 2-Index-Integral $(P|Q)$ ist in Gl. 2.3 definiert.

$$(P|Q) = \int \int \phi_P(x_1) r_{12}^{-1} \phi_Q(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.3)$$

2.1 Das generalisierte zweikomponentige Hartree-Fock-Verfahren

Für einige der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden werden zweikomponentige Spinoren benötigt um Spin-Bahn-Effekte, aber auch Magnetfelder beschreiben zu können. Da diese, im Gegensatz zu (nichtrelativistischen) Orbitalen, weitaus weniger häufig anzutreffen sind, soll hier ein kurzer Einblick in das zweikomponentige Hartree-Fock-Verfahren gegeben werden. Während die Orbitale, welche aus dem feldfreien, nicht-relativistischen Hartree-Fock-Verfahren erhalten werden, reell sind, handelt es sich bei Spinoren um komplexe mathematische Objekte. Des Weiteren unterliegen sie keinen Einschränkungen bezüglich der Spinsymmetrie. Während die Spinorbitale α und β die Orthogonalitätsbedingung bezüglich unterschiedlicher Spins

$$\langle \phi^\alpha | \phi^\beta \rangle = 0 \quad (2.4)$$

erfüllen, gilt diese für Spinoren daher nicht *a priori*. Erst im skalarrelativistischen Grenzfall zerfallen die Spinoren in Spinorbitale. Die Spinkomponenten der Spinoren, welche hier als $\tilde{\alpha}$ und $\tilde{\beta}$ bezeichnet werden, ergeben daher bei Betrachtung der entsprechenden Fockmatrix keine blockdiagonale Gestalt. Die Fockmatrix F enthält somit Beiträge aus allen vier möglichen Kombinationen

$$F = \begin{pmatrix} F^{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}} & F^{\tilde{\alpha}\tilde{\beta}} \\ F^{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}} & F^{\tilde{\beta}\tilde{\beta}} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

der Spinkomponenten. Letztere werden auch als Kramers-Indizes bezeichnet. Die generalisierte Hartree-Fock-Methode (GHF) löst die Eigenwertgleichung

$$\begin{pmatrix} F^{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}} & F^{\tilde{\alpha}\tilde{\beta}} \\ F^{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}} & F^{\tilde{\beta}\tilde{\beta}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C^{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}} & C^{\tilde{\alpha}\tilde{\beta}} \\ C^{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}} & C^{\tilde{\beta}\tilde{\beta}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C^{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}} & C^{\tilde{\alpha}\tilde{\beta}} \\ C^{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}} & C^{\tilde{\beta}\tilde{\beta}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

welche gegenüber der *restricted*-Hartree-Fock-Gleichung (RHF) die doppelte Dimension besitzt. Da die Fockmatrix F von den Koeffizienten C abhängt, muss Gl. 2.6 iterativ gelöst werden. Im Unterschied zur RHF-Methode existiert im generalisierten zweikomponentigen Fall immer eine stabile Lösung, welche den elektronischen Grundzustand der Eindeterminantenbeschreibung einer Wellenfunktion darstellt^[45]. Diese Lösung ist nach den von Thouless definiert Stabilitätskriterien stabil^[46], jedoch nicht zwangsweise einzigartig da entartete Lösungs-

tieren können. Die Fockmatrix F aus Gl. 2.7 akkumuliert die Einelektronenterme h_{1e} sowie die Zweielektronenterme^[47,48]

$$F = h_{1e} + \begin{pmatrix} (J + K)^{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}} & K^{\tilde{\alpha}\tilde{\beta}} \\ K^{\tilde{\beta}\tilde{\alpha}} & (J + K)^{\tilde{\beta}\tilde{\beta}} \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

wobei J eine generalisierte Coulombmatrix und K eine generalisierte Austauschmatrix^[47]

$$J_{\mu\nu}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}} = \sum_{\kappa\lambda} (\mu\nu|\kappa\lambda) D_{\kappa\lambda}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}} \quad (2.8a)$$

$$K_{\mu\nu}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}} = \sum_{\kappa\lambda} (\mu\kappa|\lambda\nu) D_{\kappa\lambda}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}} \quad (2.8b)$$

darstellt. D entspricht hierbei der Dichtematrix

$$D_{\kappa\lambda}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ.}}} C_{\kappa}^{\tilde{\sigma}} C_{\lambda}^{\tilde{\tau}*}. \quad (2.9)$$

Gln. 2.7 bis 2.9 zeigen dabei, dass im hier verwendete GHF-Verfahren, welches entsprechend in TURBOMOLE implementiert ist^[47,48], Spin-Bahn-Kopplung oder externe Felder keinen Einfluss auf die Zweielektronenterme haben. Die genannten Eigenschaften werden also nur über den Einelektronenterm h_{1e} explizit eingeführt. Für die Spin-Bahn-Kopplung enthält der Einelektronenterm daher, zusätzlich zu den nichtrelativistischen Einelektronentermen h_{1e}^0 , die Spin-Bahn-Terme^[47] welche entweder über effektive Kernpotentiale (ECPs)

$$h_{1e}^{\text{ECP}} = \sigma_0 h_{1e}^0 + \sum_{j=x,y,z} \sigma_j h_{1e}^{\text{SO}}, \quad (2.10)$$

oder über das exakte 2-komponentige Entkopplungsverfahren (X2C), ausgehend von der relativistischen Dirac-Gleichung^[49–53],

$$h_{1e}^{\text{Dirac}} = \begin{pmatrix} V & c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & V - 2mc^2 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

erhalten werden können. σ_x , σ_y und σ_z entsprechen den spurlosen Pauli-Spinmatrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

Da die Wahl des Eielektronenoperators keine Auswirkungen auf die Methodologie und Theorie der in dieser Arbeit entwickelten Methoden hat, wird an dieser Stelle zur genauen Methodologie für ECPs^[47,54] oder das X2C-Verfahren^[49–53,55–57], und deren Implementierung^[47,48,58,59] auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen. Armbruster *et al.* haben in Ref. 47 außerdem gezeigt, wie ein entsprechendes zweikomponentiges generalisiertes Kohn-Sham-(GKS)-Verfahren effizient zu implementieren ist. Die daraus erhaltenen GKS-Spinoren haben die gleiche Beziehung zu den Hartree-Fock-Spinoren wie ihre nicht-relativistischen Gegenstücke.

2.1.1 Kramers-Symmetrie

Für abgeschlossenschalige Systeme besitzen die Spinoren ϕ_p eine paarweise Zeitumkehrsymmetrie, auch Kramers-Symmetrie genannt. Die Spinoren treten dann als entsprechende Kramers-Partner $\{\tilde{\sigma}, \tilde{\tau}\} \in \{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}\}$ auf, die energetisch entartet sind. Diese erfüllen die Relationen^[60,61]

$$\phi_{p\tilde{\alpha}}(\phi_{q\tilde{\alpha}})^* = \phi_{q\tilde{\beta}}(\phi_{p\tilde{\beta}})^* \quad (2.13a)$$

$$\phi_{p\tilde{\alpha}}(\phi_{q\tilde{\beta}})^* = -\phi_{q\tilde{\alpha}}(\phi_{p\tilde{\beta}})^*. \quad (2.13b)$$

Diese Relationen werden in dieser Arbeit häufig genutzt, insbesondere bei 3-Index- und 4-Index-Integralen. Durch Anwendung von Gl. 2.13 wird für ein allgemeines 3-Index-Integral die Relation

$$(p\tilde{\sigma}q\tilde{\sigma}|P) = (q\tilde{\tau}p\tilde{\tau}|P) \text{ für } \tilde{\sigma} \neq \tilde{\tau} \quad (2.14)$$

erhalten, für ein 4-Index-Coulombintegral dann entsprechend

$$(p\tilde{\sigma}q\tilde{\sigma}|rs) = (q\tilde{\tau}p\tilde{\tau}|rs) \text{ für } \tilde{\sigma} \neq \tilde{\tau}. \quad (2.15)$$

2.2 Die Hedin-Gleichungen

Die Hedin-Gleichungen^[28] stellen die Grundlage von vielen in dieser Arbeit verwendeten Methoden dar, und sollen hier kurz besprochen werden. Sie stellen eine Serie aus fünf Differentialgleichungen dar, die iterativ bis zur Konvergenz gelöst werden müssen, um die zentralen Größen zu erhalten. Die Grundlegende davon ist die Greensche Funktion G . Dabei handelt es sich um ein mathematisches Objekt, welches, vor allem in der Quantenmechanik, zur Lösung von linearen Differentialgleichungen^[62–64] genutzt wird. Hedin beschreibt dabei die Greensche Funktion für wechselwirkende Teilchen als^[28]

$$G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -i\langle T[\psi(\mathbf{1})\psi^\dagger(\mathbf{2})] \rangle. \quad (2.16)$$

1 und **2** stehen dabei für Koordinaten eines Teilchens: Koordinatenraum (r), Zeit (t) und Spinraum (τ). T ist der Dyson-Zeitordnungsoperator^[65]. Für den Fall $t_2 > t_1$ beschreibt G dabei die Wahrscheinlichkeitsamplitude, dass ein Teilchen welches bei **2** erzeugt wurde bei **1** gefunden wird. Falls $t_1 > t_2$ so beschreibt G die Wahrscheinlichkeitsamplitude, dass ein Loch welches bei **1** erzeugt wurde bei **2** gefunden wird. Die Greensche Funktion G erfüllt dabei die Gleichung

$$[\varepsilon - h(\mathbf{1}) - V(\mathbf{1})]G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \int \Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{3})G(\mathbf{3}, \mathbf{2})d(\mathbf{3}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}). \quad (2.17)$$

Σ entspricht dabei der Selbstenergie, welche die Korrelationseffekte in einem Mehrteilchensystem darstellt. Die Lösung von Gl. 2.17 kann durch eine Dyson-Gleichung gefunden werden

$$G(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = G^0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int G^0(\mathbf{1}, \mathbf{3})\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{4})G(\mathbf{4}, \mathbf{2})d(\mathbf{3}, \mathbf{4}), \quad (2.18)$$

G^0 beschreibt dabei die nicht wechselwirkende Greensche Funktion, welche aus Gl. 2.17 unter Vernachlässigung von Σ erhalten wird. G^0 kann direkt aus den Kohn-Sham- oder Hartree-Fock-Orbitalen konstruiert werden. Die Selbstenergie Σ wird dann über Gl. 2.19 erhalten.

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = i \int G(\mathbf{1}, \mathbf{3}^+)\Gamma(\mathbf{3}, \mathbf{2}, \mathbf{4})W(\mathbf{1}, \mathbf{4})d(\mathbf{3}, \mathbf{4}) \quad (2.19)$$

Die Selbstenergie hängt wiederum von der Greenschen Funktion ab, wodurch die Notwendigkeit eines iterativen Verfahrens zur Lösung der Hedin-Gleichungen bereits ersichtlich wird. Das Pluszeichen am Raumzeitindex $\mathbf{3}^+$ bedeutet, dass die Zeitkomponente der entsprechenden Indizes um einen infinitesimal kleinen, positiven Betrag η verschoben ist: $t_3 \rightarrow t_3 + \eta$. In Gl. 2.20 wird der abgeschirmte Austausch W beschrieben. $W(\mathbf{1}, \mathbf{4})$ ist ein Deskriptor für das Potential an der Raumzeitkoordinate **1**, welches durch eine Testladung an der Raumzeitkoordinate **4** verursacht wird. Es beschreibt in molekularen Systemen (für Elektronen) also deren durchschnittliche Wechselwirkung miteinander.

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = v(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int W(\mathbf{1}, \mathbf{3})P(\mathbf{3}, \mathbf{4})v(\mathbf{4}, \mathbf{2})d(\mathbf{3}, \mathbf{4}) \quad (2.20)$$

Die Polarisationsfunktion P aus Gl. 2.20 ist hierbei durch

$$P(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -i \int G(\mathbf{1}, \mathbf{3})\Gamma(\mathbf{3}, \mathbf{2}, \mathbf{4})G(\mathbf{4}, \mathbf{1}^+)d(\mathbf{3}, \mathbf{4}) \quad (2.21)$$

gegeben. Der Vertex Γ in Gl. 2.19 und 2.21 hängt von drei Raumzeitkoordinaten ab, während alle anderen Größen nur von zwei abhängen. Die Nützlichkeit der bis jetzt beschriebenen Differentialgleichungen hängt nun, wie von Hedin gezeigt^[28], vom Aufwand ab, der für die

Berechnung des Vertex Γ erforderlich ist. Als Ausdruck für den Vertex Γ wird eine sogenannte Bethe-Salpeter-Gleichung erhalten:

$$\Gamma(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2})\delta(\mathbf{1}, \mathbf{3}) + \int \frac{\partial \Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\partial G(\mathbf{4}, \mathbf{5})} G(\mathbf{4}, \mathbf{6}) \Gamma(\mathbf{6}, \mathbf{7}, \mathbf{3}) G(\mathbf{7}, \mathbf{5}) d(\mathbf{4}, \mathbf{5}, \mathbf{6}, \mathbf{7}). \quad (2.22)$$

Durch die komplexe Struktur des Vertex Γ wird eine explizite Berechnung desselbigen verhindert. Die partielle Ableitung von Σ nach G wird in der Literatur, vor allem in Verbindung mit Anregungsenergien, auch als Bethe-Salpeter-Kern Ξ bezeichnet. Ξ ist hierbei eine 4-Punktgröße, was aus Gl. 2.22 nicht sofort ersichtlich ist:

$$\Xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \mathbf{4}) = \frac{\partial \Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\partial G(\mathbf{3}, \mathbf{4})}. \quad (2.23)$$

Die GW-Methode zur Berechnung von Quasiteilchenenergien, die GW-BSE-Methode zur Berechnung von Anregungsenergien, sowie die GW-SAPT-Methode zur Berechnung der Dispersionsenergie zwischen schwach wechselwirkenden van-der-Waals-Komplexen basieren auf der Lösung der Gleichungen 2.17 bis 2.22, die im Allgemeinen auch als Hedin-Gleichungen bekannt sind. Je nach Methode werden dabei Näherungen für die Gl. 2.22 und Gl. 2.23 eingeführt, welche zusammen mit den expliziten Formeln im entsprechenden Kapitel vorgestellt werden.

2.3 Die symmetrieadaptierte Störungstheorie für schwache Wechselwirkungen

Abseits von Korrelationsenergien, wie sie mittels der RPA für das Gesamtsystem erhalten werden können, kann die GW-BSE-Methode auch noch für weitere Energieberechnungen herangezogen werden. Ein Beispiel dafür ist die symmetrieadaptierte Störungstheorie (*symmetry adapted perturbation theory*, SAPT)^[66–69], welche die Bindungsenergie von schwach gebundenen molekularen Systemen beschreibt. Letztere werden des Öfteren auch als van-der-Waals-Komplexe bezeichnet. Chalasinski beschreibt die Unterschiede zwischen konventionellen Methoden (wie CCSD(T)) zur SAPT-Methode bei der Berechnung von schwachen Wechselwirkungen wie folgt^[66]: Das Problem sei das Wiegen des Hutes eines Kreuzfahrtschiffkapitäns. Die konventionelle Methode wiegt nun einmal das Kreuzfahrtschiff samt Kapitän und Hut, und einmal das Kreuzfahrtschiff samt Kapitän ohne Hut. Aus der Differenz wird nun die Masse des Hutes berechnet, was jedoch durchaus zu großen Fehlern und Schwankungen führen kann. Mittels der SAPT-Theorie wird hingegen einfach der Hut gewogen. Im Folgenden soll nun ein kurzer Einblick in die SAPT-Theorie gegeben werden.

Betrachtet man schwache Wechselwirkungen zwischen Molekülen, so kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass ein Molekül nur wenig Einfluss auf die elektronische Struk-

tur des anderen Moleküls haben wird. Die Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülen kann demzufolge im Rahmen der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie beschrieben werden, solange die Bindung schwach (und keinesfalls kovalent) ist. Folgt man nun den Betrachtungen von Jeziorski, Moszyński und Szalewicz, so erhält man den Hamiltonoperator des Gesamtsystems als^[66,68]

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V}. \quad (2.24)$$

\hat{H}^0 stellt in diesem Fall die Summe der Hamiltonoperatoren der Subsysteme A und B dar:

$$\hat{H}^0 = \hat{H}^A + \hat{H}^B. \quad (2.25)$$

\hat{V} ist der Störoperator, welcher das Interaktionspotential der beiden Moleküle umfasst. Die Wechselwirkungsenergie von zwei schwach interagierenden Molekülen kann dann als^[68]

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{V})\phi_{AB} = E_{AB}\phi_{AB} \quad (2.26)$$

definiert werden. Die Energien und Wellenfunktion n -ter Ordnung in der Störung λ werden folglich aus einer Potenzreihe erhalten^[68]

$$\phi_{AB}(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \phi_{pol}^{(n)} \quad (2.27)$$

$$E_{int}(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_{pol}^n, \quad (2.28)$$

wobei ϕ_0 und $\phi_{AB}(\lambda)$ als orthonormal angenommen werden. Meist genügt die Betrachtung der aus diesem Zusammenhang resultierenden Terme bis zur zweiten Ordnung, danach wird die Reihe abgebrochen. Die Konvergenz der oben gezeigten Reihen ist für genügend kleine Werte λ , wie von Ahlrichs gezeigt^[70], garantiert. Für ein physikalisches System ($\lambda = 1$) ist dies jedoch nicht generell gegeben, eine mögliche Divergenz wird für niedere Ordnungen in der Literatur jedoch als unkritisch angesehen^[67,68]. Die Wellenfunktion nullter Ordnung wird in der SAPT-Methode als (nicht antisymmetrisiertes) Hartree-Produkt der Subsystemwellenfunktionen

$$\phi_0 = \phi_A \phi_B \quad (2.29)$$

der Moleküle A und B gebildet. Für die ersten beiden Ordnungen ergeben sich somit für die Beiträge zur Wechselwirkungsenergie die Ausdrücke

$$E_{pol}^1 = \langle \phi_0 | \hat{V} \phi_{pol}^0 \rangle = \langle \phi_A \phi_B | \hat{V} \phi_A \phi_B \rangle \quad (2.30)$$

und

$$E_{pol}^2 = \langle \phi_0 | \hat{V} \phi_{pol}^1 \rangle = \langle \phi_A \phi_B | \hat{V} \hat{R} V \phi_A \phi_B \rangle. \quad (2.31)$$

\tilde{R} stellt die Resolvente des Grundzustands^[71] dar, welche in ihrer Lehmann-Darstellung (ähnlich zur Greenschen Funktion) als^[68]

$$\hat{R} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\phi_m\rangle \langle \phi_m|}{E_m - E_0} \quad (2.32)$$

definiert wird. Die Polarisationsenergie zweiter Ordnung kann dabei in zwei Beiträge zerlegt werden. Diese werden als Induktionsenergie,

$$E_{ind}^{(2)} = - \sum_{a \neq 0} \frac{|\langle \phi_B^0 | \hat{V} \phi_A^a \rangle|^2}{E_A^a - E_A^0} - \sum_{b \neq 0} \frac{|\langle \phi_A^0 | \hat{V} \phi_B^b \rangle|^2}{E_B^b - E_B^0} \quad (2.33)$$

sowie als Dispersionsenergie,

$$E_{disp}^{(2)} = \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{|\langle \phi_A^a \phi_B^b | \hat{V} \phi_A^a \phi_B^b \rangle|^2}{E_A^a - E_A^0 + E_B^b - E_B^0} \quad (2.34)$$

bezeichnet. Gl. 2.34 ist identisch mit der bereits 1948 von Casimir und Polder erhaltenen Formulierung der Dispersionsenergie^[72]. Für Edelgasdimere beschreibt nahezu ausschließlich die Dispersionsenergie die Bindung, alle anderen Terme leisten, zumindest für die leichteren Homologen, nur einen verschwindenden Beitrag^[73].

3 Die GW-Methode

3.1 Die GW-Methode: Eine Übersicht

Ausgehend von den in Kap. 2.2 vorgestellten Hedin-Gleichungen wird die Selbstenergie Σ als

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = i \int G(\mathbf{1}, \mathbf{3}^+) W(\mathbf{1}, \mathbf{4}) \Gamma(\mathbf{3}, \mathbf{2}, \mathbf{4}) d(\mathbf{3}, \mathbf{4}) \quad (3.1)$$

erhalten. Die Selbstenergie Σ ist das Zielobjekt bei der Lösung der Hedin-Gleichungen, sie wird benötigt um die Quasiteilchenenergien eines Orbitals oder Spinors zu berechnen. Die Quasiteilchenenergie eines besetzten Orbitals oder Spinors entspricht dabei der Energie, die benötigt wird um ein Elektron daraus entfernen. Analog entspricht die Quasiteilchenenergie für unbesetzte Orbitale oder Spinoren der Energie, die benötigt wird um ein Elektron in diese hinzuzufügen. Für die Greensche Funktion G und den abgeschirmten Austausch W aus den Hedin-Gleichungen existieren dabei explizite Formeln, für den Vertex Γ ist die explizite Form allerdings zu aufwändig um sie exakt zu berechnen. Ähnlich zur Dichtefunktionaltheorie, in der das exakte Austausch-Korrelations-Potential nicht bekannt ist, wird daher auch bei der Lösung der Hedin-Gleichungen auf eine Näherung zurückgegriffen. Am gebräuchlichsten ist die von Hedin^[28] vorgeschlagene Näherung. Bei dieser wird der Vertex Γ durch eine simple Funktion genähert, indem die zweite Zeile aus Gl. 2.22 vernachlässigt wird:

$$\Gamma(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) = \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \delta(\mathbf{1}, \mathbf{3}), \quad (3.2)$$

wobei das Kronecker-Delta δ_{ij} durch die Funktion

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{für } i = j \\ 0, & \text{andernfalls} \end{cases} \quad (3.3)$$

definiert ist. Die Selbstenergie Σ aus Gl. 2.19 vereinfacht sich damit zu

$$\Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = iG(\mathbf{1}, \mathbf{2})W(\mathbf{1}^+, \mathbf{2}). \quad (3.4)$$

Entsprechend werden nur noch G und W zur Berechnung der Selbstenergie benötigt, wodurch sich die Herkunft des Namens der GW -Methode erschließt.

3.2 G_0W_0 , evGW und QP-scGW: Ansätze zur Berechnung der Selbstenergie

Ausgehend von der der GW -Näherung zur Lösung der Hedin-Gleichungen gibt es nun mehrere Möglichkeiten die Selbstenergie Σ zu erhalten. Diese unterscheiden sich darin, ob das Differentialgleichungssystem iterativ gelöst wird, oder der iterative Vorgang nach der nullten Iteration abgebrochen wird, d.h. ohne die Gleichungen 2.18 bis 2.22 zu iterieren.

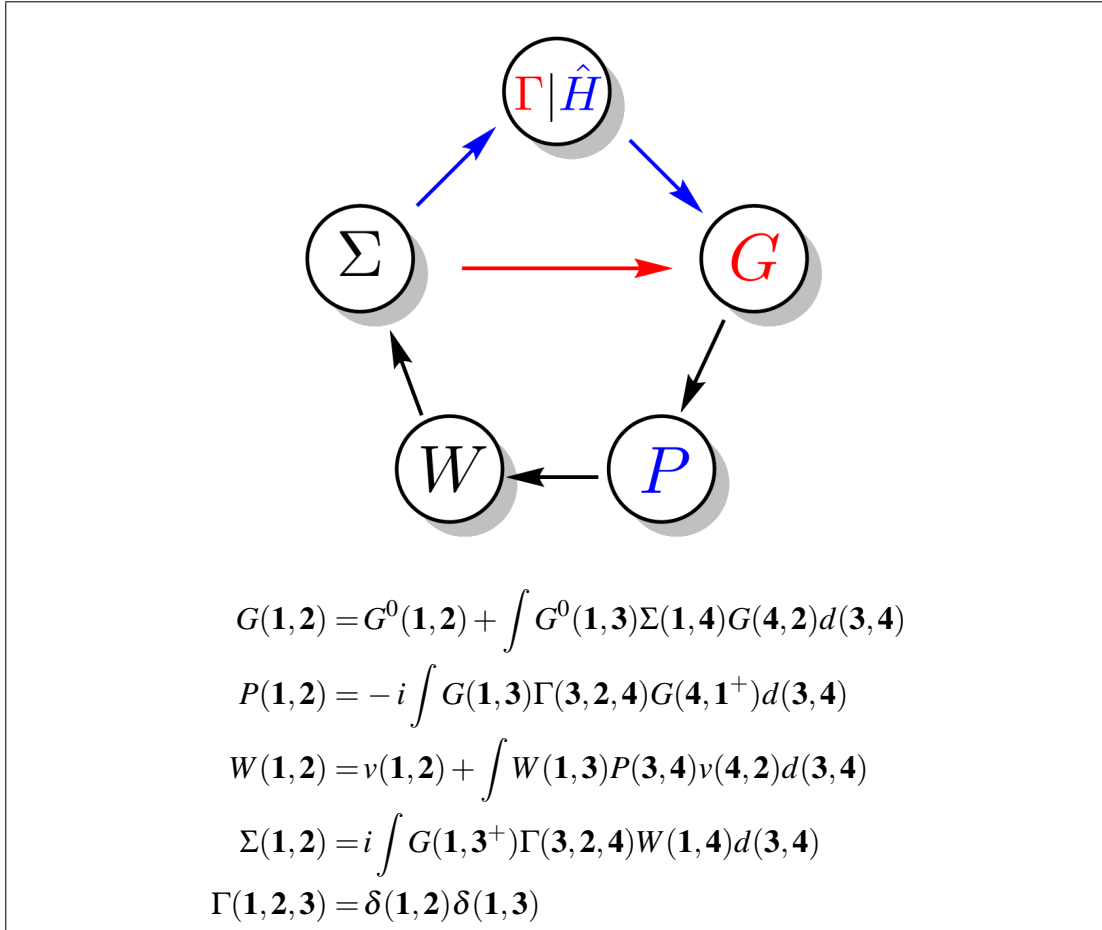


Abb. 3.1: Der iterative Zyklus bestehend aus den fünf in Kap. 2.2 definierten Hedin-Gleichungen in der GW -Näherung.

Abb. 3.1 zeigt Schema und Reihenfolge mit denen eine Lösung für die fünf gekoppelten Differentialgleichungen konstruiert wird. Die einfachste Möglichkeit einen Ausdruck zur Berechnung der Selbstenergie zu erhalten, stellt die Konstruktion einer Greenschen Funktion G direkt aus den Kohn-Sham- oder Hartree-Fock-Orbitalen dar. Aus dieser wird dann eine Polarisationsfunktion P konstruiert, welche in der GW -Näherung durch das vernachlässigen des Vertex Γ eine vereinfachte Form annimmt^[28].

$$P(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -i \int G(\mathbf{2}, \mathbf{3}) G(\mathbf{4}, \mathbf{2}^+) \delta(\mathbf{3}, \mathbf{4}) \delta(\mathbf{3}, \mathbf{1}) d(\mathbf{3}, \mathbf{4}) = -i G(\mathbf{1}, \mathbf{2}^+) G(\mathbf{2}, \mathbf{1}) \quad (3.5)$$

Gl. 3.5, wird auch als Polarisationsfunktion in der *random phase approximation* (RPA) bezeichnet. Aus P wird der abgeschirmte Austausch W und schließlich die Selbstenergie Σ erhalten. Man folgt in Abb. 3.1 also einmalig den schwarzen Pfeilen, und konstruiert zunächst die Greensche Funktion G , wodurch der abgeschirmte Austausch W (über die Polarisationsfunktion P) erhalten wird. Die nicht-iterative Lösung dieses Gleichungssystems wird im Allgemeinen auch als G_0W_0 -Näherung bezeichnet, und stellt in vielen Fällen eine ausreichend gute Näherung der resultierenden Quasiteilchenenergien dar^[74]. Bei G_0W_0 handelt es sich somit effektiv um eine störungstheoretische Korrektur der eingesetzten Referenzorbitalenergien, und als solche hängt diese von der ihr zugrunde liegenden Referenzwellenfunktion ab. Letztere bleibt in G_0W_0 unverändert, nur die zugehörigen Orbitalenergien werden durch die Quasiteilchenenergien, welche aus der Selbstenergie Σ erhalten werden, ersetzt.

Wird das in Abb. 3.1 gezeigte Schema iterativ gelöst, sind die daraus resultierenden Quasiteilchenamplituden unabhängig von der Referenzwellenfunktion. Die so erhaltenen Quasiteilchenamplituden ersetzen daher im Zuge einer selbstkonsistenten GW -Rechnung die Orbitale, wobei zwei unterschiedliche Strategien existieren um sie zu berechnen. Die erste ist die selbstkonsistente GW -Näherung, $scGW$. Dazu verfolgt man in Abb. 3.1 die schwarzen und roten Pfeile und iteriert die Greensche Funktion G solange, bis die Änderungen in G einen Grenzwert unterschreiten. Das so erhaltene G wird als selbstkonsistente Lösung der Hedin-Gleichungen in der GW -Näherung bezeichnet. Die $scGW$ -Näherung findet vor allem in der Festkörperphysik Anwendung^[20,75–78], wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter diskutiert. Die zweite Möglichkeit ist die Konstruktion eines effektiven Hamiltonoperators \hat{H}^{eff} (Gl. 3.6), wie von Schilfsgaarde, Kotani und Faleev vorgeschlagen^[18]. Diese Methode wird als Quasiteilchen-selbstkonsistentes GW (QP- $scGW$) bezeichnet. In Abb. 3.1 folgt man dazu den schwarzen und blauen Pfeilen.

$$\hat{H}^{\text{eff}} = h + \hat{V}^{\text{H}} + \Sigma = h + \hat{V}^{\text{H}} + \Sigma^{\text{C}} + \Sigma^{\text{X}} \quad (3.6)$$

Der effektive Hamiltonoperator in Gl. 3.6 besteht aus den üblichen Einelektronentermen h , dem Hartree-Potential V^{H} und der Selbstenergie Σ . Letztere kann in Austausch- und Korrelationsanteil zerlegt werden. In der GW -Näherung ist der Austauschanteil Σ^{X} identisch mit dem Hartree-Fock-Austausch, es bleibt die Berechnung des Korrelationsanteils Σ^{C} zur Konstruktion von \hat{H}^{eff} . Konvergenz ist in der QP- $scGW$ -Näherung erreicht, wenn die Änderung im effektiven Hamiltonoperator unter einen Grenzwert fällt. Durch die Ähnlichkeit von \hat{H}^{eff} mit dem Hamiltonoperator aus einer DFT-Rechnung, bei welchem in Gl. 3.6 die Terme der Selbstenergie $\Sigma^{\text{X,C}}$ durch jene des Austausch-Korrelations-Potentials $V^{\text{X,C}}$ ersetzt werden, ist eine Implementierung von QP- $scGW$ in einem quantenchemischen Programm wie TURBOMOLE vorteilhaft. Deswegen stellt QP- $scGW$ die Methode der Wahl für selbstkonsistente GW -Rechnungen in dieser Arbeit dar. Beide Varianten, $scGW$ und QP- $scGW$, sind unabhängig von der Referenzwellenfunktion, von der aus die GW -Rechnung gestartet wird. Die erhaltenen Quasiteilchenenergien

und Quasiteilchenamplituden werden in jeder Iteration erneuert und nehmen mathematisch dieselbe Form an wie Orbitalenergien und Eielektronenwellenfunktionen. Man beachte jedoch die unterschiedliche konzeptionelle Bedeutung. Während Quasiteilchenenergien für jedes besetzte Niveau ein Ionisierungspotential darstellen, gilt dies für die Orbitalenergien aus den HF- und KS-Methoden nur für das HOMO. Wird der in Abb. 3.1 gezeigte Zyklus iteriert, aber nur die Quasiteilchenenergien, jedoch nicht die Quasiteilchenamplituden, erneuert, so erhält man schließlich die Eigenwert-selbstkonsistente Näherung $evGW$ ^[79]. $evGW$ besitzt den konzeptionellen Vorteil, dass nur die Quasiteilchenenergien berechnet werden müssen. Daher kann jede G_0W_0 -Implementierung mit wenig Aufwand um $evGW$ erweitert werden, während $scGW$ und $QP-scGW$ technisch erheblich aufwändiger zu implementieren sind.

3.3 Der GW-Ansatz

Da bis jetzt immer mit den impliziten Formen von G , W und Σ gearbeitet wurde, müssen zunächst explizite Formeln, welche für die Implementierung in das Programm TURBOMOLE geeignet sind, daraus abgeleitet werden. Dazu unterwirft man erst die Greensche Funktion G einer Fouriertransformation, um von der Zeit- in eine Frequenzdarstellung zu wechseln^[28]:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{1}, \mathbf{2}^+) &= G(x, t; x', t') \xrightarrow{FT} G(x, x', \omega) \\ &= \int G(x, t, x', t') e^{i\omega(t-t')} d(t-t'). \end{aligned} \quad (3.7)$$

G ist nun eine Funktion der Koordinaten x und x' , sowie einer Frequenz ω . Man beachte, dass $x \equiv (r, \sigma)$ die Raumkoordinaten (r) sowie Spinkoordinaten (σ) enthält. Das Bilden von Differenzen aus den Zeitkoordinaten in Gl. 3.7 ist erlaubt, da G invariant gegenüber Variation in der Zeit ist. Ausgehend von der Definition der Greenschen Funktion G aus Gl. 2.16 und den Einteilchenfunktionen ϕ_p aus einer Kohn-Sham- oder Hartree-Fock-Rechnung findet man die folgende explizite Form für G ^[28,35]:

$$G(x, x', \omega) = \sum_p \frac{\phi_p(x) \phi_p^*(x')}{\omega - \varepsilon_p + i\delta \operatorname{sgn}(\varepsilon_p - \mu)}. \quad (3.8)$$

Für Gl. 3.8 ist die Definition, je nachdem ob es sich um die Greensche Funktion für wechselwirkende oder nicht wechselwirkenden Teilchen handelt, unterschiedlich. Für den Fall der Greenschen Funktion von nicht wechselwirkenden Teilchen (G^0) bezeichnet ϕ_p die KS/HF-Eigenfunktion, ε_p die Orbitalenergie der zugehörigen KS/HF-Eigenfunktion und μ das chemische Potential. Es wird angenommen, dass das chemische Potential μ energetisch zwischen HOMO und LUMO liegt und somit das Vorzeichen in Gl. 3.8 beim Übergang von den besetzten zu den virtuellen Orbitalen vertauscht wird. δ ist eine infinitesimal kleine positive Zahl, welche sich aus der infinitesimalen Verschiebung der Zeitkomponente von Raumzeitkoordinate $\mathbf{2}$

in Gl. 3.7 ergibt. Zur Greenschen Funktion für wechselwirkende Teilchen gelangt man alternativ über die Lehmann-Darstellung der fouriertransformierten Greenschen Funktion^[80,81]. ϕ_p entspricht dann der Lehmann-Amplitude und ε_p der zugehörigen Anregungsenergie. Letztere Darstellung beschreibt die Greensche Funktion korrekt als Zweiteilchenfunktion, welche eine Abhängigkeit von allen Einteilchenanregungen des Systems besitzt^[82]. Um zur expliziten Form des abgeschirmten Austausches W zu gelangen ist es durch triviale Umformungen möglich, diesen durch die inverse dielektrische Funktion ε^{-1} und den Coulombterm v zu beschreiben^[25]:

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \int \varepsilon^{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{3})v(\mathbf{3}, \mathbf{2})d(\mathbf{3}). \quad (3.9)$$

Dabei hängt ε in Gl. 3.9 von P , und daher in der GW-Näherung lediglich von G ab, da die Polarisationsfunktion P im Rahmen der RPA, wie in Gl. 3.5 gezeigt, eine stark vereinfachte Form annimmt.

$$\begin{aligned} \varepsilon^{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &= \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int W(\mathbf{1}, \mathbf{3})v(\mathbf{3}, \mathbf{2})P(\mathbf{3}, \mathbf{1})d(\mathbf{3}) \\ &= \delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - i \int v(\mathbf{1}, \mathbf{2})G(\mathbf{3}, \mathbf{2})G(\mathbf{2}, \mathbf{3})d(\mathbf{3}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Die inverse dielektrische Funktion kann hiermit durch Gl. 3.11 dargestellt werden.

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = (1 - Pv)(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (3.11)$$

Definiert man nun ein Ladungsfluktuationspotential V_m

$$V_m(x) = \int_{-\infty}^{\infty} v(x - x')\rho_m(x')dx', \quad (3.12)$$

so erhält man durch Einsetzen von Gl. 3.11 in Gl. 3.5 und 3.9 nach einer erneuten Fouriertransformation nun explizite, frequenzabhängige Formen von W und ε^{-1} ^[83]:

$$W(x, x', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^{-1}(x, x'', \omega)v(x'' - x')dx'' \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon^{-1}(x, x', \omega) &= \delta(x - x') + \int_{-\infty}^{\infty} v(x - x'')\chi(x, x'', \omega)dx'' \\ &= \delta(x - x') + \int_{-\infty}^{\infty} v(x - x'') \sum_{m \neq 0} \left[\frac{\rho_m(x)^* \rho_m(x'')}{\omega - \omega_m - i\delta} - \frac{\rho_m(x)\rho_m^*(x'')}{\omega + \omega_m + i\delta} \right] dx''. \end{aligned} \quad (3.14)$$

ε zeigt über die Antwortfunktion χ , welche in Gl. 3.14 implizit definiert wurde, mittels der Ladungsfluktuation ρ_m eine Abhängigkeit von allen angeregten Zuständen m . Die Ladungsfluktuation ρ_m ,

$$\rho_m(x) = \sum_{ai} [\phi_a^*(x)\phi_i(x)X_{ai}^m + \phi_i^*(x)\phi_a(x)Y_{ai}^m], \quad (3.15)$$

ist eine mittels der linearen Antworttheorie, mithilfe der An- und Abregungsvektoren X und Y , zugängliche Größe^[25]. Durch Einsetzen von Gl. 3.14 in Gl. 3.13 erhält man, nach Integration und der in Gl. 3.12 gegebenen Beziehung, für W den folgenden Ausdruck:

$$W(x, x', \omega) = v(x - x') + \sum_{m \neq 0} \left[\frac{V_m(x)^* V_m(x')}{\omega - \omega_m - i\delta} + \frac{V_m(x) V_m^*(x')}{\omega + \omega_m + i\delta} \right]. \quad (3.16)$$

Analog folgt aus der Fouriertransformation von Σ ein Ausdruck in Abhängigkeit von den nun bekannten Größen G und W :

$$\Sigma(x, x', \omega) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega' \delta} G(x, x', \omega + \omega') W(x, x', \omega') d\omega'. \quad (3.17)$$

Gl. 3.17 kann in den frequenzunabhängigen ungeschirmten (Hartree-Fock)-Beitrag Σ_X und den frequenzabhängigen Korrelationsbeitrag Σ_C zerlegt werden^[84]:

$$\Sigma(\omega) = \Sigma^C(\omega) + \Sigma^X. \quad (3.18)$$

Dies geschieht mittels Gl. 3.13 und Gl. 3.14, indem vom abgeschirmten Austausch W der Coulombterm v abgetrennt wird, womit die Terme Σ^C und Σ^X als

$$\Sigma^C(x, x') = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega' \delta} G(x, x', \omega + \omega') (W(x, x', \omega') - v(x - x')) d\omega' \quad (3.19a)$$

$$\Sigma^X(x, x') = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega' \delta} G(x, x', \omega + \omega') v(x - x') d\omega' \quad (3.19b)$$

erhalten werden. Die Integration über ω' in Gl. 3.19 kann mit dem Residuensatz gelöst werden^[85], man erhält auf diese Weise

$$\begin{aligned} \Sigma(x, x', \omega) &= \Sigma^X(x, x') + \Sigma^C(x, x', \omega) \\ &= V^X(x, x') + \sum_k^{\text{occ}} \sum_{m \neq 0} \frac{V_m^*(x) V_m(x') \phi_k(x) \phi_k^*(x')}{\omega - \omega_m - i\eta} \\ &\quad + \sum_c^{\text{virt}} \sum_{m \neq 0} \frac{V_m(x) V_m^*(x') \phi_c(x) \phi_c^*(x')}{\omega + \omega_m + i\eta}, \end{aligned} \quad (3.20)$$

wobei $\eta = 2\delta$ ist. Der erste Term in Gl. 3.20 entspricht dem HF-Austausch, der direkt aus Gl. 3.19b hervorgeht. Die energiabhängige Korrelationsselfstenergie Σ^C stellt daher den im Wesentlichen zu berechnenden Term einer G_0W_0 -Rechnung dar. Der erste Zähler aus Gl. 3.20 wird durch $V_m^*(x) V_m(x') \phi_k(x) \phi_k^*(x')$ beschrieben, unterschiedlich von der ursprünglichen Formulierung von Hedin ($V_m(r) V_m(r')^* \phi_l(x) \phi_l^*(x')$, Gl. 10 in Ref.^[83]). Letztere besitzt tatsächlich nur für reelle Orbitale Gültigkeit, für komplexe zweikomponentige Orbitale ist nur Gl. 3.20 korrekt.

Um die gewünschten Quasiteilchenzustände mittels der *GW*-Näherung zu berechnen fallen also im Wesentlichen drei Schritte an:

- Berechnung der Antwortfunktion χ des Systems, welche zur Berechnung von W erforderlich ist (G_0W_0 , *evGW*, *QP-scGW*).
- Auswertung von Gl. 3.20 zur Berechnung der Selbstenergie Σ (G_0W_0 , *evGW*, *QP-scGW*).
- Aufstellen und Diagonalisieren des effektiven Hamiltonoperators, um neue Quasiteilchenamplituden zu erhalten (nur *QP-scGW*).

3.4 Der spektrale GW-Ansatz

3.4.1 Berechnung der Antwortfunktion in der RI-Näherung für den spektralen GW-Ansatz

Ist die analytische Berechnung der Selbstenergie in Gl. 3.20 das Ziel, so benötigt man die explizite Antwortfunktion des Systems, identisch zur Berechnung aller Anregungsenergien ω_m und der zugehörigen Anregungsvektoren $(X^m, Y^m)^T$ des Eigenwertproblems:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix} = \omega_n \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

Daher wird diese Methode zur Berechnung der Selbstenergie Σ im Weiteren auch als spektraler Ansatz bezeichnet. Gl. 3.21 wird auch als Casida-Gleichung bezeichnet, siehe Ref. 30. Bei der linken Seite in Gl. 3.21 handelt es sich um die sogenannte Hessematrix, welche aus den Orbitalrotationsmatrizen A und B aufgebaut ist. In der RPA, welche sich durch die *GW*-Näherung in Gl. 3.5 ergibt, nehmen A und B die in Gl. 3.22 definierten Formen an.

$$A_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + (ai|jb) \quad (3.22a)$$

$$B_{ai,bj} = (ai|bj) \quad (3.22b)$$

A bildet eine hermitesche Matrix, B eine komplex symmetrische Matrix. Die vollständige Hessematrix ist deshalb wiederum hermitesch, sowie positiv definit. Die vollständige Lösung der Casida-Gleichung (Gl. 3.21) ist mit hohem Aufwand verbunden, welcher mit N^6 mit der Systemgröße skaliert, da die Matrizen A und B einen Tensorraum der Größe $(n_{occ} \times n_{virt})$ aufspannen. Die Berechnung der notwendigen Intermediate wird so effizient wie möglich durchgeführt, unter Verwendung der RI-Näherung. In der RI-Näherung wird formal ein 4-Index-Coulombintegral durch zwei 3-Index-Coulombintegrale über Entwicklung in einer Auxiliarbasis

$$(ai|bj) \approx \sum_{PQ} (ai|P)(P|Q)^{-1}(Q|bj) \quad (3.23)$$

berechnet. Die Anzahl der tatsächlich zu berechnenden Integrale wird hierdurch stark reduziert, und durch effiziente Matrix-Matrix-Multiplikationen ersetzt. Da die Matrix $(P|Q)$ in Gl. 3.23 symmetrisch positiv definit ist, wird die direkte Inversion von $(P|Q)$ vermieden. Stattdessen werden Intermediate mit den Cholesky-Faktoren von $(P|Q)$ gebildet:

$$R_{ai}^S = \sum_P (ai|P) L_P^S \quad (3.24a)$$

$$(P|Q) = \sum_S L_P^S I^{SS} (L_Q^S)^* \quad (3.24b)$$

$$(ai|jb) = \sum_S (R_{ai}^S)^* R_{bj}^S. \quad (3.24c)$$

I^{SS} stellt hierbei eine Einheitsmatrix mit der Dimension der Auxiliarbasis dar. Die Möglichkeit der schnellen und effizienten Berechnung von Coulombintegralen erlaubt dabei eine *on-the-fly*-Berechnung der Integrale im Hauptspeicher des Computers, ohne diese auf der Festplatte zwischenspeichern zu müssen.

Im generalisierten Fall von zweikomponentigen komplexen Spinoren lässt sich die Dimension von Gl. 3.21, im Gegensatz zu reellen Orbitalen^[30,31] oder Kramers-symmetrischen Systemen^[86–88], nicht durch Linearkombinationen halbieren. Gl. 3.21 kann jedoch in ein hermitesches Standardproblem umgewandelt werden, indem die positive Definitheit der RPA-Hessematrix ausgenutzt wird, welche sich über eine Cholesky-Zerlegung faktorisieren lässt:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} = LL^\dagger. \quad (3.25)$$

Das zu lösende Standardproblem wird dann in folgende Form überführt:

$$L \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} L^\dagger \begin{pmatrix} \tilde{X}_n \\ \tilde{Y}_n \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \tilde{X}_n \\ \tilde{Y}_n \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

Durch Rücktransformation der Eigenvektoren des transformierten Problems in Gl. 3.26 erhält man dann die Eigenvektoren der ursprünglich zu lösenden Gleichung 3.21:

$$\begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix} = \omega_n^{-1} L^{-1} \begin{pmatrix} \tilde{X}_n \\ \tilde{Y}_n \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Die so erhaltenen Eigenpaare sind zeitumkehrsymmetrisch und treten daher paarweise $\{\omega, -\omega\}$ auf. Auch die Struktur des ursprünglichen Problems wird bei den hier gezeigten Transformatio-

nen vollständig erhalten, was insbesondere bei numerisch instabilen Fällen von großem Vorteil ist. Die Eigenvektoren sind noch über den Zusammenhang

$$\begin{aligned} X^\dagger X - Y^\dagger Y &= +1 \quad \text{für } \omega > 0 \\ X^\dagger X - Y^\dagger Y &= -1 \quad \text{für } \omega < 0 \end{aligned} \quad (3.28)$$

zu orthonormalisieren. Grundsätzlich ist eine Normalisierung ausreichend, jedoch sind dabei entartete Eigenpaare gesondert zu behandeln, da durch eine alleinige Normierung deren Orthogonalität verloren geht. Diese müssen dann in dem Unterraum, den alle entarteten Eigenvektoren aufspannen, gesondert orthogonalisiert werden, da ansonsten Symmetrien des Systems gebrochen werden.

Berechnung der Antwortfunktion im Spezialfall reeller oder Kramers-symmetrischer Orbitale

Aufbauend auf den Arbeiten von Bauernschmitt und Ahlrichs in Ref. 31 und von Kühn und Weigend in Ref. 88 können für Kramers-symmetrische komplexe Spinoren Linearkombinationen gebildet werden, um die Dimension von Gl. 3.21 zu halbieren.

$$(A + B)_{ai,bj} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + 2(ai|bj) \quad (3.29a)$$

$$(A - B)_{ai,bj} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} \quad (3.29b)$$

Bei der Matrix $(A - B)$ handelt es sich um eine Diagonalmatrix, deren Cholesky-Faktoren äquivalent zu den Quadratwurzeln ihrer Diagonalelemente sind. Die Berechnung von $(A - B)^{1/2}$ ist daher trivial, und Gl. 3.21 kann umgeformt werden zu^[25,31]:

$$\sqrt{(A - B)}(A + B)\sqrt{(A - B)}(\widetilde{X + Y})_m = \omega_m^2(\widetilde{X + Y})_m. \quad (3.30)$$

Die Linearkombinationen der Eigenvektoren, $(X + Y)$ und $(X - Y)$, werden durch die anschließende Rücktransformation

$$(X + Y)_m = \sqrt{\frac{(A - B)}{\omega_m}}(\widetilde{X + Y})_m \quad (3.31a)$$

$$(X - Y)_m = \sqrt{\frac{\omega_m}{(A - B)}}(\widetilde{X + Y})_m \quad (3.31b)$$

erhalten. Daraus können X und Y wiederum durch entsprechende Linearkombinationen erhalten werden.

3.4.2 Berechnung der Selbstenergie

Wenn alle Eigenvektoren und Eigenwerte berechnet und korrekt orthonormalisiert wurden, identisch zur Berechnung der vollständigen Antwortfunktion, kann hieraus die Korrelations-selbstenergie Σ^C berechnet werden. Hierzu wird der zweite Term in Gl. 3.20 ausgewertet.

$$\begin{aligned} \langle \phi_p | \Sigma(\epsilon_q) | \phi_p \rangle &= \sum_i^{occ} \sum_{m \neq 0} (pi | \rho_m) (pi | \rho_m)^* D_{p,p,m}^+ \\ &+ \sum_a^{virt} \sum_{m \neq 0} (ap | \rho_m) (ap | \rho_m)^* D_{p,p,m}^- \end{aligned} \quad (3.32)$$

ρ_m stellt in Gl. 3.32 die m -te Übergangsdichte dar, welche aus den Eigenvektoren von Gl. 3.21 berechnet wird^[89]:

$$(pq | \rho_m) = \sum_{ck} [(pq | ck) X_{ck}^m + (pq | kc) Y_{ck}^m]. \quad (3.33)$$

D^\pm entspricht dabei

$$D^\pm = \frac{\epsilon_p - \epsilon_q \pm \omega_m}{(\epsilon_p - \epsilon_q \pm \omega_m)^2 + \eta^2}. \quad (3.34)$$

Man beachte die vertauschte komplexe Konjugation in Gl. 3.32 für besetzte und virtuelle Orbitale. Diese ergibt sich aus der Notwendigkeit der Erhaltung der Rotationsinvarianz für Systeme in externen Feldern (z.B. starke Magnetfelder) oder für offenschalige Systeme mit komplexen Spin-Bahn-Operator. Für Systeme mit Kramers-Symmetrie oder vollständig reeller Algebra sind die Matrixelemente $(pq | \rho_m)$ hermitesch oder symmetrisch. Prinzipiell ist die Evaluierung der Matrixelemente in Gl. 3.33 ebenso mit einem N^6 -skalierenden Aufwand verbunden wie das Berechnen der Eigenvektoren selbst. Allerdings kann die RI-Näherung genutzt werden um die Skalierung zu verbessern, wenn die Reihenfolge der gebildeten Produkte geschickt gewählt wird. Dazu werden zunächst die Eigenvektor paarweise in den Unterraum der Auxiliarbasis kontrahiert, und aus dem Intermediat γ_m^R anschließend das Matrixelement $(pq | \rho_m)$ gebildet.

$$\gamma_m^S = \sum_{ck} [R_{ck}^S X_{ck}^m + (R_{ck}^S)^* Y_{ck}^m] \quad (3.35a)$$

$$(pq | \rho_m) = \sum_S R_{pq}^S \gamma_m^S \quad (3.35b)$$

Beide Einzelschritte sind nun nur noch mit einem mit N^5 steigenden Aufwand verbunden. Da dieser Schritt vor allem bei nichtrelativistischen Berechnungen zeitbestimmend ist^[25], bringt die RI-Näherungen hier Beschleunigungen im Bereich einer Größenordnung mit sich. Noch dazu kann sämtliche benötigte Algebra als Matrix-Matrix-Multiplikation durchgeführt werden, was wegen deren hoher Effizienz auf heutigen Computern zu weiteren Vorteilen in der Rechenzeit führt^[42]. Man beachte jedoch, dass das Matrixelement $(pq | \rho_m)$ generell weder hermitesch

noch symmetrisch ist. Aus der Selbstenergie wird abschließend die Quasiteilchenenergie $\varepsilon_p^{\text{QP}}$ erhalten:

$$\varepsilon_p^{\text{QP}} = \varepsilon_p + \langle p | \Sigma_X + \Sigma_C(\varepsilon_p^{\text{QP}}) - v_{\text{XC}} | p \rangle. \quad (3.36)$$

Σ_X ist dabei der Hartree-Fock-Austausch, v_{XC} das Austausch-Korrelations-Potential der Referenzwellenfunktion. Da die Quasiteilchenenergien in Gl. 3.36 von sich selbst abhängen kann letztere iterativ oder durch Linearisierung gelöst werden^[25]. Beide Möglichkeiten sind im Programmpaket TURBOMOLE implementiert. Eine G_0W_0 -Rechnung ist hiermit abgeschlossen. In einer evGW -Rechnung beginnt danach die nächste Iteration, in welcher die Orbitalenergien (oder Quasiteilchenenergien) der letzten Iteration durch die neuen Quasiteilchenenergien ersetzt werden.

Berechnung der Selbstenergie im Spezialfall reeller oder Kramers-symmetrischer Orbitale

Im Wesentlichen verwendet man Gl. 3.32 bis Gl. 3.35, durch die Bildung von Linearkombinationen in der Berechnung der Hessematrix treten allerdings auch deren Lösungen als Linearkombination von X und Y auf, was berücksichtigt werden muss.

$$(pq | \rho_m) = \sum_{ck} (pq | ck) (X + Y)_{ck}^m \quad (3.37a)$$

$$\gamma_m^S = \sum_{ck} R_{ck}^S (X + Y)_{ck}^m \quad (3.37b)$$

$$(pq | \rho_m) = \sum_S R_{pq}^S \gamma_m^S \quad (3.37c)$$

Im Kramers-symmetrischen (reellen) Fall ist das Matrixelement $(pq | \rho_m)$ hermitesch (symmetrisch), weshalb auf die Berechnung redundanter Elemente verzichtet werden kann. Die Quasiteilchenenergien werden wiederum mit Gl. 3.36 berechnet.

3.4.3 Berechnung der neuen Quasiteilchenamplituden

Während eine G_0W_0 -Rechnung nach der Berechnung der Selbstenergie Σ abgeschlossen ist, muss für das selbstkonsistente QP-scGW-Verfahren noch der Beitrag der Selbstenergie zum effektiven Hamiltonoperator berechnet werden. Wie von Schilfgaard *et al.* beschrieben^[18] wird hierbei der hermitesche Teil der Selbstenergie benutzt, um eine neue Fockmatrix F_{pq} zu konstruieren.

$$F_{pq} = h_{pq} + J_{pq} - K_{pq} + \frac{1}{2} \langle p | \Sigma^C(\varepsilon_p) + \Sigma^C(\varepsilon_q) | q \rangle \quad (3.38)$$

Gl. 3.38 wurde, im Unterschied zu der G_0W_0 -Methode, nur für reelle, einkomponentige Orbitale implementiert^[42]. Bei h handelt es sich um eine Matrix, welche die Eielektronenterme akkumuliert. J und K beschreiben die Coulomb- sowie Austauschmatrix. Diese Terme sind identisch

zur Hartree-Fock-Theorie^[90]. Das Verfahren zur Lösung der QP-scGW-Gleichungen ist identisch mit dem von Kaplan *et al.* beschriebenen, weswegen hier auf die entsprechende Arbeit in Ref. 91 verwiesen wird.

3.4.4 Beurteilung des Rechenaufwands für den zweikomponentigen spektralen GW-Ansatz

Die zweikomponentige Variante des spektralen GW -Ansatzes für den generalisierten Fall wird für nahezu alle Systeme vom Aufwand für die Diagonalisierung in Gl. 3.26 dominiert. Hierzu muss eine komplexe, hermitesche Matrix der Größe $2 \cdot (n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}})$ verarbeitet werden. Verglichen mit Kramers-symmetrischen Systemen^[88] ergibt sich durch die doppelte Dimension der Hessematrix ein Faktor acht (2^3) als Mehraufwand. Verglichen mit dem einkomponentigen spektralen GW -Ansatz ergibt sich für offenschalige (abgeschlossenschalige) Systeme daher ein Vorfaktor von 512 (2048). Für abgeschlossenschalige Systeme kann der Vorfaktor durch Verwendung von Gl. 3.30 auf 256 gesenkt werden. Dieser massive Vorfaktor verhindert eine breite Anwendung des zweikomponentigen spektralen GW -Ansatzes auf Moleküle mit mehr als wenigen Atomen. In praktischen Anwendungen der zweikomponentigen GW -Methode, insbesondere wenn Spin-Bahn-Effekte berücksichtigt werden, steigen die genannten Vorfaktoren noch weiter. Dies wird durch die erhöhten Anforderungen an die Flexibilität des Basissatzes bedingt, welche zu einer steigenden Zahl an Basisfunktionen führt^[92]. Hierdurch wird die Zahl der virtuellen Spinoren n_{virt} in quasirelativistischen Rechnungen weiter erhöht.

3.5 Die RI-AC-GW und RI-CD-GW-Methoden: Der auxiliäre Unterraumansatz

Das N^6 -Skalierungsverhalten des spektralen GW-Ansatzes verursacht einen mit der Systemgröße schnell wachsenden Verbrauch an Ressourcen bezüglich Rechenzeit und Arbeitsspeicher. Speziell im zweikomponentigen spektralen GW-Ansatz kommt der hohe Vorfaktor von 256 oder mehr noch erschwerend hinzu, welcher Rechnungen an größeren Molekülen effektiv verhindert. Es mussten daher im Rahmen dieser Arbeit Alternativen gefunden werden, um komplexere Systeme betrachten zu können. Dazu wurden der Literatur zwei Ansätze entnommen und für die Verwendung von zweikomponentigen Spinoren erweitert. Bei dem ersten der beiden Ansätze handelt es sich um das Verfahren der analytischen Fortsetzung (*analytic continuation*, AC)^[93–95]. Dabei wird die Selbstenergie Σ für eine Reihe von imaginären Frequenzen $i\omega$ berechnet, und die so erhaltene Funktion mittels Padé-Approximanten auf die gewünschte reelle Frequenz ω fortgesetzt. Dieses Verfahren wird im Folgenden als (RI-)AC-GW bezeichnet. Das zweite Verfahren ist die Konturdeformation (*contour deformation*, CD)^[96–99]. Dabei wird die Selbstenergie Σ in zwei Teile aufgespalten, welche getrennt an der reellen Achse und der imaginären Achse ausgewertet werden. So erreicht man eine weitestmögliche Vermeidung von Polstellen bei der Berechnung von Σ . Dieses Verfahren wird im Folgenden als (RI-)CD-GW bezeichnet. Die Besonderheiten der Implementierung dieser Verfahren im Programmpaket TURBOMOLE und die Erweiterung auf zweikomponentige Referenzzustände zur Beschreibung von Spin-Bahn-Effekten wird in den nächsten Unterkapiteln diskutiert.

3.5.1 Skalierungsverhalten der Terme G und W

Die Greensche Funktion G (Gl. 3.8) und der abgeschirmte Austausch W (Gl. 3.16) müssen für eine schnelle Berechnung der Selbstenergie Σ effizient berechnet werden. Für die Greensche Funktion ist das automatisch gegeben, der Aufwand zur Berechnung aller Elemente von G für eine bestimmte Frequenz ω erfolgt in $\sim N^2$ Rechenoperationen. Für W

$$W_{pq,rs}(\omega) = \sum_{tu} \varepsilon_{pq,tu}^{-1}(\omega) v_{tu,rs} \quad (3.39)$$

ergibt sich durch die Inversion der dielektrischen Matrix mit der Dimension $(n_{occ} \times n_{virt})$ ein höherer Skalierungsfaktor von $(n_{occ}^3 \times n_{virt}^3) \approx N^6$, weswegen die Einführung einer niedriger skalierenden Variante für die Berechnung von W bzw. ε^{-1} Priorität hat.

3.5.2 Die dielektrische Funktion im auxiliären Unterraum

Um eine niedrigere Skalierung zu erreichen betrachtet man erst die dielektrische Funktion ε

$$\varepsilon_{pq,tu} = \delta_{pt} \delta_{qu} - \sum_{rs} v_{pq,rs} \chi_0(\omega)_{rs,tu}, \quad (3.40)$$

wobei $v_{pq,tu}$ ein Coulomb-Integral beschreibt. χ_0 ist die Antwortfunktion für nicht wechselwirkende Systeme bei einer gegebenen Frequenz:

$$\chi_0(\omega)_{ck,ck} = (f_k - f_c)(\varepsilon_c - \varepsilon_k + \omega + i\eta)^{-1} \quad (3.41a)$$

$$\chi_0(\omega)_{kc,kc} = (f_k - f_c)(\varepsilon_c - \varepsilon_k - \omega - i\eta)^{-1}. \quad (3.41b)$$

Da nur Systeme in denen die Besetzungszahlen f Werte von eins für besetzte und null für virtuelle Spinoren annehmen betrachtet werden, ist χ_0 nur für occ.-virt. Indexpaare (kc, ck) verschieden von null und spannt daher einen Tensorraum der Größe $(n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}} + n_{\text{virt}} \times n_{\text{occ}})$ auf. Zur Berechnung von W ist nun die Inversion der dielektrischen Funktion aus Gl. 3.40 erforderlich. Anstatt diese Inversion direkt durchzuführen, kann alternativ auch die Entwicklung in einer Potenzreihe genutzt werden:

$$\varepsilon^{-1} = 1 + v\chi_0 + v\chi_0 v\chi_0 \dots \quad (3.42)$$

Setzt man nun Gl. 3.42 in Gl. 3.39 ein, so erhält man (in Matrixschreibweise)

$$W = v + v\chi_0 v + v\chi_0 v\chi_0 v \dots \quad (3.43)$$

Der abgeschirmte Austausch wird hierbei als unendliche Reihe von Matrix-Matrix-Multiplikationen dargestellt. Führt man die RI-Näherung für das Coulomb-Integral $(pq|rs)$ als

$$(pq|rs) = \sum_{PQ} (R_{pq}^P)^* \delta_{PQ} R_{sr}^Q \quad (3.44)$$

ein, so erhält man den abgeschirmten Austausch W nach dem Einsetzen von Gl. 3.44 in Gl. 3.43 als

$$\begin{aligned} W_{pq,rs}(\omega) &= (R_{pq}^P)^* [\delta_{PQ} + \delta_{PQ} R_{tu}^Q \chi_0(\omega)_{tu,wv} (R_{wv}^P)^* \delta_{PQ} \\ &\quad + \delta_{PQ} R_{tu}^Q \chi_0(\omega)_{tu,wv} (R_{wv}^P)^* \delta_{PQ} R_{t'u'}^Q \chi_0(\omega)_{t'u',w'v'} R_{w'v'}^Q \delta_{PQ} \dots] R_{sr}^Q \\ &= \sum_{PQ} (R_{pq}^P)^* [\delta_{PQ} - \sum_{tuwv} \delta_{PQ} R_{tu}^Q \chi_0(\omega)_{tu,wv} (R_{wv}^P)^* \delta_{PQ}]^{-1} R_{sr}^Q. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Da jeder Term mit der komplex Konjugierten des 3-Index-Integrals R_{pq}^P beginnt, und mit dem 3-Index-Integral R_{sr}^Q endet, kann man diese herausheben. Nach Rücktransformation (Gl. 3.42) der unendlichen Summe in eine Inverse erhält man das Ergebnis aus Gl. 3.45. Der Term in

der eckigen Klammer in Gl. 3.45 wird auch als dielektrische Matrix im auxiliären Unterraum bezeichnet. Sie ist nahe mit der dielektrischen Funktion in einer Produktbasis verwandt, welche für Festkörperberechnungen benutzt wird^[100]. Wird nun die Antwortfunktion χ_0 aus Gl. 3.41 in Gl. 3.45 eingesetzt erhält man einen Ausdruck für die W und die dielektrische Funktion:

$$W_{pq,rs}(\omega) = (R_{pq}^P)^* \varepsilon_{PQ}^{-1}(\omega) R_{sr}^Q \quad (3.46a)$$

$$\varepsilon_{PQ}^{-1}(\omega) = [\delta_{PQ} - \Pi_{PQ}(\omega)]^{-1}. \quad (3.46b)$$

Π_{PQ} stellt hierbei die Antwortfunktion

$$\Pi_{PQ}(\omega) = - \sum_{ck} \left[\frac{R_{ck}^P (R_{ck}^Q)^*}{(\varepsilon_c - \varepsilon_k) + \omega + i\eta} + \frac{R_{kc}^P (R_{kc}^Q)^*}{(\varepsilon_c - \varepsilon_k) - \omega - i\eta} \right] \quad (3.47)$$

im auxiliären Unterraum dar. Zur Auswertung von Gl. 3.45 und Gl. 3.46 ist nun lediglich die Inversion einer Matrix der Dimension N_{aux} notwendig, entsprechend einem Aufwand von N_{aux}^3 . Die Berechnung von Π_{PQ} ist mit einem N^4 -skalierenden Aufwand verbunden, und identisch zur Berechnung der Matrix Q in den Arbeiten zur RI-dRPA-Energie von Furche^[101] und Kühn^[102]. Die RI-dRPA-Energie kann daher mit geringem zusätzlichen Aufwand als Nebenprodukt einer GW-Rechnung im auxiliären Subraumannsatz erhalten werden. Durch Ausnutzung der Kramers-Symmetrie ($\phi_{i\tilde{\sigma}} \phi_{a\tilde{\sigma}}^* = \phi_{a\tilde{\tau}} \phi_{i\tilde{\tau}}^*$ für $\tilde{\sigma} \neq \tilde{\tau}$, siehe Kapitel 2.1.1) kann Gl. 3.47 für imaginäre Frequenzen $i\omega$ bei $\eta \rightarrow 0^+$ als

$$\Pi_{PQ}(i\omega) = -2 \text{Re} \sum_{ck} \left[\frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_k) R_{ck}^P (R_{ck}^Q)^*}{(\varepsilon_c - \varepsilon_k)^2 + \omega^2} \right] \quad (3.48)$$

aufgeschrieben werden. Für reelle Frequenzen wird analog

$$\Pi_{PQ}(\omega) = -2 \text{Re} \sum_{ck} \left[\frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_k) R_{ck}^P (R_{ck}^Q)^*}{(\varepsilon_c - \varepsilon_k)^2 - \omega^2} \right] \quad (3.49)$$

erhalten. Bei Π_{PQ} in Gl. 3.48 und 3.49 handelt es sich folglich um reelle Größen, was zu erheblichen Vorteilen in ihrer effizienten Berechnung führt. Für die auxiliäre Antwortmatrix $\Pi_{PQ}(\omega)$ ergeben sich folgende Eigenschaften:

- Für $\omega = 0$ ist ε_{PQ} immer reell, symmetrisch positiv definit. Dies folgt aus der Tatsache, dass der Zähler des linken Terms ($+\omega$) in Gl. 3.47 die Konjugierte des rechten Terms ($-\omega$) darstellt.
- Für alle Frequenzen $i\omega$ ist ε_{PQ} reell, symmetrisch positiv definit wenn R_{pq}^P reell ist oder die Spinoren Kramers-Symmetrie besitzen^[102].

- Für alle Frequenzen ω ist ε_{PQ} reell und symmetrisch wenn R_{pq}^P reell ist oder die Spinoren Kramers-Symmetrie besitzen.

3.5.3 Die GW-Selbstenergie im auxiliären Unterraumansatz

Zur expliziten Berechnung der Selbstenergie Σ setzt man die erhaltenen Ausdrücke für G und W in Gl. 3.17 ein, und erhält für imaginäre Frequenzen $i\omega$:

$$\begin{aligned} \langle p | \Sigma(i\omega, \varepsilon_F) | p \rangle &= -\frac{1}{2\pi} \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i(\omega - \omega') + \varepsilon_F - \varepsilon_m} \\ &\times \left\{ \sum_{PQ} (R_{pm}^P)^* [1 - \Pi(i\omega')]_{PQ}^{-1} R_{mp}^Q \right\} d\omega'. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Das Fermi-Niveau ε_F

$$\varepsilon_{\text{HOMO}} < \varepsilon_F < \varepsilon_{\text{LUMO}} \quad (3.51)$$

wird dabei als zwischen HOMO und LUMO liegend angenommen. Die Beschränkung auf imaginäre Frequenzen $i\omega$ ist nicht zwingend erforderlich, bietet aber wesentliche Vorteile. Σ ist für imaginäre Frequenzen eine stetige, komplex differenzierbare (holomorphe) Funktion von ω , während für reelle Frequenzen ω viele Singularitäten in Gl. 3.50 auftreten. Die Integration in Gl. 3.50 ist daher für imaginäre Frequenzen wesentlich einfacher durchzuführen, im Regelfall sind 30–120 Integrationspunkte bei einer Quadratur nach dem Gauß-Legendre-Verfahren ausreichend. Für eine Integration im Realraum wie z.B. im Programmpaket BerkeleyGW implementiert^[103], müssen, trotz geschickter Trennung der Variablen, oft $10^4 - 10^5$ Integrationspunkte gewählt werden, um zufriedenstellende Ergebnisse zu erhalten.

Es ist wiederum vorteilhaft die Selbstenergie Σ , wie in Gl. 3.18 und Gl. 3.19 beschrieben, in Korrelationsanteil Σ^C und Austauschanteil Σ^X zu zerlegen. Der reine Korrelationsanteil der Selbstenergie wird dann, analog zu Gl. 3.50, als

$$\begin{aligned} \langle p | \Sigma_C(i\omega, \varepsilon_F) | p \rangle &= -\frac{1}{2\pi} \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i(\omega - \omega') + \varepsilon_F - \varepsilon_m} \\ &\times \left\{ \sum_{PQ} (R_{pm}^P)^* [1 - \Pi(i\omega')]_{PQ}^{-1} R_{mp}^Q - (R_{pm}^P)^* R_{mp}^Q \right\} d\omega' \end{aligned} \quad (3.52)$$

erhalten. Gl. 3.52 besitzt gegenüber Gl. 3.50 den Vorteil, dass der frequenzabhängige Teil des Integranden für Frequenzen $\{\omega \rightarrow \infty\}$ gegen null geht. Weiters wird die RI-Näherung für den Σ^X -Term dadurch vermieden^[95], dieser Beitrag wird stattdessen analytisch aus dem HF-Austausch berechnet. Da die dielektrische Funktion $1 - \Pi(i\omega)$ für imaginäre Frequenzen $i\omega$ positiv definit ist, kann die Auswertung von Gl. 3.52 für diese weiter beschleunigt werden. An-

statt die Matrix $1 - \Pi_{PQ}$ explizit zu invertieren, wird mit den invertierten Cholesky-Faktoren

$$[1 - \Pi(i\omega')]_{PQ}^{-1} = \sum_R L_{PR}^\varepsilon (L_{RQ}^\varepsilon)^* \quad (3.53a)$$

$$\tilde{R}_{mp}^R = \sum_Q (L_{QR}^{-1,\varepsilon})^* R_{mp}^Q \quad (3.53b)$$

gearbeitet. Die entsprechenden Terme aus Gl. 3.50 bzw. 3.52 werden folglich als

$$\sum_{PQ} (R_{pm}^P)^* [1 - \Pi(i\omega')]_{PQ}^{-1} R_{mp}^Q = \sum_R (\tilde{R}_{pm}^R)^* \tilde{R}_{mp}^R \quad (3.54)$$

berechnet. Dieser Schritt entspricht der Bildung eines Skalarproduktes von einem Vektor mit seiner komplex Konjugierten, und lässt sich auf modernen Prozessoren auch für große Mengen an Daten sehr schnell berechnen.

3.5.4 Auswertung der Selbstenergie an reellen Frequenzen mittels Padé-Approximanten: RI-AC-GW

Wie oben besprochen wird der Korrelationsteil der Selbstenergie Σ^C für imaginäre Frequenzen $i\omega$ berechnet, da dies gewisse Vorteile, wie das Fehlen von Singularitäten, hat. Nichtsdestotrotz wird die Selbstenergie Σ^C für reelle Frequenzen ω , entsprechend der Quasiteilchenenergie des Orbitals für welches sie berechnet wird, benötigt. Auf der imaginären Achse bildet die Selbstenergie eine holomorphe Funktion, wodurch das Theorem für analytische Fortsetzung, wie von Serene und Williams gezeigt^[104], verwendet werden kann. Aus der Kenntnis der Funktion auf der imaginären Achse wird durch Padé-Approximanten der Wert der Funktion auf der reellen Achse bestimmt. Dazu wird die Selbstenergie $\Sigma(i\omega)$ an mehreren (in dieser Arbeit: 128) imaginären Frequenzen berechnet, und ein Fit der Padé-Approximanten an diesen Frequenzen durchgeführt^[104]. Aus den erhaltenen Padé-Approximanten wird die Selbstenergie dann an der benötigten (reellen) Frequenz $\Sigma_C(\omega, \varepsilon_F)$ ausgewertet.

$$\langle p | \Sigma_C(i\omega, \varepsilon_F) | p \rangle \xrightarrow{\text{Padé, imag. Achse}} \langle p | \Sigma_C(\omega, \varepsilon_F) | p \rangle \quad (3.55)$$

Um die Abhängigkeit der Selbstenergie vom gewählten Fermi-Niveau zu entfernen, wird $\Sigma_C(\omega, \varepsilon_F)$ für eine Serie von Fermi-Niveaus, welche sich zwischen HOMO und LUMO befinden, berechnet. Da Gl. 3.54 hierzu nicht erneut ausgewertet muss nimmt dies kaum Rechenzeit in Anspruch. Anschließend werden wiederum Padé-Approximanten an die reellen Fermi-Niveaus gefittet, und die Selbstenergie für das Orbital am Punkt $\Sigma_C(\omega, \omega)$ ausgewertet.

$$\langle p | \Sigma_C(\omega, \varepsilon_F) | p \rangle \xrightarrow{\text{Padé, reelle Achse}} \langle p | \Sigma_C(\omega, \omega) | p \rangle \quad (3.56)$$

Durch dieses Verfahren wird der Fehler der RI-AC-GW-Methode auf weniger als 1 meV gesenkt.

3.5.5 Auswertung der Selbstenergie an reellen Frequenzen mittels Konturdeformation: RI-CD-GW

Eine Alternative zur analytischen Fortsetzung bietet die Methode der Konturdeformation. Dabei wird die Selbstenergie direkt an den entsprechenden reellen Frequenzen ω , welche sich üblicherweise an den Orbital-/Quasiteilchenenergien befinden, berechnet. Golze *et al.* wiesen darauf hin, dass die analytische Fortsetzung für Rumpforbitale deutliche Abweichungen von der spektralen GW-Lösung zeigt^[99]. Die Konturdeformationsmethode für GW^[96,105,106] liefert in diesen Fällen deutlich bessere Ergebnisse. Wie in der Literatur beschrieben^[96,98,99,105,106] kann die Selbstenergie Σ^C direkt als Konturintegral an der reellen Frequenz ω erhalten werden:

$$\begin{aligned}\Sigma^C(x, x', \omega) &= \frac{i}{2\pi} \oint W^C(x, x', \omega') G(x, x', \omega + \omega') d\omega' \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W^C(x, x', i\omega') G(x, x', \omega + i\omega') d\omega', \\ &= R^C(\omega) + I^C(\omega)\end{aligned}\quad (3.57)$$

wobei Σ^C in Integrale an der reellen Achse ($R^C(\omega)$) sowie der imaginären Achse ($I^C(\omega)$) aufgeteilt wird. Der Korrelationsanteil des abgeschirmten Austauschs

$$W^C(x, x', \omega') = W(x, x', \omega) - v(x, x'), \quad (3.58)$$

wird analog zu Gl. 3.19 durch Subtraktion des Coulombterms erhalten. Folgt man nun Überlegungen analog zu denen von Golze *et al.*^[99], so kann der entsprechende Anteil des Konturintegrals an der reellen Achse über den Residuensatz als

$$R_p^C(\omega) = \sum_m f_m W_{pm}^C(|\epsilon_m - \omega| + i\eta) \quad (3.59)$$

erhalten werden. f_m ist der Beitrag des m -ten Residuums,

$$f_m = \begin{cases} +1 & \text{für } \epsilon_F < \epsilon_m < \epsilon_p^{\text{QP}} \\ +\frac{1}{2} & \text{für } \epsilon_F < \epsilon_m = \epsilon_p^{\text{QP}} \\ -\frac{1}{2} & \text{für } \epsilon_m = \epsilon_p^{\text{QP}} < \epsilon_F \\ -1 & \text{für } \epsilon_p^{\text{QP}} < \epsilon_m < \epsilon_F \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.60)$$

welcher nur dann von null verschieden ist, wenn die Energie des Orbitals m zwischen der Frequenz ω und der Fermi-Energie ε_F liegt. Das Integral entlang der imaginären Achse wird als

$$I_p^C(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\omega - i\omega' - \varepsilon_m + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon_m - \mu)} \times \left\{ \sum_{PQ} (R_{pm}^P)^* [1 - \Pi(i\omega')]_{PQ}^{-1} R_{mp}^Q - (R_{pm}^P)^* R_{mp}^Q \right\} d\omega' \quad (3.61)$$

erhalten, vgl. Gl. 3.50. Gl. 3.61 wird unter Berücksichtigung der Fälle 3.60 gelöst. Der Spezialfall $\omega = \varepsilon_m$ wurde in der Literatur bisher nicht behandelt und besitzt im Falle von evGW besondere Bedeutung, da er dort in jeder Iteration auftritt. Durch die Ausnutzung der rein reellen Form der Antwortmatrix Π_{PQ} in Gl. 3.48 und Gl. 3.49 ist die Implementierung der hier vorgestellten Varianten für generalisierte komplexe Spinore nur für Kramers-symmetrische Systeme gültig. Im Falle reeller Orbitale ergeben sich keine weiteren Einschränkungen, geschlossen- wie auch offenschalige Systeme können behandelt werden.

3.5.6 Technische Details und Skalierungsverhalten der RI-AC- G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Implementierung

Gl. 3.52 (RI-AC-GW), Gl. 3.59 sowie Gl. 3.61 (RI-CD-GW) wurden in das Programmpaket TURBOMOLE implementiert. Um das Integral in Gl. 3.52 oder Gl. 3.61 auszuwerten, werden die Stützpunkte ω' als Punkte auf einem Gauß-Legendre-Gitter gewählt, und die Funktion wird numerisch integriert. In RI-AC-GW wird dieses Prozedere für alle imaginären Frequenzen $i\omega$ wiederholt, welche ebenfalls auf einem Gauß-Legendre-Gitter verteilt sind. Letzteres wird identisch zum Gitter für die imaginären Frequenzen $i\omega'$ gewählt. Diese Option bildet den Standard in TURBOMOLE, und wird als *dual-grid*-Ansatz bezeichnet. In RI-CD-GW wird die Integration über imaginäre Frequenzen für alle zu berechnenden Orbitale ε_p ausgeführt, anschließend erfolgt die Auswertung der reellen Residuen mittels Gl. 3.59. Die Anzahl der zu berechnenden Residuen hängt dabei von der Quasiteilchenenergie ab. Für alle Orbitale, welche eine Energie zwischen der Quasiteilchenenergie und dem Fermi-Niveau besitzen, muss ein Residuum berechnet werden (siehe Gl. 3.60). Für das HOMO/LUMO ist das zumeist ein Residuum. Für das Orbital tiefster Energie entspricht die Zahl der Residuen der Zahl von nicht redundanten, besetzten Spinoren des Systems. Für Kramers-symmetrische Systeme müssen hierzu also $\frac{1}{2}N_{el}$ Residuen berechnet werden. Der numerische Parameter $i\eta$ wird in beiden auxiliären Subraumvarianten strikt gegen null geführt. Der Programmablauf einer RI-AC-GW Rechnung ist im Folgenden kurz beschrieben.

Berechnung des Integrals über die imaginäre Achse:

1. Input und Spezifizierung der Orbitale p , für welche die GW -Quasiteilchenenergien berechnet werden sollen.
2. Berechnung der 3-Index-Integrale R_{ck}^P und R_{pm}^P . Der Index c läuft dabei über alle virtuellen, k über alle besetzten Orbitale.
3. Schleife über alle Gitterpunkte ω' :
 - a) Berechnung der Antwortmatrix im auxiliären Unterraum Π_{PQ} .
 - b) Berechnung der inversen Dielektrizitätsmatrix ϵ_{PQ}^{-1} .
 - c) Cholesky-Faktorisierung von ϵ_{PQ}^{-1} .
 - d) Transformation der Integrale R_{pm}^Q mit den inversen Cholesky-Faktoren.
 - e) Schleife über alle imaginären Frequenzen ω' :
 - i. Auswertung des Funktionswerts Gl. 3.52 am Punkt $(\omega - \omega')$ und Multiplikation mit dem Gewicht des zugehörigen Gauß-Legendre-Stützpunkts ω' .
 - f) Ende der Schleife über alle imaginären Frequenzen ω' .
4. Ende der Schleife über alle Gitterpunkte ω' .
5. Nur RI-AC- GW : Fit der Padé-Approximanten und Auswertung der Selbstenergie Σ auf der reellen Achse.

Diese Schritte werden ebenfalls im Zuge einer RI-CD- GW Rechnung durchgeführt. Im Anschluss daran müssen hier jedoch noch die reellen Residuen $R(\omega)$ berechnet werden.

Berechnung des Integrals über die reelle Achse:

1. Schleife über alle zu berechnenden Residuen $R(\omega)$:
 - a) Schleife über alle Spinoren p mit $\omega < \epsilon_p < \epsilon_F$:
 - i. Berechnung der Antwortmatrix im auxiliären Unterraum Π_{PQ} .
 - ii. Berechnung der inversen Dielektrizitätsmatrix ϵ_{PQ}^{-1} .
 - iii. Berechnung von W_{pm}^C und Addition zu $R(\omega)$.
 - b) Ende der Schleife über alle Gitterpunkte ω' .
2. Ende der Schleife über alle zu berechnenden Residuen $R(\omega)$.

Zeitbestimmend ist hierbei die Berechnung der Antwortmatrix im auxiliären Unterraum Π_{PQ} , welche mit $n_{\text{grid}} \cdot (n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}} \times n_{\text{aux}}^2) \approx N^4$ skaliert. In einer RI-AC- G_0W_0 wird Π_{PQ} einmal pro Integrationspunkt berechnet. Eine RI-AC- G_0W_0 -Rechnung ist daher in etwa so kostenintensiv wie eine RI-dRPA-Rechnung^[101], welche den gleichen zeitbestimmenden Schritt besitzt.

Die benötigte Rechenzeit für eine RI-CD-GW Rechnung hängt vom Orbital ab, dessen Quasiteilchenenergie berechnet werden soll. Für HOMO und LUMO sind die Kosten äquivalent zu denen von RI-AC-GW, da für diese die Berechnung des Integrals $I(\omega)$ entlang der imaginären Achse in Gl. 3.61 zeitbestimmend ist. Für ein Rumpforbital kann jedoch der Term für $R(\omega)$ in Gl. 3.59 zeitbestimmend werden, welcher mit $n_{\text{occ}} \cdot (n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}} \times n_{\text{aux}}^2) \approx N^5$ skaliert, da die entsprechende Anzahl an Residuen berechnet werden muss. Vergleicht man den Mehraufwand für eine zweikomponentige GW-Rechnung mit dem einer einkomponentigen GW-Rechnung für den auxiliären Unterraumansatz, so ist der erhaltene Vorfaktor weniger gravierend als noch im Falle des spektralen GW-Ansatzes. Die Zahl der zweikomponentigen besetzten und virtuellen Spinoren verdoppelt sich im Vergleich zu den einkomponentigen Orbitalen, wodurch ein Vorfaktor von vier erhalten wird. Des Weiteren sind Spinoren im Unterschied zu Orbitalen komplex, wodurch ein weiterer Faktor vier für alle möglichen Kombinationen aus Real- und Imaginärteil hinzukommt. Im hier genutzten Kramers-symmetrischen Fall trägt nur der resultierende Realteil bei, wodurch dieser Faktor auf zwei reduziert wird. Insgesamt ergibt sich daher für den zweikomponentigen auxiliären Unterraumansatz ein Vorfaktor von acht. Die beiden auxiliären Unterraumansätze erlauben daher relativistische Rechnungen an Systemen mit hunderten Atomen. Um die Skalierung zu validieren wurden die Rechenzeiten von den Cadmiumclustern Cd₄ bis Cd₁₆ gemessen. Die Strukturen wurden dabei direkt den Arbeiten von Kohaut und Springborg entnommen^[107], haben aber keinen direkten Einfluss auf die Rechenzeit. Es wurde eine PBE/def2-TZVP-Referenz^[27,108,109] gewählt, jedes zusätzliche Cadmiumatom steuert 40 Basisfunktionen, 143 Auxiliarbasisfunktionen sowie 20 aktive Elektronen bei. Die verbleibenden 28 Elektronen pro Cadmiumatom werden durch ein Rumpfpotential vom Typ ECP-28MDF^[110] modelliert, und beeinflussen die Rechenzeit daher nicht.

Abb. 3.2 zeigt die Entwicklung der Rechenzeit aufgetragen gegen die vierte Potenz der Anzahl der Cadmiumatome. Die aus einem Fit der Datenpunkte erhaltenen Geraden zeigen für die einkomponentige als auch die zweikomponentige Version die postulierte N^4 -Skalierung nahezu ideal.

3.5.7 Validierung der RI-AC- G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Methoden für den GW27-Testsatz

Zur Validierung der Implementierung der RI-AC- G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Varianten wurde der GW27-Testsatz von van Setten, Evers und Weigend^[25] verwendet. Da sich RI-AC- G_0W_0 und G_0W_0 nur in der Korrelationselbstenergie Σ_C unterscheiden, während Austauschbeitrag Σ_X sowie XC-Beitrag v_{XC} identisch sind, ist eine Betrachtung von ersterem alleine sinnvoll. Tab. A.2 im Anhang listet die berechneten Werte für Σ_C HOMO und LUMO der 27 Testmoleküle, welche mittels Linearisierung berechnet wurden, auf. Der RI-AC- G_0W_0 -Ansatz ist in der Lage alle berechneten Werte für Σ_C auf ca. 1 meV zu reproduzieren, wobei die größte Abweichung von

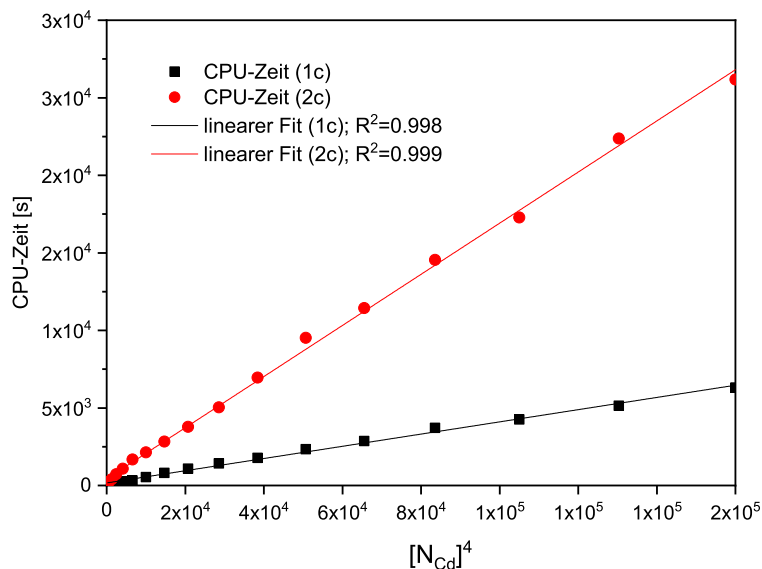


Abb. 3.2: Skalierungsverhalten der RI-AC- G_0W_0 @PBE/def2-TZVP-Methode für Cd-Cluster mit 4 bis 16 Atomen. Vier Prozessoren vom Typ Intel Xeon E5-2687W wurden für alle Berechnungen verwendet.

1.6 meV für das LUMO des Caesiumdimers gefunden wird, welches eine sehr kleine HOMO-LUMO-Lücke besitzt. Die Terme in Gl. 3.59 und Gl. 3.61 für RI-CD- G_0W_0 besitzen offensichtlich Singularitäten an der Position der Orbitalenergien. Diese heben sich theoretisch gegenseitig auf, die finite numerische Präzision eines Rechners verursacht hierbei jedoch erhöhte Fehler. Daher sollte die Quasiteilchengleichung (Gl. 3.36) für RI-CD- G_0W_0 iterativ gelöst werden. Vergleicht man die iterativen Lösungen, so werden für 24 der 27 Testmoleküle aus dem GW27-Testsatz Fehler kleiner als 1 meV gefunden. Für LiH, Au₂ und Au₄ findet man hingegen größere Abweichungen. Bei LiH sind diese auf das Vorhandensein einer Singularität nahe der Lösung der Quasiteilchengleichung des HOMO zurückzuführen. Für das LUMO von LiH ist die Übereinstimmung beider Methoden jedoch sehr gut. Für Au₂ und Au₄ gelangt die iterative Lösung jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen, verursacht durch das Vorhandensein mehrerer Lösungen für die jeweilige Quasiteilchengleichung. In Abb. 3.3 ist die Selbstenergie des HOMOs des Gold-Dimers (Au₂) als Funktion der Frequenz ω aufgetragen, wobei jeder Schnittpunkt der Funktion $\omega - \varepsilon - \Sigma^X + V^{XC}$ mit der Selbstenergie eine Lösung der Quasiteilchengleichung darstellt. Die vertikale blaue Linie in Abb. 3.3 entspricht der mittels RI-CD- G_0W_0 gefundenen Lösung, welche sich korrekt am Punkt einer der möglichen Lösungen befindet. Eine iterative Lösung der Quasiteilchenenergien im spektralen G_0W_0 -Ansatz ist hingegen erfolglos, erst die graphische Lösung führt hier zu den korrekten Ergebnissen.

Vergleicht man den Fehler aus dem Unterraumansatz mit dem Fehler der Methode, welcher von Krause, Harding und Klopper mittels CCSD(T)/def2-TZVPP-Referenzrechnungen auf durch-

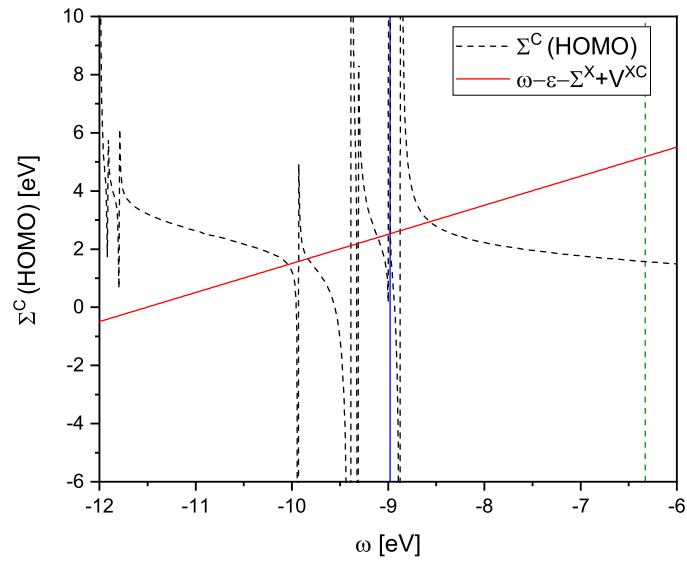


Abb. 3.3: Schwarze Linie: Selbstenergie Σ_C des HOMO's von Au_2 als Funktion der Frequenz ω . Rote Linie: $(\omega - \varepsilon - \Sigma^X + V^{XC})$, Schnittpunkte dieser Funktion mit der Selbstenergie stellen graphische Lösungen der Quasiteilchenenergie dar. Blaue Linie: Mit RI-CD- G_0W_0 erhaltene Quasiteilchenenergie bei -8.980 eV. Grüne Linie: PBE-Orbitalenergie bei -6.328 eV.

schnittlich 250 meV^[111] bestimmt wurde, so kann man die Fehler der RI-AC- G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Methoden für Valenzorbitale vernachlässigen.

4 Die zweikomponentige GW-BSE-Methode

4.1 Die GW-BSE-Methode: Eine Übersicht

Die Bethe-Salpeter-Gleichung (*Bethe-Salpeter equation*, BSE) wird in Kombination mit den Quasiteilchenenergien aus der *GW*-Methode als Alternative zur zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) oder zur zeitabhängigen Hartree-Fock-Theorie (TD-HF) genutzt, um Anregungsenergien in einem System zu beschreiben. Die *GW*-BSE genannte Methode basiert dabei, ebenso wie die *GW*-Methode, auf Greenschen Funktionen. Während die TD-DFT-Theorie Schwächen bei der Beschreibung von Charge-Transfer-Übergängen aufweist^[112], besitzt die *GW*-BSE-Methode ein asymptotisch korrektes Verhalten. Der Beitrag des abgeschirmten Austauschs fällt korrekt mit $1/r$ ab, wobei r die relative Entfernung zwischen den Teilchen ist. Charge-Transfer-Übergänge werden in der *GW*-BSE-Methode daher formal richtig beschrieben. Nichtsdestotrotz ist die TD-DFT-Theorie ein etabliertes Werkzeug in der Quantenchemie. Durch die Ähnlichkeit des bei beiden Methoden auftretenden Eigenwertproblems soll daher auch die zweikomponentige TD-DFT-Implementierung für Hybridfunktionale in diesem Kapitel besprochen werden. Letztere wurde im Zuge dieser Arbeit, zusammen mit der zweikomponentigen *GW*-BSE-Methode, in das Programmpaket TURBOMOLE implementiert.

Wie bereits in Kap. 3 wird bei der Formulierung und Implementierung der BSE auf einen möglichst allgemeinen Formalismus Wert gelegt. Dadurch wird eine Behandlung von generalisierten zweikomponentigen (komplexwertigen) Referenzen möglich. Dies erlaubt die Behandlung relativistischer Effekte (insbesondere der Spin-Bahn-Kopplung), aber auch jene von Systemen in starken externen Feldern, wie z.B. permanenten Magnetfeldern.

4.1.1 Die Bethe-Salpeter-Gleichung in der Quantenchemie

Die in den Grundlagen bereits vorgestellte BSE (siehe Kap. 2.2) ist ein 4-Index-Objekt, welches nur mit hohem Rechenaufwand zugänglich ist. Ausgehend von der *GW*-Näherung für die Selbstenergie erhält man durch Einsetzen in Gl. 2.23

$$\Xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \mathbf{4}) = \frac{\partial \Sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\partial G(\mathbf{3}, \mathbf{4})} \stackrel{GW}{=} \frac{\partial G(\mathbf{1}, \mathbf{2})W(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\partial G(\mathbf{3}, \mathbf{4})} \quad (4.1)$$

den Ausdruck für den Bethe-Salpeter-Kernel Ξ . Vernachlässigt man nun die Ableitung des abgeschirmten Austauschs W nach der Greenschen Funktion G ^[35], $iG(\partial W/\partial G) = 0$, so erhält man für den BSE-Kernel die Näherung $\partial \Sigma/\partial G = iW$ ^[35] und folglich:

$$\Xi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \mathbf{4}) = v(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \mathbf{4}) - W(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \mathbf{4}). \quad (4.2)$$

Die oben getroffene Näherung entspricht dabei der Vernachlässigung der Änderungen in der Abschirmung für den angeregten Zustand. Nimmt man einen nicht frequenzabhängigen BSE-Kernel an, so können mittels einer Fouriertransformation die expliziten Matrixelemente der Bethe-Salpeter-Gleichung erhalten werden^[35,113–117]. Der in der statischen Näherung erhaltene abgeschirmte Austausch W

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \mathbf{4}) = W(x_1, x_2, x_3, x_4) \delta(t_1, t_3) \delta(t_2, t_4) \delta(t_1, t_2), \quad (4.3)$$

ist nun äquivalent zum abgeschirmten Austausch W aus Gl. 3.39 und Gl. 3.45 bei einer Frequenz von $\omega = 0$, und stellt daher einen Spezialfall dar. Wie in Kap. 3.5.2 ersichtlich, ist $W_{pq,rs}(\omega = 0)$ in jedem Fall hermitesch, was insbesondere für generalisierte Spinoren ohne weitere Symmetrie von Vorteil ist.

4.1.2 Die generalisierte zweikomponentige GW-BSE-Methode

Während für molekulare Systeme zweikomponentigen Spinoren innerhalb der TD-DFT- und TD-HF-Theorie gut etabliert sind^[86,87,118–122], wurden diese für die GW-BSE-Methode bisher noch nicht erforscht. Bei zweikomponentigen GW-BSE-Rechnungen ergeben sich zwei grundlegende Probleme, welche gelöst werden mussten um eine Methode zu erhalten, welche auch abseits von kleinen Testsystemen zuverlässig funktioniert:

1. Zur Berechnung der Anregungsenergien mittels der GW-BSE-Methode müssen die kleinsten, positiven Eigenwerte eines verallgemeinerten hermiteschen Eigenwertproblems mit derselben Struktur wie in Gl. 4.4 gefunden werden. Eine Transformation zu einem äquivalenten Problem halbiertes Dimension, wie für reelle Orbitale^[123], ist mit komplexen Spinoren im generalisierten Fall nicht möglich. Daher musste ein Algorithmus entwickelt werden, welcher effizient die niedrigsten positiven Eigenwerte des Problems findet. Letztere stellen interne Eigenwerte dar (es existieren sowohl größere als auch kleinere Eigenwerte), welche wesentlich schwieriger zu extrahieren sind als externe Eigenwerte am Rand des Eigenwertspektrums. Ein geeigneter Algorithmus, basierend auf dem Jacobi-Davidson-Algorithmus^[124], wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Siehe hierzu Kap. 4.1.3 und 4.2.
2. Sowohl die TD-DFT-Theorie als auch die GW-BSE-Methode zeigen große Schwächen bei der Beschreibung von Triplet-Zuständen^[40–42,125]. Diese sind im Vergleich zum Ex-

periment oder CC3-Anregungsrechnungen oft zu niedrigerer Energie verschoben. Da bei zweikomponentigen Anregungsrechnungen immer alle Triplett-Komponenten enthalten sind, und diese nicht mehr separat betrachtet werden können, ergeben sich hierdurch Probleme. Ebenso sind in zweikomponentigen Berechnungen gerade die Triplett-Anregungen interessant, da diese durch Spin-Bahn-Effekte ein von null verschiedenes Übergangsdipolmoment besitzen können. Durch das Spinverbot sind diese Übergänge in nicht/skalar-relativistischen Anregungsrechnungen nicht zu beobachten. Zur Lösung dieses Problems wird die korrelationsaugmentierte Bethe-Salpeter-Gleichung (*correlation augmented BSE*, cBSE) vorgeschlagen, mit welcher sich große Fortschritte bei der Betrachtung auch elektronisch komplexer System ergeben. Für eine ausführliche Diskussion hierzu wird auf Kap. 4.4 verwiesen.

4.1.3 Analyse des verallgemeinerten hermiteschen Eigenwertproblems

Zur Berechnung der quasirelativistischen Anregungsenergien mittels der GW-BSE- oder TD-DFT-Methode müssen die niedrigsten positiven Eigenwerte des folgenden verallgemeinerten hermiteschen Eigenwertproblems gefunden werden:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix} = \omega_n \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Für die GW-BSE-Methode werden die Matrixelemente der Orbitalrotationsmatrizen A und B wie folgt erhalten:

$$A_{ai,bj}^{\text{BSE}} = (\epsilon_a^{\text{QP}} - \epsilon_i^{\text{QP}}) \delta_{ij} \delta_{ab} + v_{ai,jb} - W_{ab,ij}^{\text{QP}}(\omega = 0) \quad (4.5a)$$

$$B_{ai,bj}^{\text{BSE}} = v_{ai,bj} - W_{aj,ib}^{\text{QP}}(\omega = 0), \quad (4.5b)$$

wobei W dem abgeschirmten Austausch aus Gl. 3.45 bei der Frequenz $\omega = 0$ entspricht. Die Beschränkung auf eine Frequenz von $\omega = 0$ wird dabei als *static screened exchange*, statisch abgeschirmter Austausch, bezeichnet^[113]. Dies ist in etwa gleichzusetzen mit der, in der TD-DFT-Theorie verwendeten, adiabatischen Näherung, welche den XC-Kernel als frequenzunabhängig annimmt^[31,126,127]. Für TD-DFT mit Hybridfunktionalen ergeben sich folgende Matrixelemente:

$$A_{ai,bj}^{\text{hTDDFT}} = (\epsilon_{iila}^{\text{KS}} - \epsilon_i^{\text{KS}}) \delta_{ij} \delta_{ab} + v_{ai,bj} + f_{ai,bj}^{\text{C}} + (1 - c^{\text{HF}}) f_{ai,bj}^{\text{X}} - c^{\text{HF}} K_{ab,ij} \quad (4.6a)$$

$$B_{ai,bj}^{\text{hTDDFT}} = v_{ai,jb} + f_{ai,jb}^{\text{C}} + (1 - c^{\text{HF}}) f_{ai,jb}^{\text{X}} - c^{\text{HF}} K_{aj,ib}, \quad (4.6b)$$

wobei $f^{X,C}$ den Austausch- (X) bzw. Korrelations-Kernel (C) beschreibt, K den Hartree-Fock-Austausch. c^{HF} ist der Anteil an Hartree-Fock-Austausch im Funktional. TD-HF bildet den Extremfall mit $c^{\text{HF}} = 1$ und $f^{\text{C}} = 0$. Da die linke Seite in Gl. 4.4 für den Grundzustand hermitesch positiv definit ist, könnte auch hier alternativ das transformierte hermitesche Standard eigenwertproblem aus Gl. 3.26 gelöst werden. Allerdings ist die hierzu notwendige Cholesky-Faktorisierung nur für Systeme mit wenigen Atomen sinnvoll, da der Rechenaufwand mit $(n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}})^3 \approx N^6$ skaliert. Eine Transformation zum hermiteschen Standard eigenwertproblem wird damit effektiv verhindert, sofern man eine Behandlung von realen Systemen in Erwägung zieht. Eine Transformation mit der Inversen der rechten Seite führt hingegen direkt zu einem nicht-hermiteschen Standard eigenwertproblem:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ -B^* & -A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix} = \omega_n \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Des Weiteren zerstört letztere Umformung nicht nur die Hermitezität, sondern auch die intrinsische Zeitumkehrsymmetrie von Gl. 4.4. Dies hat schwerwiegende numerische Konsequenzen für die Lösung von Gl. 4.7. Die darauf basierenden Algorithmen divergieren oft schon für kleine Systeme, da interne Eigenwerte schwer zu lokalisieren sind. Außerdem werden, durch numerischen Ungenauigkeiten, artifizielle Zustände sehr kleiner Energie erzeugt, da die Orthogonalität der Eigenvektoren für nichthermitesche Matrizen nicht mehr gegeben ist. Gefundene Lösungen sind nichtsdestotrotz korrekt. Ein neuer Algorithmus der Gl. 4.4 direkt löst ist daher einem Algorithmus, welcher von Gl. 4.7 ausgeht jedenfalls vorzuziehen. Wegen der besprochenen Kosten einer Transformation in ein hermitesches Standard eigenwertproblem muss Gl. 4.4 dennoch als verallgemeinertes, nicht-hermitesches Eigenwertproblem gelöst werden, wobei die Struktur des Problems jedoch, im Gegensatz zu Gl. 4.7, erhalten bleibt. Obwohl auf einen verallgemeinerten, nicht-hermiteschen Algorithmus zurückgegriffen wird sind alle erhaltenen Eigenwerte reell, solange die Hessematrix positiv definit ist. Dies folgt aus der Äquivalenz des verallgemeinerten hermiteschen Eigenwertproblems in Gl. 4.4 mit dem hermiteschen Standard eigenwertproblem aus Gl. 3.26.

4.2 Algorithmus zur Berechnung einiger Eigenwerte eines verallgemeinerten Eigenwertproblems mit Zeitumkehrsymmetrie

Sollen die niedrigsten Eigenwerte von Gl. 4.4 effizient bestimmt werden, so ist es vorteilhaft, wie ursprünglich von Davidson für symmetrische (reelle) Matrizen vorgeschlagen^[128], Matrix-Vektor-Produkte der Hessematrix mit Testvektoren zu bilden. Mithilfe des von den Matrix-Vektor-Produkten und Testvektoren aufgespannten Unterraums wird die Konvergenz des Testvektors zum eigentlichen Eigenvektor geprüft. Ist der Testvektor nicht zum Eigenvektor kon-

vergiert, so wird ein Korrekturvektor konstruiert, und von diesem erneut das Matrix-Vektor-Produkt berechnet. Dies wird bis zur Konvergenz der Test- und Korrekturvektoren zum eigentlichen Eigenvektor wiederholt. Das Verfahren wurde von Sleijpen und van der Vorst verbessert^[124], welche die orthogonale Jacobi-Korrektur einführen. Im Gegensatz zum ursprünglichen Davidson-Algorithmus wird diese Methode optimal wenn die Korrektur zum Testvektor exakt berechnet wird, während der Davidson-Algorithmus dann divergiert^[124]. Auch benötigt der Davidson-Algorithmus diagonaldominante Matrizen, die Jacobi-Davidson-Variante hingegen ist nicht darauf angewiesen.

Bereits Olsen *et al.*^[129] schlugen 1988 ein Verfahren vor, welches Gl. 4.4 direkt lösen sollte. Dieses war für reelle Orbitale bestimmt, und benötigt pro zu bestimmender Anregung zwei Testvektoren: Den eigentlichen Vektor und seinen zeitumkehrsymmetrischen Partner. Der Olsen-Algorithmus fand daher nach den Arbeiten von Bauernschmitt und Ahlrichs^[31], Furche^[11] und Stratman *et al.*^[32], welche für reelle Systeme ebenfalls mit einem Vektor auskommen sowie die Dimension des Problems halbieren, nur wenig Anwendung in TD-DFT- und TD-HF-Implementierungen. Jedoch muss die große Allgemeinheit des Olsen-Algorithmus erwähnt werden, da dieser für jedes reelle, verallgemeinerte symmetrische Eigenwertproblem mit Zeitumkehrsymmetrie benutzt werden kann.

Der nun hier vorgeschlagene Algorithmus erweitert den Olsen-Algorithmus um die Möglichkeit, auch komplexe Matrizen zu behandeln. Des Weiteren entfernt er die Notwendigkeit des zeitumkehrsymmetrischen Partners. Wie der Algorithmus von Olsen *et al.*, aber im Gegensatz zu denen in Ref. 11, Ref. 31 und Ref. 32, ist er nicht auf die simple Struktur der rechten Seite von Gl. 4.4 angewiesen. Diese vereinfacht aber die Bildung des entsprechenden Matrix-Vektor-Produkts. Das allgemeine Vorgehen für den vorgeschlagenen Algorithmus zur Berechnung einiger weniger Anregungsenergien eines komplexen, nicht-hermiteschen Eigenwertproblems mit Zeitumkehrsymmetrie soll im Folgenden kurz erörtert werden.

1. Festlegen der Anzahl der zu berechnenden Anregungen k .
2. Für $i = 1 \dots k$: Für k zu berechnende Eigenvektoren werden Startvektoren v_i generiert. Diese sind üblicherweise Einheitsvektoren, mit einer eins an der Position der kleinsten verbleibenden Orbitalenergieendifferenz ($\varepsilon_a - \varepsilon_i$) in Matrix \mathbb{C} .
3. $n = k$
4. $m = n$
5. Schleife: solange $n > 0$:
6. Für $i = 1 \dots n$: Berechne das Matrix-Vektor-Produkt $w_{m-n+i}^A = \mathbb{C}v_{m-n+i}$ für alle neuen Testvektoren, wobei

$$\mathbb{C} = \begin{pmatrix} A_{ai,bj} & B_{ai,bj} \\ B_{ai,bj}^* & A_{ai,bj}^* \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

7. Für $i = 1 \dots n$: Berechne das Matrix-Vektor-Produkt $w_i^B = \mathbb{D}v_i$ (trivial) für alle neuen Testvektoren $i = 1, n$, wobei

$$\mathbb{D} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

8. Bilde die Testmatrizen M^A und M^B (Gl. 4.10) des repräsentativen Unterraums (Dimension: $m \times m$). W^A stellt eine Matrix bestehend aus den Vektoren w^A dar. W^B ist entsprechend eine Matrix bestehend aus den Vektoren w^B und V eine Matrix bestehend aus den Vektoren v . Die Vektoren bilden die Spalten der jeweiligen Matrix.

$$M^A = (W^A)^\dagger V \quad (4.10a)$$

$$M^B = (W^B)^\dagger V \quad (4.10b)$$

9. Berechne die verallgemeinerten Eigenwerte $\{\alpha_m, \beta_m\}$ und die korrespondierenden verallgemeinerten Eigenvektoren s_m der $m \times m$ Matrizen M^A und M^B . Dies kann z.B. mit der LAPACK-Routine^[130] ZGGEV erfolgen. Die n Eigenpaare mit den niedrigsten Eigenwerten größer als null, ausgewählt nach dem Verhältnis von $\text{Re} \left\{ \frac{\alpha_i}{\beta_i} \right\} > 0$, werden behalten.
10. Für $i = 1 \dots k$: Berechne die Residuumsvektoren r_i mittels

$$r_i = \beta W^A s_i - \alpha \mathbb{D} V s_i. \quad (4.11)$$

11. Für $i = 1 \dots n$: wenn $\|r_i\| < \text{tol.}$: $n = n - 1$ ist der zugehörige Testvektor zum Eigenvektor konvergiert, der verbleibende Fehler im gesuchten Eigenwert ist kleiner als die gewählte Toleranz (z.B. 10^{-6}).

12. Für $i = 1 \dots n$: Für alle nicht konvergierten Testvektoren v_{m+i} werden neue Testvektoren aus den Residuumsvektoren mittels einer diagonalen Vorkonditionierung erhalten^[124].

$$u_i = V s_i; \mathbb{M} = \text{diag}(\beta C - \alpha \mathbb{D}) \quad (4.12a)$$

$$\varepsilon = \frac{u_i \mathbb{M}^{-1} r_i}{u_i \mathbb{M}^{-1} u_i} \quad (4.12b)$$

$$v_{m+i} = \varepsilon \mathbb{M}^{-1} u_i - \mathbb{M}^{-1} r_i \quad (4.12c)$$

13. Für $i = 1 \dots n$: Die neuen Testvektoren v_{m+i} werden gegen die alten Testvektoren orthonormalisiert. Hierzu wird eine Orthonormalisierung nach dem Gram-Schmidt-Verfahren benutzt.
14. $m = m + n$; Erhöhung der Dimension des Testraums.
15. Ende der Schleife (bei $n = 0$, alle Testvektoren konvergiert).
16. Die Anregungsenergien für den i -ten konvergierten Eigenvektor werden erhalten als $\frac{\alpha_i}{\beta_i}$. Zur Berechnung von Eigenschaften muss der Eigenvektor wie folgt normalisiert werden:

$$X^\dagger X - Y^\dagger Y = 1. \quad (4.13)$$

Der limitierende Schritt ist dabei die Berechnung der Matrix-Vektor-Produkte w^A in Schritt 6, und benötigt zumeist 95 % oder mehr der gesamten Rechenzeit.

4.2.1 Prüfung der positiven Definitheit der Hessematrix

Wie in Kap. 4.1.3 beschrieben, garantiert die positive Definitheit der Hessematrix reelle Anregungsenergien. Für den elektronischen Grundzustand ist das immer der Fall^[46,123,131]. Die positive Definitheit bildet somit, wie von Thouless für Hartree-Fock^[46,131] und von Bauernschmitt und Ahlrichs für DFT^[123] gezeigt, das Stabilitätskriterium der Wellenfunktion. Die niedrigsten Eigenwerte der komplexen, hermiteschen Hessematrix können mit einer kleinen Modifikation des Algorithmus aus Kap. 4.2 erhalten werden. Dazu wird Schritt 9 durch folgenden Schritt ersetzt:

$$M^A s_i = \alpha_i s_i. \quad (4.14)$$

Die Diagonalisierung der Testmatrix kann hierbei mit einer Routine, welche für hermitesche Matrizen ausgelegt ist, z.B. ZHEEV, durchgeführt werden. β wird im restlichen Algorithmus auf 1 gesetzt; \mathbb{D} wird formal zur Einheitsmatrix.

Wird ein negativer Eigenwert gefunden so kann dies mehrere Gründe haben:

- Der SCF-Process ist zu einem angeregten Zustand konvergiert.
- Der SCF-Prozess ist nicht konvergiert (eventueller Sattelpunkt, oder Konvergenzkriterien nicht strikt genug).

- Die Grundzustandswellenfunktion besitzt mehr Freiheitsgrade als im SCF-Prozess erlaubt, z.B. wurde Kramers-Symmetrie erzwungen, obwohl die Grundzustandswellenfunktion diese nicht erfüllt.

4.3 Die auftretenden Matrix-Vektor-Produkte für die zweikomponentigen BSE- und TD-DFT-Verfahren

Die Berechnung der Matrix-Vektor-Produkte w^A

$$w_n^A = \begin{pmatrix} U_{ai}^n \\ V_{ai}^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{ai,bj} & B_{ai,bj} \\ B_{ai,bj}^* & A_{ai,bj}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{bj}^n \\ Y_{bj}^n \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

stellt für den Algorithmus aus Kap. 4.2 den wichtigsten und zeitintensivsten Schritt dar. Da die Dimension der Matrizen A und B aus Gl. 4.4 schnell mit der Systemgröße wächst, wird es vermieden diese explizit zu berechnen. Stattdessen werden die Matrix-Vektor-Produkte *on-the-fly*, also genau dann wenn benötigt, berechnet und sofort weiterverarbeitet. Grundlegend kann dies auf zwei Arten erfolgen: In der Atomorbitalbasis (AO-Basis) und in der Spinorbasis. Letztere wird für den Fall reeller Orbitale auch als Molekülorbitalbasis (MO-Basis) bezeichnet. Im Zuge der Arbeit hat sich herausgestellt, dass die Berechnung der Terme aus den Gl. 4.5 und 4.6 nicht immer in der gleichen Basis am effizientesten ist.

Tab. 4.1: Effiziente Verfügbarkeit der Terme aus den Gl. 4.5 und 4.6 in AO-/MO-/Spinorbasis.

Basis/Term	J	RI-J	K	RI-K	RI-W	f ^{XC}
AO	✓	✓	✓	-	-	✓
MO	-	-	-	✓	✓	-
Spinor	-	✓	-	✓	✓	-

Die konventionell berechneten Coulombterme (J), Austauschsterme (K) und der XC-Kernel f^{XC} werden in der AO-Basis berechnet, ebenso der Coulombterm in RI-Näherung (RI-J)^[132]. Dies hat den Vorteil, dass alle dabei auftretenden Integrale in der AO-Basis, solange die Basis reell ist, ebenfalls reell sind. Außerdem sind die konventionellen Terme J und K in der AO-Basis oft dünn besetzt, und durch ein als *screening* bezeichnetes Verfahren müssen viele Integrale erst gar nicht berechnet werden, da ihr Beitrag zum Matrix-Vektor-Produkt verschwindend klein ist. Die hohe Anzahl der 4-Index-Integrale ist im Allgemeinen prohibitiv für eine Speicherung dieser. Die konventionellen Integrale müssen daher in jeder Iteration neu berechnet werden. Da die berechneten Matrix-Vektor-Produkte $(U_{ai}^n, V_{ai}^n)^T$ immer in der MO-/Spinorbasis benötigt werden, kommt beim AO-Algorithmus auch eine Transformation AO → MO/Spinor → AO hinzu, welche allerdings keinen relevanten Anteil an der Gesamtrechnenzeit hat. Für die RI-K-

und RI-W-Terme ist hingegen eine Auswertung in der MO-/Spinorbasis effizienter. Die dabei auftretenden 3-Index-Integrale können oft im Speicher gehalten werden, sie müssen daher in der MO-/Spinorbasis nur einmal berechnet werden.

4.3.1 Matrix-Vektor-Produkte in der AO-Basis

Um die Matrix-Vektor-Produkte in der AO-Basis zu bilden wird erst der Testvektor $(U_{bj}, V_{bj})^T$ mittels der Spinorkoeffizienten C von der Spinorbasis in die AO-Basis transformiert, dann mit den entsprechenden Integralen in der AO-Basis kontrahiert, und anschließend wieder in die Spinorbasis rücktransformiert. In diesem Kapitel werden die Kramers-Indizes $\{\tilde{\tau}, \tilde{\sigma} \in \tilde{\alpha}, \tilde{\beta}\}$ explizit angeführt, was durch die gleichzeitig auftretenden Terme in der AO- sowie Spinorbasis notwendig wird.

Transformation von der Spinor- in die AO-Basis

Für die generalisierten zweikomponentigen BSE- und TD-DFT-Verfahren können, im Gegensatz zu den Arbeiten von Wang *et al.*^[86], sowie von Kühn und Weigend^[87,133], keine Linearkombinationen der Orbitalrotationsmatrizen gebildet werden. Daher ergibt sich die doppelte Anzahl an zu transformierenden Vektoren. Durch Kontraktion mit den Orbitalkoeffizienten werden die Testvektoren von der Spinor- in die AO-Basis transformiert. Die Testvektoren in der AO-Basis, welche an sich unsymmetrisch sind, werden dann aus Gründen der Effizienz in ihre symmetrischen und antisymmetrischen Bestandteile zerlegt:

$$X_{\kappa\lambda,n}^{\sigma'\tau',\text{sym/anti}} = \frac{1}{2} \sum_{b\tilde{\tau}'} \sum_{j\tilde{\sigma}'} X_{b\tilde{\tau}'j\tilde{\sigma}'} (C_{\kappa,b\tilde{\tau}'}^{\tilde{\sigma}*} C_{\lambda,j\tilde{\sigma}'}^{\tilde{\tau}'} \pm C_{\lambda,j\tilde{\sigma}'}^{\tilde{\tau}'} C_{\kappa,b\tilde{\tau}'}^{\tilde{\sigma}*}) \quad (4.16)$$

$$Y_{\kappa\lambda,n}^{\sigma'\tau',\text{sym/anti}} = \frac{1}{2} \sum_{b\tilde{\tau}'} \sum_{j\tilde{\sigma}'} Y_{b\tilde{\tau}'j\tilde{\sigma}'} (C_{\kappa,b\tilde{\tau}'}^{\tilde{\sigma}'} C_{\lambda,j\tilde{\sigma}'}^{\tilde{\tau}'*} \pm C_{\lambda,j\tilde{\sigma}'}^{\tilde{\tau}'*} C_{\kappa,b\tilde{\tau}'}^{\tilde{\sigma}'}), \quad (4.17)$$

wobei + den symmetrischen, – den antisymmetrischen Anteil ergibt. Die Vektoren $X_{b\tilde{\tau}'j\tilde{\sigma}'}$ und $Y_{b\tilde{\tau}'j\tilde{\sigma}'}$ sind außerdem komplex, sodass jeweils Real- und Imaginärteil transformiert werden müssen:

$$X_{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}'}^{\text{sym,Re}}, X_{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}'}^{\text{sym,Im}}, X_{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}'}^{\text{anti,Re}}, X_{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}'}^{\text{anti,Im}}. \quad (4.18)$$

Insgesamt ergeben sich daher pro Vektor in der Spinorbasis je 16 Vektoren in der AO-Basis. Wenn man beachtet, dass für alle Kombinationen von $\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}' \in \{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}, \tilde{\alpha}\tilde{\beta}, \tilde{\beta}\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}\tilde{\beta}\}$ die Vektoren $X_{b\tilde{\tau}'j\tilde{\sigma}'}$ und $Y_{b\tilde{\tau}'j\tilde{\sigma}'}$ transformiert werden müssen, erhält man je Anregung insgesamt 32 Vektoren in der AO-Basis. Falls der Austauschterm K nicht in der AO-Basis berechnet werden soll (z.B. RI-K oder RI-W) so kann man auf eine Transformation der antisymmetrischen Teile verzichten, sodass nur noch 16 Vektoren pro Anregung in der AO-Basis benötigt werden.

Kontraktion der AO-Vektoren mit dem Coulombterm und dem XC-Kernel

Diese Terme sind nahezu identisch mit den schon geleisteten Vorarbeiten von Kühn und Weigend^[87,89], und werden hier nur der Vollständigkeit halber wiedergegeben. Der wesentliche Unterschied besteht in der doppelten Anzahl der Vektoren die kontrahiert werden müssen, sowie dem Fehlen des Vorfaktors von zwei im Vergleich zu den genannten Arbeiten. Dieser Vorfaktor wird durch das Bilden von Linearkombinationen zur Halbierung der Dimension von Gl. 4.4 erforderlich, und fehlt hier naturgemäß. Der Coulombterm sowie die aus dem XC-Kernel hervorgehenden Terme sind symmetrisch, daher tragen nur symmetrische Vektoren bei. Die Produkte der antisymmetrischen Vektoren werden nicht berücksichtigt. Für den Coulombterm ergibt sich somit (vgl. Gl. 3.27 in Ref. 89)

$$U_{\mu\nu,n}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau},J} = \sum_{\kappa\tilde{\sigma}'\lambda\tilde{\tau}'} (\mu\nu|\kappa\lambda) \delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}} \delta_{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}'} X_{\kappa\lambda,n}^{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}',\text{sym}} \quad (4.19)$$

$$V_{\mu\nu,n}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau},J} = \sum_{\kappa\tilde{\sigma}'\lambda\tilde{\tau}'} (\mu\nu|\kappa\lambda) \delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}} \delta_{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}'} Y_{\kappa\lambda,n}^{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}',\text{sym}}, \quad (4.20)$$

und für den XC-Term damit (vgl. Gl. 3.28 in Ref. 89)

$$U_{\mu\nu,n}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau},\text{XC}} = \sum_{\kappa\tilde{\sigma}'\lambda\tilde{\tau}'} \left\{ \left[((1 - c^{\text{HF}})R_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{X}} + R_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{C}}) + \right. \right. \\ \left. \left. ((1 - c^{\text{HF}})S_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{X}} + S_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{C}})(2\delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\sigma}'} - 1) \right] \delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}} \delta_{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}'} \right. \\ \left. + 2S_{\mu\nu\kappa\lambda}(1 - \delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}}) \delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\sigma}'} \delta_{\tilde{\tau}\tilde{\tau}'} \right\} X_{\kappa\lambda,n}^{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}',\text{sym}} \quad (4.21)$$

$$V_{\mu\nu,n}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau},\text{XC}} = \sum_{\kappa\tilde{\sigma}'\lambda\tilde{\tau}'} \left\{ \left[((1 - c^{\text{HF}})R_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{X}} + R_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{C}}) + \right. \right. \\ \left. \left. ((1 - c^{\text{HF}})S_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{X}} + S_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{C}})(2\delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\sigma}'} - 1) \right] \delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}} \delta_{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}'} \right. \\ \left. + 2S_{\mu\nu\kappa\lambda}(1 - \delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}}) \delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\sigma}'} \delta_{\tilde{\tau}\tilde{\tau}'} \right\} Y_{\kappa\lambda,n}^{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}',\text{sym}}, \quad (4.22)$$

wobei c^{HF} für den Anteil an Hartree-Fock-Austausch im Hybridfunktional steht. Die Terme $R_{\mu\nu\kappa\lambda}$ und $S_{\mu\nu\kappa\lambda}$ sind in den Gl. 3.6 und Gl. 3.10 in Ref. 89 definiert. Die Integrale $R_{\mu\nu\kappa\lambda}$ sind dabei die zweiten Ableitungen des XC-Funktional nach der Gesamtdichte^[89]

$$R_{\mu\nu\kappa\lambda} = (\mu\nu|f^{\text{XC, sy}}|\kappa\lambda), \quad (4.23)$$

und die Integrale $S_{\mu\nu\kappa\lambda}$

$$S_{\mu\nu\kappa\lambda} = (\mu\nu|f^{\text{XC, as}}|\kappa\lambda), \quad (4.24)$$

stellen die zweiten Ableitung des XC-Funktional nach der nichtkollinearen Spindichte dar^[89]. Letztere wurden nur für Kramers-symmetrische Systeme implementiert, daher gilt diese Beschränkung im Programmpaket TURBOMOLE auch für Hybridfunktionale.

Kontraktion der AO-Vektoren mit dem Austauschterm

Der Austauschterm ist unsymmetrisch, daher trägt er zu symmetrischen als auch antisymmetrischen Vektoren bei. Alle 32 Vektoren in der AO-Basis müssen daher mit diesem kontrahiert werden.

$$U_{\mu\nu,n}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau},K,\text{sym/anti}} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\tilde{\sigma}'\lambda\tilde{\tau}'} [\pm(\mu\lambda|\nu\kappa) - (\mu\kappa|\nu\lambda)] \delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\sigma}'} \delta_{\tilde{\tau}\tilde{\tau}'} X_{\kappa\lambda,n}^{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}',\text{sym/anti}} \quad (4.25)$$

$$V_{\mu\nu,n}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau},K,\text{sym/anti}} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\tilde{\sigma}'\lambda\tilde{\tau}'} [\pm(\mu\lambda|\nu\kappa) - (\mu\kappa|\nu\lambda)] \delta_{\tilde{\sigma}\tilde{\sigma}'} \delta_{\tilde{\tau}\tilde{\tau}'} Y_{\kappa\lambda,n}^{\tilde{\sigma}'\tilde{\tau}',\text{sym/anti}} \quad (4.26)$$

+ ergibt wiederum den symmetrischen, – den antisymmetrischen Anteil.

Rücktransformation von der AO- in die Spinorbasis

Die Rücktransformation des Coulomb-, XC- und Austauschbeitrags erfolgt in einem Schritt, daher werden erst die akkumulierten symmetrischen und antisymmetrischen Testvektoren in der AO-Basis gebildet:

$$U_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma},n}^{\text{sym}} = U_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma},n}^{\text{J,sym}} + U_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma},n}^{\text{XC,sym}} + U_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma},n}^{\text{K,sym}} \quad (4.27)$$

$$U_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma},n}^{\text{anti}} = U_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma},n}^{\text{K,anti}}. \quad (4.28)$$

Bei der Rücktransformation von $U_{\mu\nu,k}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}}$ und $V_{\mu\nu,k}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}}$ von der AO-Basis in die Spinorbasis ($U_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma}}$ und $V_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma}}$) muss nun beachtet werden, dass $U_{\mu\nu,k}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau}}$ zu $V_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma}}$ beiträgt *et vice versa*. Daher wird jeder AO-Vektor zwei mal rücktransformiert, was verglichen mit den vorangegangenen Kontraktionen der Vektoren mit Coulomb-, Austausch- sowie XC-Termen jedoch kaum Rechenzeit beansprucht. Die explizite Rücktransformation ist gegeben durch:

$$U_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma},n}^{\text{sym/anti}} = \frac{1}{2} \left[\sum_{\mu\tilde{\sigma}\nu\tilde{\tau}} U_{\mu\nu,n}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau},\text{sym/anti}} (C_{\nu,a\tilde{\tau}}^{\tilde{\sigma}*} C_{\mu,i\tilde{\sigma}}^{\tilde{\sigma}} \pm C_{\mu,i\tilde{\sigma}}^{\tilde{\sigma}} C_{\nu,a\tilde{\tau}}^{\tilde{\sigma}*}) \right. \\ \left. \pm \sum_{\mu\tilde{\sigma}\nu\tilde{\tau}} V_{\mu\nu,n}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau},\text{sym/anti}} (C_{\nu,a\tilde{\tau}}^{\tilde{\sigma}*} C_{\mu,i\tilde{\sigma}}^{\tilde{\sigma}} \pm C_{\mu,i\tilde{\sigma}}^{\tilde{\sigma}} C_{\nu,a\tilde{\tau}}^{\tilde{\sigma}*}) \right] \quad (4.29)$$

$$V_{a\tilde{\tau}i\tilde{\sigma},n}^{\text{sym/anti}} = \frac{1}{2} \left[\sum_{\mu\tilde{\sigma}\nu\tilde{\tau}} V_{\mu\nu,n}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau},\text{sym/anti}} (C_{\nu,a\tilde{\tau}}^{\tilde{\sigma}} C_{\mu,i\tilde{\sigma}}^{\tilde{\sigma}*} \pm C_{\mu,i\tilde{\sigma}}^{\tilde{\sigma}*} C_{\nu,a\tilde{\tau}}^{\tilde{\sigma}}) \right. \\ \left. \pm \sum_{\mu\tilde{\sigma}\nu\tilde{\tau}} U_{\mu\nu,n}^{\tilde{\sigma}\tilde{\tau},\text{sym/anti}} (C_{\nu,a\tilde{\tau}}^{\tilde{\sigma}} C_{\mu,i\tilde{\sigma}}^{\tilde{\sigma}*} \pm C_{\mu,i\tilde{\sigma}}^{\tilde{\sigma}*} C_{\nu,a\tilde{\tau}}^{\tilde{\sigma}}) \right]. \quad (4.30)$$

Anschließend wird die Summe aus dem symmetrischem und antisymmetrischen Beitrag gebildet, um den finalen Beitrag von Coulomb-, XC- und Austauschterm zum Testvektor zu erhalten:

$$U_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n} = U_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}^{\text{sym}} + U_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}^{\text{anti}}. \quad (4.31)$$

4.3.2 Matrix-Vektor-Produkte in der Spinorbasis

Im Unterschied zur Berechnung der Matrix-Vektor-Produkte in der AO-Basis entfällt hier die Transformation der Testvektoren komplett, diese können direkt verwendet werden. Allerdings müssen daher alle benötigten Integrale in der Spinorbasis vorliegen, womit dieses Vorgehen, wegen des mit der Systemgröße mit N^5 skalierenden Rechenaufwands der AO \rightarrow MO/Spinor-Transformation, für konventionelle 4-Index-Integralen ungeeignet ist. Der Aufwand für die Berechnung der 4-Index-Integrale in der AO-Basis, wie in Kap. 4.3.1 beschrieben, wächst hingegen nur mit N^4 , und wäre daher in jedem Fall vorzuziehen. In der RI-Näherung sinkt der Aufwand jedoch ebenfalls auf N^4 , solange die explizite Berechnung von 4-Index-Integralen vermieden wird.

Kontraktion der MO/Spinor-Vektoren mit dem Coulombterm

Das Coulombintegral ($a\bar{\tau}i\bar{\sigma}|j\bar{\sigma}'b\bar{\tau}'$) kann in der RI-Näherung, wie in Gl. 3.24 beschrieben, als Summe aus 3-Index-Integralen dargestellt werden. Setzt man Gl. 3.24 nun in Gl. 4.5 oder Gl. 4.6 für den Coulombterm ein, so erhält man nach Evaluierung von Gl. 4.15

$$U_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}^J = \sum_S R_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma}}^{S*} \left[\sum_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}'} R_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}'}^S X_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}',n} + \sum_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}'} R_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}'}^{S*} Y_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}',n} \right] \quad (4.32)$$

$$V_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}^J = \sum_S R_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma}}^S \left[\sum_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}'} R_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}'}^{S*} X_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}',n} + \sum_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}'} R_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}'}^S Y_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}',n} \right]. \quad (4.33)$$

Durch eine Änderung der Reihenfolge der Summationen vermeidet man die explizite Berechnung von 4-Index-Objekten, und verringert daher das Skalierungsverhalten des Coulombterms in Gl. 4.32 und Gl. 4.33 von N^5 auf N^3 .

Kontraktion der MO/Spinor-Vektoren mit austauschartigen Termen

Für die austauschartigen Terme (W in Gl. 4.5 und K in Gl. 4.6) ist die Umordnung der Summationen nicht so schnell ersichtlich wie für den Coulombterm. Man verfährt wie für den Coulombterm, indem man erst die RI-Näherung, mit den entsprechend abgeänderten Indizes, aus Gl. 3.24 in Gl. 4.5 oder Gl. 4.6 einsetzt, und nur die Austauschtermine betrachtet. Beim Auswerten

von Gl. 4.15 ergeben sich entsprechend folgende Matrix-Vektor-Produkte für die austauschartigen Terme:

$$U_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}^{K/W} = - \sum_S \tilde{R}_{j\bar{\sigma}'i\bar{\sigma}}^S \sum_{b\bar{\tau}'} R_{b\bar{\tau}'a\bar{\tau}}^{S*} X_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}',n} - \sum_S \tilde{R}_{a\bar{\tau}j\bar{\sigma}'}^S \sum_{b\bar{\tau}'} R_{i\bar{\sigma}b\bar{\tau}'}^S Y_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}',n} \quad (4.34)$$

$$V_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}^{K/W} = - \sum_S \tilde{R}_{j\bar{\sigma}'i\bar{\sigma}}^{S*} \sum_{b\bar{\tau}'} R_{b\bar{\tau}'a\bar{\tau}}^S Y_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}',n} - \sum_S \tilde{R}_{a\bar{\tau}j\bar{\sigma}'}^{S*} \sum_{b\bar{\tau}'} R_{i\bar{\sigma}b\bar{\tau}'}^{S*} X_{b\bar{\tau}'j\bar{\sigma}',n}, \quad (4.35)$$

wobei \tilde{R} sich unterscheidet, je nachdem ob Hartree-Fock-Austausch oder abgeschirmter Austausch aus der BSE berechnet werden soll.

$$\tilde{R}_{mn}^S \begin{cases} \sum_Q \delta_{SQ} R_{mn}^Q, & \text{für K (HF)} \\ \sum_Q \epsilon_{SQ}^{-1}(\omega=0) R_{mn}^Q, & \text{für W (BSE)} \end{cases} \quad (4.36)$$

Im Fall der BSE wird das 3-Index-Integral R mit der dielektrischen Matrix (Gl. 3.46) in ihrer Unterraumdarstellung kontrahiert, was typischerweise zu Beginn der BSE-Anregungsrechnung einmalig durchgeführt wird. Das erhaltene Intermediat \tilde{R} wird dann auf der Festplatte gespeichert, und wenn benötigt eingelesen. Bei der Berechnung von Gl. 4.34 und 4.35 ist darauf zu achten, dass insbesondere das Intermediat $\tilde{R}_{a\bar{\tau}b\bar{\tau}'}$ sehr groß werden kann (z.B.: ~ 400 GB für den [PdCl(IMes)(S-Phoz)]-Komplex in Kap. 7.2.2). Da viele Rechenknoten nicht über diese Menge an Arbeitsspeicher verfügen, werden Gl. 4.34 und Gl. 4.35 in Blöcke aufgeteilt. Die Blockgröße wird dynamisch an den auf der Maschine tatsächlich zur Verfügung stehenden Arbeitsspeicher angepasst. Die Summation über den Index $b\bar{\tau}'$ bietet sich hierzu an und wird daher geblockt ausgeführt.

4.3.3 Finalisierung der Testvektoren

Da einige Anteile (Coulomb C , f^{XC}) in der AO-Basis, andere (HF-Austausch RI-K, abgeschirmter Austausch RI-W) wiederum in der MO/Spinorbasis berechnet werden, müssen die Anteile am Ende der Iteration noch kombiniert werden. Dabei wird zusätzlich noch die Orbitalenergie-differenz zum Testvektor addiert:

$$w_n^A = (U_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}, V_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n})^T = (\epsilon_{a\bar{\tau}} - \epsilon_{i\bar{\sigma}}) + (U_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}^{AO}, V_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}^{AO})^T + (U_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}^{MO/Spinor}, V_{a\bar{\tau}i\bar{\sigma},n}^{MO/Spinor})^T \quad (4.37)$$

Der so erhaltene Testvektor w^A (siehe Gl. 4.15) ist nun vollständig. Er kann verwendet werden, um bei dem in Kap. 4.2 beschriebenen Algorithmus bei Schritt 8 fortzufahren.

4.4 Die korrelationsaugmentierte Bethe-Salpeter-Gleichung

Eine große Schwäche der *GW*-BSE-Methode sind die oftmals zu niedrigen Anregungsenergien, welche für Triplett-Übergänge erhalten werden^[40–42,125]. Auch für TD-DFT stellen diese Triplett-Übergänge ein Problem dar, deren Anregungsenergien sind meist ebenfalls zu niedrig. Die Möglichkeiten zur Beseitigung dieser Schwäche, wie das Anwenden der Tamm-Dancoff-Näherung oder der Verwendung von genügend Hartree-Fock-Austausch, haben ebenfalls unerwünschte Auswirkungen. Die Singulett-Übergänge werden meist um denselben Betrag verschlechtert, um den Triplett-Übergänge verbessert wurden. Eine getrennte Behandlung von Singulett- und Triplett-Übergängen, wie im abgeschlossenschaligen Fall für einkomponentige Rechnungen, ist ebenfalls nicht möglich, da eine zweikomponentige Rechnung immer alle Triplett-Übergänge beinhaltet. Da zweikomponentige Rechnungen (welche Spin-Bahn-Effekte beinhalten) oft genutzt werden, um auch spinverbotene Übergänge zu beschreiben, stellt die Schwäche der BSE- und TD-DFT-Methode für genau diese Übergänge ein signifikantes Problem dar. Daher wäre eine konsistente Lösung, welche Singulett- und Triplett-Übergänge gleichermaßen zuverlässig beschreibt von Vorteil. Der Fokus wird daher auf die Konstruktion eines entsprechenden Austausch-Korrelations-Kernels (XC-Kernel) gelegt, welcher diese Eigenschaften besitzt. Die Konstruktion eines XC-Kernels aus der BSE ist in der Physik gut bekannt^[35,113,115], allerdings wurde dabei der Fokus auf die Verminderung des Rechenaufwands der BSE gelegt, indem man auf das einfacher zu lösende TD-DFT-Matrixeigenwertproblem projizierte. Die Konstruktion eines BSE/DFT-Hybriden fand dabei nicht statt. Stattdessen stellen diese Arbeiten die Grundlage der *GW*-BSE-Methode dar, wie sie heute in der Quantenchemie zunehmend Verwendung findet. In dieser Arbeit wird der Gedanke der Konstruktion eines XC-Kernels weiter gefasst, denn durch die Ähnlichkeit des Matrixeigenwertproblems der BSE (Gl. 4.4 bzw. 4.5) mit dem der TD-DFT (Gl. 4.6) ist ein BSE/DFT-Hybridverfahren leicht zu implementieren. Die Idee der korrelationsaugmentierten Bethe-Salpeter-Gleichung (*correlation-augmented BSE*, cBSE) ist es, mithilfe des Austausch-Korrelations-Kernels des DFT-Funktionalen sowie der BSE einen möglichst optimalen XC-Kernel zu konstruieren. Im Folgenden werden kurz die Argumente, welche zur korrelationsaugmentierten BSE führen, erörtert:

- Im asymptotischen Limit entspricht die Anregungsenergie eines Charge-Transfer-Übergangs der Differenz zwischen der benötigten Energie zur Entfernung eines Elektrons im Loch- (*hole*)-Orbital und der Energie, die bei der Addition des Elektrons zum Teilchen- (*particle*)-Orbital anfällt. Aufgrund der kleinen Überlappung dieser beiden Orbitale bei Charge-Transfer-Übergängen kann man in guter Näherung annehmen, dass diese nicht miteinander wechselwirken und nur vom Molekularfeld (*mean-field*) ihrer Umgebung abgeschirmt werden. Dies entspricht der Differenz der *GW*-Quasiteilchenenergien dieser Orbitale.

- Bereits die G_0W_0 -Methode verlässt sich darauf, dass der aus den Kohn-Sham-Orbitalen konstruierte abgeschirmte Austausch W nahe an dem exakten W , welcher bei voller Selbstkonsistenz der Hedin-Gleichungen erhalten wird, ist. Daher wird $W^{\text{KS}} = (1 - v\chi_0^{\text{KS}})^{-1}v$ als gute Näherung für den Austauschbeitrag des zu konstruierenden XC-Kernels angenommen.
- Die verbesserten Ergebnisse der Triplett-Anregungen bei Nutzung der Tamm-Dancoff-Näherung in der BSE deuten darauf hin, dass der angeregte Zustand schlecht mit dem Grundzustand korreliert ist. Die Korrelation wird durch den B -Term in Gl. 4.4 beschrieben. In der skalarrelativistischen BSE hebt sich der Coulomb-Beitrag für Triplett-Anregungen vollständig auf, der abgeschirmte Austausch $W_{ai,bj}$ ist der einzig verbleibende Beitrag zu diesem Term. Die Kopplung von A über B führt dabei zu einer zu starken Abschirmung, und daher zu niedrigen Anregungsenergien. Der Korrelationsbeitrag des XC-Kernels $f_{ai,bj}^{\text{C}}$ wird dabei als gute Ergänzung zum austauschartigen Beitrag $W_{ai,bj}^{\text{KS}}$ angenommen.

Wird aus den besprochenen Bedingungen ein XC-Kernel *ad-hoc* konstruiert, so erhält man:

$$A_{ai,bj}^{\text{cBSE}} = (\epsilon_a^{\text{QP}} - \epsilon_i^{\text{QP}}) \delta_{ij} \delta_{ab} + v_{ai,bj} + f_{ai,bj}^{\text{C}} - W_{ab,ij}^{\text{KS}} \quad (4.38a)$$

$$B_{ai,bj}^{\text{cBSE}} = v_{ai,jb} + f_{ai,jb}^{\text{C}} - W_{aj,ib}^{\text{KS}}. \quad (4.38b)$$

Löst man Gl. 4.4 mit den in Gl. 4.38 definierten Ausdrücken für A und B , so erhält man die zugehörigen Anregungsenergien der korrelationsaugmentierten BSE.

Es soll jedoch erwähnt werden, dass, vorausgesetzt man kennt das exakte Funktional der DFT und den exakten Ausdruck für den Vertex in den Hedin-Gleichungen, es nicht möglich ist einen solchen exakten BSE/DFT-Hybriden zu konstruieren^[35]. Es konnte aber von Savin, Umrigar und Gonze gezeigt werden, dass die Quasiteilchen-Amplituden und die exakten Kohn-Sham-Orbitale dieselben Gleichungen bis zu einer Ordnung von $1/r^4$ erfüllen^[134]. Im Allgemeinen sind die aus der GW -Methode erhaltenen Quasiteilchenenergien gute Näherungen an die exakten Quasiteilchenenergien, während die Kohn-Sham-Orbitalenergien aus approximierten Funktionalen keine besonders guten Näherungen an die exakten Kohn-Sham-Orbitalenergien sind. Daher wird die Anregungsenergie in nullter Ordnung durch $(\epsilon_a^{\text{QP}} - \epsilon_i^{\text{QP}})$ wesentlich besser beschrieben als durch $(\epsilon_a^{\text{KS}} - \epsilon_i^{\text{KS}})$, solange das exakte Kohn-Sham-Potential nicht bekannt ist. Der Term W aus Gl. 4.38 fällt außerdem mit $1/r$ ab, in Übereinstimmung mit dem exakten XC-Kernel, während approximierter XC-Kernel wesentlich schneller abfallen^[134]. Dies ist wesentlich für die korrekte Beschreibung der Charge-Transfer-Übergänge in Molekülen. Der fehlenden Exaktheit von cBSE steht, verglichen mit Standardfunktionalen aus der KS-DFT, eine in der Theorie bessere Näherung zum exakten Ergebnis gegenüber. Auch müssen für cBSE keine weiteren Parameter eingeführt werden, was die Methode wesentlich von anderen An-

sätzen aus der Dichtefunktionaltheorie, wie der Coulomb-Dämpfung (e.g. CAM-B3LYP)^[135] oder reichweitenkorrigierten Funktionalen (e.g. LC- ω PBE08^[136], ω B97^[137]), welche ähnliche Ziele haben, unterscheidet.

4.5 Einschränkungen des implementierten TD-DFT-Algorithmus

Die Implementierung der zweikomponentigen TD-DFT-Methode unterliegt, im Gegensatz zur BSE-Implementierung, einer wesentlichen Einschränkung: die Spindichte $s(x)$ der Referenzwellenfunktion muss null sein. Letzteres ist alleine durch das Fehlen der entsprechenden Ableitungen im XC-Kernel von TURBOMOLE bedingt. Weitere Näherungen sind nicht erforderlich, daher ergeben sich Unterschiede zu den zweikomponentigen TD-DFT-Implementierungen von Wang und Ziegler^[86,138], Peng, Zou und Liu^[139] und auch zu der von Kühn und Weigend in TURBOMOLE^[87]. Diese beschränken sich auf reine Dichtefunktionale (ohne Hartree-Fock-Austausch) und auf Kramers-symmetrische Systeme. Letzteres erzwingt die Bedingung $s(x) \rightarrow 0$ automatisch. Um das Problem aus Gl. 4.7 in ein hermitesches Standardproblem halbiert Dimension umzuwandeln, wird dieselbe Transformation, welche von Bauernschmitt und Ahlrichs^[31] für reelle Orbitale benutzt wurde,

$$(A - B)^{1/2}(A + B)(A - B)^{1/2}(X + Y) = \omega^2(X + Y) \quad (4.39)$$

auf die komplexen Spinoren angewandt. Während die Matrix $(A - B)$ im Fall reeller Orbitale eine Diagonalmatrix, mit den Orbitalenergieunterschieden auf den Diagonalelementen, ist, bleibt im zweikomponentigen Kramers-symmetrischen Fall ein Restterm auf den Nebendiagonalelementen. Dieser besteht aus den zeitungkehrantisymmetrischen Termen des XC-Kernels^[86], und wird in allen genannten Arbeiten vernachlässigt, um das hermitesche Standard eigenwertproblem aus Gl. 4.39 zu erhalten. Dieses hat den Vorteil, dass es direkt mit dem gut erprobten Davidson-Algorithmus^[128] gelöst werden kann. Aus der Vernachlässigung der zeitungkehrantisymmetrischen Terme ergeben sich für reine Dichtefunktionale außerdem nur kleine Fehler^[86]. Eine Umformung von Gl. 4.4 zu Gl. 4.39 wird allerdings durch das Fehlen von Kramers-Symmetrie oder jeden Austauschterm (W und K) effektiv verhindert. Der in Kap. 4.2 vorgestellte Algorithmus unterliegt diesen Einschränkungen nicht, da er direkt das verallgemeinerte Eigenwertproblem aus Gl. 4.4 bearbeitet. Mit reinen Dichtefunktionalen werden daher die formal korrekten Ergebnisse erhalten, welche unterschiedlich zu denen aus den oben genannten Implementierungen sind. Allerdings verdoppelt sich der Rechenaufwand um den Faktor zwei. Die Beschränkung der Spindichte $s(x)$ auf null kann für den hier vorgestellten Algorithmus durch eine simple Implementierung der entsprechenden spindichteabhängigen Terme aus Ref. 122 aufgehoben werden.

5 Bethe-Salpeter-Korrelationsenergien mittels der RPA

5.1 Die Korrelationsenergie in der RPA

Die Korrelationsenergie in der in der RPA ist eine Möglichkeit, Korrelationsenergien für beliebige Kohn-Sham- und Hartree-Fock-Referenzzustände zu berechnen. Die Herleitung der Korrelationsenergie

$$E_C^{\text{RPA}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^1 \left\{ \int_0^\infty \text{Tr} [\ln(1 - \chi_\lambda(x, x', i\omega)v) + \chi_0(x, x', i\omega)v] d\omega \right\} d\lambda \quad (5.1)$$

in der RPA ist wohlbekannt^[11,15,140–143], weshalb auf eine genauere Diskussion an dieser Stelle verzichtet wird. χ_0 bezeichnet in Gl. 5.1 dabei die Antwortfunktion für nicht wechselwirkende Teilchen, und wurde bereits in Gl. 3.41 definiert. χ^λ ist die Antwortfunktion bei der skalierten Wechselwirkungsstärke, λ , welche über die Dyson-Gleichung

$$\chi_\lambda(\omega) = \chi_0(\omega) + \chi_0(v + \Xi_\lambda(\omega))\chi_\lambda(\omega) \quad (5.2)$$

definiert ist. Ξ entspricht dabei einem beliebigen, frequenzabhängigen Austausch-Korrelations-Kernel. Folgt man nun Furche^[11], so kann man einen Bezug zwischen dem Kernel und der Antwortfunktion χ herstellen

$$\chi_\lambda(\omega) = - \left[\begin{pmatrix} A^\lambda & B^\lambda \\ B^{\lambda*} & A^{\lambda*} \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right]^{-1}, \quad (5.3)$$

wobei die Orbitalrotationsmatrizen A und B hier generell definiert werden sollen:

$$A_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + A'_{ai,bj} \quad (5.4a)$$

$$A'_{ai,bj} = v_{ai,jb}^\lambda + \Xi_{ab,ij}^\lambda \quad (5.4b)$$

$$B_{ai,bj} = v_{ai,bj}^\lambda + \Xi_{aj,ib}^\lambda. \quad (5.4c)$$

A' ist eine hermitesche Matrix, während B eine komplex symmetrische Matrix darstellt. A und B sind daher auch für den Fall $\Xi = 0$ nur für reelle Orbitale identisch, nicht jedoch für genera-

lisierte komplexe Spinoren. Nach der Integration über alle Frequenzen ω in Gl. 5.1 erhält man die Korrelationsenergie als Integral über die Kopplungsstärke λ

$$\begin{aligned} E_C^{\text{RPA}} &= \int_0^1 \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} A' & B \\ B^* & A'^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y^\lambda Y^{\lambda,\dagger} & Y^\lambda X^{\lambda,\dagger} \\ X^\lambda Y^{\lambda,\dagger} & X^\lambda X^{\lambda,\dagger} - 1 \end{pmatrix} \right] d\lambda \\ &= \int_0^1 \text{Tr}(\mathbb{K}\mathbb{P}^\lambda) d\lambda, \end{aligned} \quad (5.5)$$

wobei X^λ und Y^λ die Eigenvektoren der Inversen in Gl. 5.3 sind, welche ebenfalls die Normierungsbedingung in Gl. 3.28 erfüllen. \mathbb{P} ist der Polarisationspropagator, welcher von der der Kopplungsstärke λ abhängt. \mathbb{K} ist der von der Kopplungsstärke unabhängige Interaktionskernel. Der Zusammenhang zwischen der *GW*-Methode und der RPA-Korrelationsenergie wird in Kap. 5.2.1 erläutert. Die explizite zweikomponentige Gleichung für die RPA-Korrelationsenergie lautet:

$$\begin{aligned} E_C^{\text{RPA}} &= \frac{1}{2} \int_0^1 \text{Tr}(\mathbb{K}\mathbb{P}^\lambda) d\lambda \\ &= \frac{1}{2} \int_0^1 \sum_{ai} \sum_{bj} \sum_{ck} [X_{ai,ck}^\lambda X_{bj,ck}^{\lambda*} A'_{ai,bj} + X_{ai,ck}^\lambda Y_{bj,ck}^{\lambda*} B_{ai,bj} \\ &\quad + Y_{ai,ck}^\lambda X_{bj,ck}^{\lambda*} B_{ai,bj} + Y_{ai,ck}^\lambda Y_{bj,ck}^{\lambda*} A'_{ai,bj}] - \text{Tr}(A_{ai,bj}^\lambda) d\lambda. \end{aligned} \quad (5.6)$$

5.2 Wahl des Austausch-Korrelations-Kernels

Die Wahl des Austausch-Korrelations-Kernels Ξ bestimmt die grundlegenden Eigenschaften sowie die Leistungsfähigkeit einer RPA-Variante. Betrachtet man Gl. 5.5 so erkennt man, dass für den Interaktionskernel \mathbb{K} und den Polarisationspropagator \mathbb{P}^λ unterschiedliche XC-Kernel verwendet werden können. Sogar die Variation von Ξ in den einzelnen Matrizen A' und B ist möglich. Die Rechtfertigung hierzu stammt aus diagrammatischen Betrachtungen^[16]. Daher werden die Varianten nach der Wahl von Ξ für die Matrizen \mathbb{K} und \mathbb{P}^λ in drei Untergruppen aufgeteilt:

1. $\Xi(\mathbb{K}) = \Xi(\mathbb{P})$.
2. $\Xi(\mathbb{P}) = 0$; ohne Austausch in \mathbb{P} .
3. $\Xi(\mathbb{K}) = 0$; ohne Austausch in \mathbb{K} .

Da die Anzahl der RPA-Varianten mit den Möglichkeiten zur Wahl von \mathbb{K} und \mathbb{P} schnell wächst, werden die in dieser Arbeit benutzen Varianten und Synonyme in Tab. 5.1 aufgelistet und in den folgenden Kapiteln erläutert. v in Tabelle 5.1 entspricht dabei einfach dem Hartree-Fock-Austausch

$$v_{pq,rs} = \sum_{PQ} R_{pq}^{P*} \delta_{PQ} R_{sr}^Q, \quad (5.7)$$

Tab. 5.1: Auflistung der in dieser Arbeit genutzten RPA-Varianten und Angabe des zugehörigen Austausch-Korrelations-Kernels Ξ . v entspricht hierbei HF-Austausch; w dem abgeschirmten Austausch aus der BSE.

Methode	\mathbb{K}		\mathbb{P}^λ	
	A'	B	A'	B'
	$\Xi(\mathbb{K}) = \Xi(\mathbb{P})$			
dRPA	0	0	0	0
RPAX-II	v	v	v	v
BSE-II	w	w	w	w
	$\Xi(\mathbb{K}) = 0$			
RPAX	0	0	v	v
BSE	0	0	w	w
RPA _s X	0	0	0	w
XBS	0	0	w^λ	w^λ
XBS _s X	0	0	0	w^λ
	$\Xi(\mathbb{P}) = 0$			
dRPA-II _s X	0	v	0	0
AC-SOSEX	v	v	0	0
AC-SOSEX _s X	0	v	0	0
AC-IOSEX	w	w	0	0
AC-IOSEX _s X	0	w	0	0

und w ist der abgeschirmte Austausch der Bethe-Salpeter-Gleichung (vgl. Gl. 3.45)

$$w_{pq,rs} = \sum_{PQ} R_{pq}^{P*} \epsilon_{PQ}^{-1} R_{sr}^Q. \quad (5.8)$$

Tabelle 5.1 ist keineswegs vollständig, vielmehr gibt diese einen Überblick über die wichtigsten RPA-Varianten, welche in der Literatur und in dieser Arbeit verwendet werden. Ebenso ist nicht jede Variante für jedes System nutzbar, da eine Berechnung der RPA-Energie effektiv verhindert wird, wenn \mathbb{P} nicht positiv definit ist. Wie von McLachlan und Ball gezeigt^[144], ist die Existenz von χ an diese Bedingung geknüpft. Letzteres Kriterium ist für Systeme mit positiver HOMO-LUMO-Lücke für die Wahl von $\Xi = 0$ immer erfüllt, da die Coulombmatrix positiv semidefinit ist. Diese Methoden, allen voran dRPA und AC-SOSEX, sind daher in der Literatur öfters anzutreffen als die meisten anderen RPA-Varianten. Ist die positive Definitheit von \mathbb{P} nicht gegeben, so spricht man von einer Instabilität. Die RPA-Variante ist dann für das System instabil. Das Stabilitätskriterium von Thouless^[46,131] garantiert auch die Stabilität von RPAX und RPAX-II für eine HF-Referenz, nicht allerdings für KS-Referenzen. Für letztere wird häufig schon für einfachste Systeme keine Lösung erhalten^[145].

5.2.1 Gleicher XC-Kernel Ξ für \mathbb{K} und \mathbb{P}

Die offensichtlichste Wahl ist die Nutzung des gleichen XC-Kernel Ξ für beide Matrizen. Die Kopplungsstärkenintegration über λ in Gl. 5.4 kann dann analytisch gelöst werden, und man erhält die Plasmon-Formel

$$E_C^{\text{RPA}} = \frac{1}{4} [Tr(|\omega|) - Tr(P)] = \frac{1}{2} [Tr(\omega^+) - Tr(A)] \quad (5.9)$$

für die Korrelationsenergie^[144,146]. ω^+ entspricht dabei allen positiven Anregungsenergien, welche sich aus dem Eigenwertproblem in Gl. 5.3 ergeben. Die Korrelationsenergie für diese Methoden kann als Differenz zwischen den (korrelierten) Anregungsenergien der zeitabhängigen Hartree (TDH, dRPA), zeitabhängigen Hartree-Fock (TD-HF, RPAx-II), sowie der Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE, BSE-II) und den jeweiligen unkorrelierten Anregungsenergien aus der Tamm-Dancoff-Näherung^[147,148] (TDA), bei welcher $B = 0$ gesetzt wird, aufgefasst werden. Bei dRPA, mit

$$(A_\lambda^{\text{dRPA}})'_{ai,bj} = \lambda(ai, jb) \quad (5.10a)$$

$$(B_\lambda^{\text{dRPA}})_{ai,bj} = \lambda(ai, bj), \quad (5.10b)$$

handelt es sich um die verbreitetste Variante dieses Typs. Sie ist verwandt zur in Kap. 3 vorgestellten *GW*-Methode. Dies kann gezeigt werden, indem man Gl. 3.11 und 3.14 in Gl. 5.1 einsetzt, und beide Integrationen analytisch durchführt^[142]. Für den Fall $\Xi = 0$ erhält man die dRPA Korrelationsenergie in der *GW*-Näherung

$$E_C^{\text{RPA}} = \frac{1}{2} Tr(vP) + Tr(\ln(1 - vP)) = \frac{1}{2} Tr(vGG) + Tr(\ln(1 - vGG)) \quad (5.11)$$

dann als Funktion von Greenschen Funktionen. Wang konnte zeigen, dass die Ableitung der RPA-Korrelationsenergie nach der Besetzungszahl eines Orbitals wiederum äquivalent zur Korrelationsselfstenergie Σ^C

$$\langle \phi_p | \Sigma^C(\epsilon_p) | \phi_p \rangle = \frac{\partial E_C^{\text{RPA}}}{\partial f_p} \quad (5.12)$$

der *GW*-Methode ist^[149]. RPAx-II beinhaltet Hartree-Fock-Austausch in \mathbb{P} und \mathbb{K}

$$(\bar{A}_\lambda^{\text{RPAx-II}})'_{ai,bj} = \lambda(ai, jb) - \lambda v_{ab,ij} \quad (5.13a)$$

$$(\bar{B}_\lambda^{\text{RPAx-II}})_{ai,bj} = \lambda(ai, bj) - \lambda v_{aj,ib}, \quad (5.13b)$$

und ist seit den 1960er Jahren bekannt^[144]. Wegen der Instabilität für Kohn-Sham-Referenzen besitzt sie, als *post*-KS-Methode, keine praktische Relevanz. Für BSE-II, in welchem der abgeschirmte Austausch w verwendet wird,

$$(\bar{A}_\lambda^{\text{BSE-II}})'_{ai,bj} = \lambda(ai, jb) - \lambda w_{ab,ij} \quad (5.14a)$$

$$(\bar{B}_\lambda^{\text{BSE-II}})_{ai,bj} = \lambda(ai, bj) - \lambda w_{aj,ib} \quad (5.14b)$$

gilt ebenfalls, dass die Stabilität des Verfahrens nicht garantiert werden kann.

5.2.2 Austausch im XC-Kernel Ξ für den Polarisationspropagator \mathbb{P}

Die Varianten RPAX bzw. BSE erhält man, indem die antisymmetrisierten Integrale von Gl. 5.13 bzw. Gl. 5.14 für \mathbb{P} verwendet werden. Für \mathbb{K} werden jedoch nicht antisymmetrisierte (Gl. 5.10) Integrale verwendet. Diese Varianten sind allerdings, wie ihre oben genannten Verwandten RPAX-II und BSE-II, oft instabil, da die Instabilität aus dem Polarisationspropagator hervorgeht. Sie finden deswegen nur beschränkte Anwendung. Maggio und Kresse konnten zeigen, dass die Instabilität ihre Ursache in den Loch-Teilchen-Diagrammen der A -Matrix hat^[43]. Die Instabilität kann vermieden werden, wenn diese nicht antisymmetrisiert wird. Letzteres führt zu einer Vernachlässigung dieser Diagramme, da die reinen Coulombterme keinerlei Wechselwirkung eines Lochs mit einem Teilchen beschreiben. Die in der RPAsX-Variante verwendeten Integrale^[43]

$$(A_\lambda^{\text{RPAsX}})'_{ai,bj} = \lambda(ai|jb) \quad (5.15a)$$

$$(\bar{B}_\lambda^{\text{RPAsX}})_{ai,bj} = \lambda(ai|bj) - \lambda w_{aj,ib} \quad (5.15b)$$

sind daher eine Kombination von dRPA(A) und BSE-II(\bar{B}). In den BSE- und RPAsX-Varianten wird das Integral w direkt mit der Kopplungsstärke skaliert. Wenn man die Beziehung $w = \varepsilon^{-1}v$ beachtet, erkennt man, dass formal die Kopplungsstärke bereits in das abgeschirmte Austauschintegral w einfließen muss. Das korrekte, von der Kopplungsstärke abhängige abgeschirmte Austauschintegral, w^λ , wird durch das Ersetzen von v in Gl. 3.45 mit λv erhalten. Die formal korrekten abgeschirmten Austauschintegrale w bei einer Kopplungsstärke λ erhält man folglich als

$$(\varepsilon_\lambda)_{PQ} = \delta_{PQ} - 2\lambda \text{Re} \sum_{ck} \frac{R_{ck}^{P*} R_{ck}^Q}{\varepsilon_c - \varepsilon_k} \quad (5.16)$$

$$w_{pq,rs}^\lambda = \sum_{PQ} R_{pq}^{P*} (\varepsilon_\lambda)^{-1} R_{sr}^Q \quad (5.17)$$

Die daraus folgende RPA-Korrelationsenergie

$$(\tilde{A}_\lambda^{\text{XBS}})'_{ai,bj} = \lambda(ai|jb) - \lambda w_{ab,ij}^\lambda \quad (5.18a)$$

$$(\tilde{B}_\lambda^{\text{XBS}})_{ai,bj} = \lambda(ai|bj) - \lambda w_{aj,ib}^\lambda \quad (5.18b)$$

wird als *eXtended*-Bethe-Salpeter (XBS)-Variante bezeichnet. Die XBSsX genannte Variante wird dann, äquivalent zur RPAsX-Variante, durch Vernachlässigung des Terms ω^λ in \tilde{A} von Gl. 5.18 erhalten. Durch die Wahl von identischen XC-Kernels in \mathbb{K} und \mathbb{P} gehen beide Varianten, XBS und BSE, korrekt in der Plasmonformel für BSE-II auf.

5.2.3 Austausch im XC-Kernel Ξ für den Interaktionskernel \mathbb{K}

Durch die sich ergebenden Stabilitätsprobleme für den Fall von $\Xi \neq 0$ im Polarisationspropagator \mathbb{P} hat es sich bewährt, diesen in der dRPA-Näherung zu berechnen und antisymmetrisierte Integrale im Interaktionskernel \mathbb{K} einzuführen. Da der Polarisationspropagator in der dRPA-Variante immer stabil ist, besitzen diese Varianten folglich keinerlei Stabilitätsprobleme. Im einfachsten Fall wird der Kernel \mathbb{K} um den Hartree-Fock-Austausch erweitert, was zur *second-order screened exchange* (SOSEX) Methode führt^[150].

$$E_C^{\text{AC-SOSEX}} = \frac{1}{2} \int_0^1 \text{Tr}(\tilde{K}P^\lambda) d\lambda \quad (5.19)$$

Durch die antisymmetrisierten Integrale besitzt AC-SOSEX keinen Selbstwechselwirkungsfehler. Ein Teilchen erzeugt daher mit sich selbst keine Korrelationsenergie, $E_C^{\text{RPA}} = 0$ für Systeme mit einem Elektron. Die AC-SOSEX genannte Variante ist äquivalent zur dRPA-IIa-Variante, welche in Gl. 59 in Ref. 151 aufgeführt wird.

Angelehnt an Gl. 5.18 kann der abgeschirmte Austausch w mit $\tilde{K} = \bar{\bar{K}}$ ebenfalls zur Berechnung der Korrelationsenergie genutzt werden:

$$E_C^{\text{AC-IOSEX}} = \frac{1}{2} \int_0^1 \text{Tr}(\tilde{K}P^\lambda) d\lambda. \quad (5.20)$$

Dieses Vorgehen führt zum AC-IOSEX-(*infinite order screened exchange*)-Ansatz. Die sX genannten Varianten werden, in Analogie zu den RPAsX- und XBSsX-Varianten, durch Vernachlässigung des Austauschterms in der A-Matrix erhalten.

5.3 Analogien zur Ring-Coupled-Cluster-Theorie

Scuseria *et al.* konnten für reelle Orbitale zeigen^[143], dass die RPA zu *Ring-Coupled-Cluster* (rCCD), bei welchem alle Leiterdiagramme in der CCD-Theorie vernachlässigt werden, äqui-

valent ist. Krause und Klopper^[152] konnten diese Äquivalenz auch auf den zweikomponentigen Fall mit komplexen Spinoren übertragen. Sie erhielten hierfür die Amplitudengleichung

$$B^* + A^*T + TA + TBT = 0, \quad (5.21)$$

wobei die Amplituden T direkt mit den Lösungen des RPA-Eigenwertproblems über

$$T = YX^{-1} \quad (5.22)$$

verknüpft sind. Die rCCD-Amplitude T ist komplex symmetrisch^[143,153], und existiert falls die Hessematrix mit dem zugehörigen XC-Kernel Ξ positiv definit ist^[143]. Die RPA Korrelationsenergie wird folglich als

$$E_C^{\text{RPA}} = \frac{1}{2} \text{Tr}(BT) = \frac{1}{2} [\text{Tr}(\omega^+) - \text{Tr}(A)] \quad (5.23)$$

erhalten. Trotz der Ähnlichkeit von Gl. 5.23 zur Kopplungsstärkenintegration soll die rechte Seite in der Gl. 5.23 zeigen, dass die Äquivalenz alleine zur Plasmonformel gilt. Auf diesem Weg können daher nur die in Kap. 5.2.1 diskutierten Fälle, in denen der XC-Kernel Ξ für \mathbb{K} und \mathbb{P} identisch ist, erhalten werden. Entsprechend zeigen die in Kap. 5.2.2 und 5.2.3 besprochenen Varianten Unterschiede, falls sie mittels Coupled-Cluster-Theorie berechnet werden. Insbesondere die Methoden CC-SOSEX

$$E_C^{\text{CC-SOSEX}} = \frac{1}{2} \text{Tr}(\bar{B}T) \quad (5.24)$$

und CC-IOSEX

$$E_C^{\text{CC-IOSEX}} = \frac{1}{2} \text{Tr}(\tilde{B}T) = \text{Tr}(\bar{\tilde{B}}T) \quad (5.25)$$

sollen hierbei erwähnt werden, da sie im Zuge dieser Arbeit untersucht wurden.

5.4 Technische Details und Implementierung

Die Plasmonformel in Gl. 5.9, die Kopplungsstärkenintegration in Gl. 5.6 sowie die Berechnung von rCCD-Amplituden mittels Gl. 5.22 und die entsprechende Energieberechnung nach Gl. 5.23 wurden in das Programmpaket TURBOMOLE implementiert. Die Eigenvektoren und Anregungen werden aus dem nicht-hermiteschen Eigenwertproblem

$$\begin{pmatrix} A^\lambda & B^{\lambda*} \\ -B^\lambda & -A^{\lambda*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X^\lambda & Y^{\lambda*} \\ Y^\lambda & X^{\lambda*} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X^\lambda & Y^{\lambda*} \\ Y^\lambda & X^{\lambda*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega^\lambda & 0 \\ 0 & -\omega^\lambda \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

erhalten. Dieses hat den Vorteil, dass es auch gelöst werden kann, wenn die Hessematrix nicht positiv definit ist. Da es sich hierbei um eine *proof-of-principle*-Implementierung handelt, wurde die allgemeine Lösbarkeit einer effizienteren, hermiteschen Variante (wie in Kap. 3 beschrieben) vorgezogen. Zwar ist die positive Definitheit auch hier erforderlich um eine valide Korrelationsenergie zu erhalten, die Möglichkeiten zur Analyse fehlgeschlagener Versuche sind mit dem nicht-hermiteschen Ansatz jedoch vielfältiger. Die erhaltenen Eigenvektoren der positiven Lösungen werden dann nach Gl. 3.28 orthonormalisiert. Anschließend wird nach Gl. 5.6 für RPA-Varianten bzw. nach Gl. 5.22 und 5.23 für CC-Varianten die Korrelationsenergie berechnet.

6 Beschreibung von van-der-Waals-Komplexen: Die GW-SAPT-Methode

In diesem Kapitel wird zusätzlich zu den üblichen Konventionen zu den Indizes noch eine weitere eingeführt: Alle Indizes i, a bezeichnen Spinoren von Molekül/Subsystem A, während die Indizes j, b Spinoren am Molekül/Subsystem B bezeichnen.

6.1 GW-SAPT Terme in erster Ordnung

Betrachtet man die Herleitung des Polarisationssterms erster Ordnung (E_{pol}^1) in Kap. 2.3, so erkennt man, dass dieser nur eine Abhängigkeit von der Wellenfunktion nullter Ordnung (ψ_0) besitzt. Die Definitionen dieser Wellenfunktionen werden von G_0W_0 , evGW und QP-scGW nicht verändert. Die Berechnung dieser Terme ist daher identisch mit der Berechnung der entsprechenden Terme in DFT-SAPT, welche hinreichend in der Literatur beschrieben wurden^[154–157]. Da G_0W_0 und evGW die ihnen zugrunde liegende Referenzwellenfunktion nicht ändern, ist die Wechselwirkungsenergie erster Ordnung vollkommen identisch mit der des Referenzfunktionals. SAPT(PBE0) , $G_0W_0@PBE0\text{-SAPT}$ und evGW@PBE0-SAPT besitzen in erster Ordnung folglich dieselbe Wechselwirkungsenergien, Unterschiede treten erst in zweiter Ordnung auf.

6.2 Die GW-BSE Antwortfunktion für Induktion und Dispersion zweiter Ordnung

Die Wechselwirkungsenergie zweiter Ordnung wird in zwei Beiträge aufgespalten

$$E_{\text{int}}^{(2)} = E_{\text{ind}}^{(2)} + E_{\text{disp}}^{(2)}, \quad (6.1)$$

wobei der erste Term die Induktion zweiter Ordnung darstellt, der zweite Term entspricht der Dispersion zweiter Ordnung. Wie in Kap. 2.3 gezeigt, besitzen die Terme zweiter Ordnung über die Resolvente \hat{R} eine einfache Abhängigkeit von allen angeregten Zuständen. Diese können, wie in Kap. 4 gezeigt, mittels der GW-BSE-Methode erhalten werden. Dazu wird, äquivalent zur RPA, Gl. 5.26 für alle Eigenwerte ω_n und zugehörigen Eigenvektoren X_n und Y_n für beide Moleküle gelöst. Für die Matrixelemente A und B wird die Definition aus Gl. 5.14 mit $\lambda = 1$ genutzt, was den gewöhnlichen Bethe-Salpeter-Anregungsenergien aus Kap. 4 entspricht. Die GW-SAPT-Methode ist daher in TURBOMOLE als zweistufiges Verfahren implementiert:

1. Berechnung aller Anregungsenergien und Eigenvektoren im ESCF-Modul.
2. Berechnung der SAPT-Komponenten mittels der erhaltenen Anregungsenergien und Eigenvektoren im INTACT-Modul.

Dieser Schritt stellt die größte Modifikation im Vergleich zur DFT-SAPT-Methode^[154–157] dar.

6.2.1 Induktion zweiter Ordnung in GW-SAPT

Aus den Anregungsvektoren X und Y beider Monomeren kann nun die Induktionsenergie berechnet werden. Dabei erzeugt das elektrostatische Feld von Molekül B eine Störung im externen Potential von A. Dies entspricht einer Einfachanregung von Molekül A im Feld von Molekül B. Ausgehend von der Antwortfunktionen $\Pi^A(x, x', 0)$ von Molekül A wird, bei einer Frequenz von null, die Induktionsenergie von $A \rightarrow B$ daher über

$$E_{\text{ind}}^{(2), A \rightarrow B} = -\omega^{-1} |(X_{ai} \langle \phi_a | V^B + J^B | \phi_i \rangle + Y_{ai} \langle \phi_i | V^B + J^B | \phi_a \rangle)|^2 \quad (6.2)$$

erhalten. $V^B + J^B$ ist dabei das generalisierte elektrostatische Potential, wobei V die Kern-Elektron-Anziehung darstellt. J ist die generalisierte Coulombmatrix

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\kappa\lambda} (D_{\kappa\lambda}^{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}} + D_{\kappa\lambda}^{\tilde{\beta}\tilde{\beta}}) (\mu\nu | \kappa\lambda), \quad (6.3)$$

welche auch im zweikomponentigen SCF-Verfahren benutzt wird^[47,48]. D ist die Einteilchendichtematrix, äquivalent zur Definition in Gl. 4 von Ref. 47. Da die Grundzustandsdichte hermitesch und der Coulomboperator symmetrisch ist, stellt $J_{\mu\nu}$ eine reelle, symmetrische Matrix dar. Der entsprechende $E_{\text{ind}}^{(2), B \rightarrow A}$ -Term wird durch Vertauschung der Indizes A mit B sowie a und i mit b und j erhalten.

6.2.2 Dispersion zweiter Ordnung in GW-SAPT

Die Dispersion zweiter Ordnung in Gl. 2.34 kann, nach einer Casimir-Polder-Transformation^[72], als Integral über imaginäre Frequenzen der Antwortfunktion $\chi(\omega)$ dargestellt werden^[68,154,158]:

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = -\frac{1}{4\pi} \sum_{ai} \sum_{pq} \sum_{bj} \sum_{tu} (ai|bj)(pq|tu) \times \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{ai,pq}^A(i\omega') \chi_{bj,tu}^B(i\omega') d\omega'. \quad (6.4)$$

Mithilfe der Eigenwerte ω und Eigenvektoren $\{X, Y\}$ kann Gl. 6.4 analytisch integriert werden. Die Dispersionsenergie wird als

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = \sum_{m,n} \frac{|Z_{mn}|^2}{\omega_m^A - \omega_n^B} \quad (6.5)$$

erhalten, wobei m und n über alle Anregungen der Subsysteme laufen. Der komplexe Zähler nimmt dabei für generalisierte komplexe Spinoren folgende Struktur an:

$$Z_{mn} = \sum_{ai} \sum_{bj} [X_{ai,m}^A X_{ai,n}^B (ai|jb) + X_{ai,m}^A Y_{ai,n}^B (ai|bj) + Y_{ai,m}^A X_{ai,n}^B (bj|ai) + Y_{ai,m}^A Y_{ai,n}^B (jb|ai)], \quad (6.6)$$

wobei sich diese für abgeschlossenschalige (Kramers-symmetrische) Systeme oder reelle Orbitale wesentlich vereinfachen lässt:

$$Z_{mn} = \sum_{ai} \sum_{bj} (X + Y)_{ai,m}^A (X + Y)_{j,b,n}^B (ai|bj). \quad (6.7)$$

Da die Mehrheit der van-der-Waals-Komplexe zwischen abgeschlossenschaligen Molekülen gebildet wird, ist dies durchaus von Interesse.

6.3 Technische Details und Skalierung von GW-SAPT

Gl. 6.2 und 6.5 wurden in das Programmpaket TURBOMOLE implementiert. Da zur Berechnung der Dispersionsenergie (Gl. 6.5) alle Anregungsenergien aus der GW-BSE-Methode benötigt werden, skaliert das GW-SAPT-Verfahren mit $(n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}})^3 \approx N^6$, wobei N mit der Systemgröße wächst. Diese Skalierung entspricht der vollständigen Diagonalisierung einer Matrix der Dimension $(n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}})$. GW-SAPT zeigt damit das gleiche Skalierungsverhalten wie DFT-SAPT^[154,156] und SAPT(HF)^[68]. Die Induktionsenergie (Gl. 6.2) lässt sich alternativ auch als lineares Gleichungssystem, ähnlich einer statischen Polarisierbarkeit, iterativ lösen^[158]. Für die Lösung dieses Gleichungssystems muss nur ein Aufwand entsprechend $(n_{\text{occ}} \times n_{\text{virt}})^2 \approx N^4$ aufgebracht werden^[159]. Da jedoch alle Eigenwerte und Eigenvektoren der GW-BSE-Methode vorliegen, wird in dieser Arbeit die Induktionsenergie direkt aus diesen nach Gl. 6.2 berechnet.

7 Ergebnisse

In den vorangegangenen vier Kapiteln wurden neue Methoden vorgestellt, welche in das Programmpaket TURBOMOLE implementiert wurden. Diese werden nun in der gleichen Reihenfolge wie zuvor besprochen. Es folgt ein kurzer Abriss zur Erklärung der gewählten Reihenfolge. Die zuerst in Kap. 3 besprochene *GW*-Methode berechnet Quasiteilchenenergien zu den Orbitalen eines Moleküls. Diese Quasiteilchenenergien entsprechen der Energie, die benötigt wird um ein Elektron aus einem besetzten Orbital zu entfernen (Ionisierungspotential), oder um eine Elektron in ein leeres Orbital hinzuzufügen (Elektronenaffinität). Es besteht daher ein direkter Bezug zu vertikalen Ionisierungspotentialen von Atomen und Molekülen.

Das Quasiteilchenspektrum, welches aus der *GW*-Methode erhalten wird, dient weiterhin als Grundlage für die, in der Bethe-Salpeter-Gleichung auftretenden, Matrixelemente in Kap. 4. Die sich daraus zusammensetzende *GW*-BSE-Methode dient der Berechnung elektronischer Anregungen, ähnlich der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie. Die einzelnen elektronischen Anregungen korrelieren dabei mit experimentell beobachteten Banden in Absorptions- oder Emissionsspektren von Molekülen.

Die Gesamtheit aller elektronischen Anregungen beschreibt auch den Einfluss, den Elektronen gegenseitig auf sich ausüben, oder, wie der Theoretiker es nennt, wie sie korrelieren. Die grundlegendste Energie eines Systems ist seine Gesamtenergie. Schlägt man im Lehrbuch *Modern Quantum Chemistry* von Szabo und Ostlund nach, so lernt man, dass die Gesamtenergie des Systems aus dem Hartree-Fock-Erwartungswert sowie der Korrelationsenergie besteht. Mittels der RPA aus Kap. 5 kann diese Korrelationsenergie aus dem Kollektiv aller Anregungsenergien der Bethe-Salpeter-Gleichung berechnet werden.

Obwohl die Gesamtenergie eines Systems mit vielen seiner Eigenschaften verknüpft ist, besteht manchmal vorwiegend Interesse an der Bindungsenergie von zwei Systemen. Ist die Wechselwirkung dieser beiden Systeme schwach, so kann deren Bindungsenergie aus der symmetrieadaptierten Störungstheorie (SAPT) in Kap. 6 entwickelt werden. Bei der Dispersion handelt es sich wohl um den bekanntesten Energiebeitrag der sich daraus ergibt. Die Dispersion ist die korrelierte Bewegung der Elektronen aus einem Subsystem mit den Elektronen des anderen Subsystems, also die Antwort der Elektronen eines Subsystems auf die Anwesenheit des anderen Subsystems. Über die Verknüpfung der Antwortfunktionen beider Subsysteme, welche man erhält, wenn man die Bethe-Salpeter-Gleichung für beide getrennt löst, kann daher die Dispersionsenergie berechnet werden.

7.1 Quasiteilchenenergien aus der *GW*-Methode

Quasiteilchenenergien (und eventuell Quasiteilchenamplituden) aus der *GW*-Methode bilden die Grundlage für viele anderen Verfahren (*GW*-BSE, RPA und *GW*-SAPT), welche in dieser Arbeit vorgestellt worden sind. Da diese von großer Wichtigkeit für alle anderen Verfahren sind, werden sie zuerst besprochen. In Kap. 3 wurden die Verfahren vorgestellt, welche im Zuge dieser Arbeit implementiert wurden, aus welcher sich Quasiteilchenenergien erhalten lassen. Insbesondere gehören dazu die spektralen Varianten G_0W_0 und *evGW* aus Kap. 3.4 sowie die auxiliären Unterraumvarianten RI-AC- G_0W_0 /RI-AC-*evGW* und RI-CD- G_0W_0 /RI-CD-*evGW* aus Kap. 3.5. Der spektrale *GW*-Ansatz ist sowohl für einkomponentige Orbitale als auch für generalisierte zweikomponentige Spinoren verfügbar. Er kann daher für Systeme im starken Magnetfeld, offenschalige Systeme mit Spin-Bahn-Kopplung, oder auch andere exotische Systeme verwendet werden, benötigt aber um zwei Größenordnungen mehr Rechenleistung und Ressourcen als der auxiliäre Unterraumansatz. Letzterer dient als leistungsfähiges Werkzeug, ist im Fall von zweikomponentige Spinoren allerdings auf Kramers-symmetrische Systeme beschränkt. Letzteres schließt offenschalige Systeme in Verbindung mit Spin-Bahn-Kopplung aus. Nichtrelativistische, feldfreie Rechnungen unterliegen jedoch keinerlei Einschränkungen. In allen in diesem Kapitel durchgeführten Berechnungen wurde die DFT-Referenz auf 10^{-9} Hartree oder besser konvergiert, und es wurde ein numerisches Integrationsgitter der Größe 3 (gridsize 3)^[160] oder besser verwendet. Des Weiteren nutzen alle *GW*-Rechnungen die RI-Näherung, wobei die MP2-gefitteten Auxiliärbasen (CBAS)^[161–163] in der entsprechenden Qualität genutzt wurden. Für alle DFT-Rechnungen außerhalb von Magnetfeldern wurde der Coulombterm ebenfalls in der RI-Näherung berechnet, wobei die entsprechenden Coulomb-gefitteten Auxiliärbasen (JBAS)^[164] genutzt wurden. Die EOM-IP-CCSD-Referenzwerte für die Atome H-Ne im Magnetfeld wurden mir freundlicherweise von Dr. Stella Stopkowicz und Florian Hampe von der Universität Mainz vorab zur Verfügung gestellt.

7.1.1 Die spektrale G_0W_0 und *evGW*-Methoden im starken Magnetfeld

Starke Magnetfelder stellen eine Herausforderung für quantenchemische Methoden dar, besonders wenn die Stärke des Magnetfelds in den Bereich von atomaren Einheiten vorrückt. Eine Magnetfeldstärke von 1 a.u. entspricht $2.35 \cdot 10^5$ Tesla, einem vielfachen der stärksten Magnetfelder, welche auf der Erde erzeugt werden können. Dennoch treten Magnetfelder dieser Stärke im kosmischen Bereich, z.B. in weißen Zwergsternen, auf^[165]. Bei diesen Magnetfeldstärken können störungstheoretische Ansätze nicht mehr benutzt werden, da die Störung zu groß ist. Für den aus dem Magnetfeld hervorgehenden Term kann in etwa die gleiche Größenordnung

Tab. 7.1: G_0W_0 @PBE0/def2-QZVP-Quasiteilchenenergien des HOMO als Funktion der Magnetfeldstärke. Alle Werte in eV.

Atom	IP ^a /eV	B/B_0					
		0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
H	13.606	-13.16	-13.83	-14.48	-15.11	-15.71	-16.29
He	24.592	-24.05	-23.36	-22.66	-21.95	-21.21	-20.47
Li	5.392	-5.73	-6.34	-6.81	-7.14	-7.49	-8.13
Be	9.323	-9.13	-8.40	-8.77	-9.81	-10.75	-11.61
B	8.300	-8.01	-9.34	-10.57	-10.89	-11.39	-11.84
C	11.267	-11.01	-11.67	-12.28	-12.85	-13.38	-12.57
N	14.553	-14.14	-14.12	-14.05	-13.93	-13.76	-13.55
O	13.618	-13.19	-13.17	-13.11	-13.00	-12.85	-12.65
F	17.441	-17.08	-16.37	-15.65	-14.91	-14.13	-13.33
Ne	21.616	-21.06	-19.68	-18.28	-16.85	-15.38	-13.89

a) CCSDTQ5 Ionisierungspotential (feldfrei) aus Ref. 170.

wie für den Coulomboperator angenommen werden^[166]. Da der erforderliche magnetische Hamiltonian für Magnetfelder^[167],

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{1}{2} \sum_i B \cdot I_i^O + B \cdot S + \frac{1}{8} \sum_i \left\{ B^2 \vec{r}_i^{O^2} - (B \cdot \vec{r}_i^O)^2 \right\}, \quad (7.1)$$

allerdings komplex ist, und für die meisten Systeme auch die Kramers-Symmetrie bricht, muss eine vollständig generalisierte Formulierung der Spinoren benutzt werden. Daher kann weder die GW -Methode von van Setten *et al.*^[25], welche auf reelle Orbitale beschränkt ist, noch die von Kühn und Weigend^[88], welche auf Kramers-symmetrische Systeme beschränkt ist, benutzt werden. Die in Kap. 3 vorgestellte generalisierte GW -Methode erfordert jedoch keine Einschränkung bei der Struktur und Symmetrie der Spinoren, und kann daher benutzt werden. Da der Beitrag des Magnetfelds ein reiner Einelektronenterm ist, ergeben sich für G_0W_0 und $evGW$ keine neuen Beiträge aus dem magnetischen Hamiltonoperator. Für G_0W_0 und $evGW$ wurden die Quasiteilchenenergien im Magnetfeld für eine PBE0-Referenz^[108,168,169] erhalten, unter Verwendung der def2-QZVP-Basissätze von Weigend und Ahlrichs^[109].

Tab. 7.1, Tab. 7.2 und Tab. 7.3 geben die für Magnetfeldstärken von 0.00 bis 0.25 a.u. erhaltenen Niveaus des HOMO der Atome H-Ne an. Die von Hampe und Stopkowicz erhaltenen EOM-IP-CCSD-Daten dienen dabei als Referenz. Letztere reproduzieren die von Klopper *et al.* mittels CCSDTQ5 erhaltenen Werte^[170] für den feldfreien Ansatz hervorragend. Die $evGW$ -Methode kann diese Werte ebenfalls sehr gut reproduzieren. Da die auftretenden Unterschiede in der Quasiteilchenenergie konstant in der Magnetfeldstärke sind, kann man eine Korrektur für den feldfreien Fall von $B = 0$ berechnen und auf alle weiteren Magnetfeldstärken anwenden. Die Leistung welche $evGW$ für H und He zeigt ist beachtlich, wenn man bedenkt, dass die GW -Methode nicht frei von Selbstwechselwirkung ist. Für beide Fälle ergeben sich Fehler

Tab. 7.2: *evGW*@PBE0/def2-QZVP-Quasiteilchenenergien des HOMO als Funktion der Magnetfeldstärke. Alle Werte in eV.

Atom	IP ^a /eV	B/B_0					
		0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
H	13.606	-13.56	-14.22	-14.86	-15.47	-16.06	-16.62
He	24.592	-24.68	-23.99	-23.29	-22.56	-21.82	-21.06
Li	5.392	-5.78	-6.38	-6.82	-7.13	-7.52	-8.14
Be	9.323	-9.21	-8.47	-9.06	-10.09	-11.02	-11.87
B	8.300	-8.40	-9.72	-10.94	-11.27	-11.75	-12.18
C	11.267	-11.52	-12.16	-12.77	-13.32	-13.71	-12.76
N	14.553	-14.75	-14.72	-14.64	-14.51	-14.33	-14.11
O	13.618	-13.77	-13.74	-13.67	-13.55	-13.38	-13.18
F	17.441	-17.76	-17.05	-16.32	-15.56	-14.77	-13.96
Ne	21.616	-21.84	-20.46	-19.05	-17.61	-16.13	-14.63

a) CCSDTQ5 Ionisierungspotential (feldfrei) aus Ref. 170.

Tab. 7.3: EOM-IP-CCSD-Referenzwerte von Hampe und Stopkowicz als Funktion der Magnetfeldstärke. Alle Werte in eV.

Atom	IP ^a /eV	B/B_0					
		0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
H	13.606	13.60	14.27	14.90	15.50	16.06	16.60
He	24.592	24.57	23.88	23.17	22.45	21.70	20.94
Li	5.392	5.39	5.97	6.39	6.68	7.12	7.73
Be	9.323	9.32	8.59	9.02	10.04	10.96	11.79
B	8.300	8.35	9.66	10.87	11.11	11.59	12.02
C	11.267	11.32	11.98	12.58	13.13	13.37	12.42
N	14.553	14.57	14.55	14.46	14.33	14.14	13.91
O	13.618	13.57	13.55	13.47	13.34	13.17	12.95
F	17.441	17.37	16.67	15.95	15.19	14.40	13.59
Ne	21.616	21.49	20.11	18.70	17.26	15.78	14.27

a) CCSDTQ5-Ionisierungspotential (feldfrei) aus Ref. 170.

im Bereich von ca. 0.1 eV, entsprechend 0.5 % der gesamten Quasiteilchenenergie. Für die Elemente der zweiten Periode ergeben sich wesentlich größere Abweichungen im Bereich von 0.1-0.4 eV, was typische Werte für die Fehler der *GW*-Methode, auch im Vergleich zum Experiment, sind^[74]. Die durchschnittliche Abweichung der *evGW*-Quasiteilchenenergien im Vergleich zu denen von EOM-IP-CCSD beträgt 0.20 eV, bei einer Standardabweichung von 0.15 eV. Die Tabellen 7.1, 7.2 und 7.3 zeigen den Trend, dass für die erste Hälfte einer Periode (H; Li, Be, B, C) die Quasiteilchenenergie mit der Feldstärke erst zunimmt, während es in der zweiten Hälfte (He; N, O, F, Ne) mit steigender Magnetfeldstärke erst abnimmt. Das Verhalten der einzelnen Atome ist jedoch durchaus komplex, verursacht durch die, bei diesen Feldstärken, teilweise geänderten Orbitalbesetzungen. Für Beryllium ergibt sich z.B. schon ab einer Feldstärke von 0.1 a.u. ein Triplett als Grundzustand. Mit steigender Magnetfeldstärke wird das $2p_{-1}$ -Orbital gegenüber dem $2s$ -Orbital energetisch begünstigt, wodurch sich im untersuchten Bereich von 0.00 bis

0.25 a.u. für Beryllium, durch die energetische Nähe der (im magnetfeldfreien Grundzustand entarteten) $2p$ -Orbitale zum $2s$ -Orbital, ein Minimum ergibt. Für die anderen (nicht wasserstoffartigen) Atome findet dieser Übergang zu Grundzuständen höherer Multiplizität ebenfalls statt, allerdings erst bei höheren Magnetfeldstärken. Ein großer Vorteil der GW -Methode liegt darin, dass die Quasiteilchenenergien aller Orbitale simultan erhalten werden. Dies ist bei der EOM-IP-CCSD-Rechnung nicht der Fall, jeder Zustand muss einzeln berechnet werden. Gerade für Rumpforbitale ist dies aufwendig und nicht immer möglich.

7.1.2 Die RI-AC- G_0W_0 -, RI-CD- G_0W_0 - und spektrale G_0W_0 -Methode für quasirelativistische Rechnungen

Für zweikomponentige, quasirelativistische, Berechnungen von abgeschlossenschaligen (Kramers-symmetrischen) Systemen ist es möglich, eine GW -Rechnung im auxiliären Unterraumansatz durchzuführen. Die Genauigkeit dieser Ansätze wurde in Kap. 3.5.7 bereits für den nichtrelativistischen GW_{27} -Testsatz verifiziert, und soll nun für zweikomponentige quasirelativistische Moleküle getestet werden. Hierzu wurden die Quasiteilchenenergien des höchsten besetzten Spinors sowie des niedrigsten unbesetzten Spinors der Varianten G_0W_0 , RI-AC- G_0W_0 und RI-CD- G_0W_0 an einer PBE0-Referenz verglichen. Als Basissatz wurden die relativistisch kontrahierten dhf-TZVP-2c- und dhf-QZVP-2c-Basissätze von Baldes und Wiegend^[92] in Verbindung mit den Spin-Bahn-ECPs vom Typ ECP-XXMDF für Au(60)^[110], Cd(60)^[110], Hf(60)^[171], Hg(60)^[110], I(28)^[172], Pb(60)^[173] und Tl(60)^[173] genutzt. Die in Klammer neben dem Elemente angegebene Zahl bezeichnet dabei die XX Rumpfelektronen, welche durch das ECP beschrieben werden. Für TIH ($r_{\text{TI-H}} = 187.0 \text{ pm}$)^[174], AuH ($r_{\text{Au-H}} = 152.4 \text{ pm}$)^[174], I₂ ($r_{\text{I-I}} = 266.6 \text{ pm}$)^[174,175] und HfO ($r_{\text{Hf-O}} = 172.3 \text{ pm}$)^[174] wurden die Bindungslängen der Literatur entnommen, für Pb₆ wurde die Struktur mittels der zweikomponentigen PBE0/dhf-TZVP-2c-Methode optimiert.

Tab. 7.4: Vergleich der G_0W_0 -, RI-AC- G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Korrelationsselbstenergien Σ_C für das HOMO einer Auswahl an Atomen und Molekülen. G_0W_0 -, RI-AC- G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Rechnungen wurden an einer PBE0/dhf-QZVP-2c-Referenz durchgeführt. Für Pb₆ wurde eine PBE0/dhf-TZVP-2c-Referenz benutzt. Alle Werte in eV.

	G_0W_0		AC- G_0W_0		CD- G_0W_0
	Σ_C	IP	Σ_C	IP	IP
Cd	-1.386	8.79	-1.386	8.79	8.77
Hg	-1.454	10.21	-1.454	10.21	10.20
TIH	-0.542	8.10	-0.541	8.10	8.07
AuH	-0.464	9.93	-0.464	9.93	9.90
I ₂	-0.255	9.13	-0.255	9.13	9.11
HfO	-1.242	7.82	-1.242	7.82	7.81
Pb ₆	-0.755	6.24	-0.755	6.24	6.24

Tab. 7.5: Vergleich der G_0W_0 -, RI-AC- G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Korrelationselbstenergien Σ_C für das LUMO einer Auswahl an Atomen und Molekülen. G_0W_0 -, RI-AC- G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Rechnungen wurden an einer PBE0/dhf-QZVP-2c-Referenz durchgeführt. Für Pb_6 wurde eine PBE0/dhf-TZVP-2c-Referenz benutzt. Alle Werte in eV.

	G_0W_0		AC- G_0W_0		CD- G_0W_0
	Σ_C	LUMO	Σ_C	LUMO	LUMO
Cd	-0.503	0.91	-0.503	0.91	0.90
Hg	-0.459	0.97	-0.459	0.97	0.97
TIH	-0.846	-0.11	-0.846	-0.11	-0.12
AuH	-0.977	-0.46	-0.977	-0.46	-0.47
I ₂	-1.337	-1.70	-1.337	-1.70	-1.71
HfO	-2.412	-0.34	-2.411	-0.34	-0.42
Pb ₆	-1.223	-1.98	-1.223	-1.98	-1.99

Wie in Tab. 7.5 gezeigt, sind die Fehler der RI-AC- G_0W_0 -Variante im zweikomponentigen Fall im Bereich von ca. 1 meV, was im Vergleich zum Fehler der Methode vernachlässigbar ist. Die Ergebnisse der Konturdeformationsvariante RI-CD- G_0W_0 weichen etwas stärker ab, wobei die Lösungen der Quasiteilchengleichungen iterativ erhalten wurden, während diese für die beiden anderen Varianten linearisiert wurden. Die größte Abweichung von RI-CD- G_0W_0 wurde für das LUMO des HfO-Moleküls gefunden, daher wurde für dieses die Quasiteilchengleichung graphische gelöst. Das Ergebnis ist in Abb. 7.1 dargestellt. Man erkennt, dass die graphische Lösung der spektralen G_0W_0 -Variante sehr gut mit dem Ergebnis der RI-CD- G_0W_0 -Rechnung übereinstimmt. Für das LUMO des HfO weicht, bedingt durch die verhältnismäßig hohe Krümmung und komplexe Struktur der Selbstenergie, die linearisierte Lösung der Quasiteilchenenergie stärker von der exakten Lösung ab, als es für die anderen Moleküle beobachtet wird. Die restlichen Abweichungen von 10-20 meV sind um eine Größenordnung geringer als die von Govoni und Galli^[176] bei einem entsprechenden Vergleich gefundenen Abweichungen, welche sich durch verschiedene Implementierungen der GW -Methode ergeben. RI-AC- G_0W_0 und RI-CD- G_0W_0 reproduzieren daher die spektralen G_0W_0 -Ergebnisse nahezu ideal.

Weitaus dramatischer sind die Auswirkungen auf die Rechenzeit, welche für die N^4 -skalierenden Varianten RI-AC- G_0W_0 und RI-CD- G_0W_0 weitaus niedriger ausfällt. Für den Fall des größten getesteten Moleküls, dem Bleicluster Pb_6 , sinkt die benötigte Rechenzeit von 38 Stunden auf zehn Xeon E5-2687W Kernen auf 33 Minuten (!) auf einem einzelnen Kern dieses Prozessors. Der spektrale G_0W_0 -Ansatz benötigt mehr als 600-mal mehr Rechenzeit als die auxiliären Unterraumansätze RI-AC- G_0W_0 und RI-CD- G_0W_0 . Durch den massiven Vorteil in der Rechenzeit sind RI-AC- G_0W_0 und RI-CD- G_0W_0 für zweikomponentige Referenzen dem spektralen G_0W_0 immer vorzuziehen. Nur für zweikomponentige, offenschalige (nicht Kramers-symmetrische) Referenzen muss der spektrale Ansatz genutzt werden, da die auxiliären Unterraumansätze nicht zur Verfügung stehen.

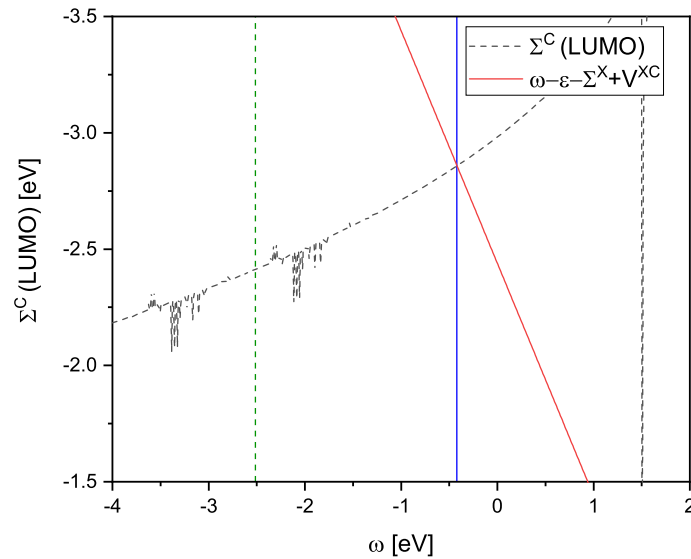


Abb. 7.1: Schwarze Linie: Selbstenergie Σ_C des LUMOs von HfO als Funktion der Frequenz ω . Rote Linie: $(\omega - \varepsilon - \Sigma^X + V^{XC})$, Schnittpunkte dieser Funktion mit der Selbstenergie stellen graphische Lösungen der Quasiteilchenenergie dar. Blaue Linie: Mit RI-CD- G_0W_0 erhaltene Quasiteilchenenergie bei -0.420 eV. Grüne Linie: Die PBE0-Orbitalenergie des LUMOs bei -2.516 eV.

7.1.3 Test der Leistungsfähigkeit der G_0W_0 - und RI-AC- G_0W_0 -Methoden

Die nicht-iterative G_0W_0 -Methode, vor allem die auxiliären Unterraumvarianten RI-AC/CD- G_0W_0 , erlauben die Betrachtung von Verbindungen mit einer signifikanten Anzahl an Atomen. Daher werden hier zwei Testanwendungen vorgeführt. Diese sollen demonstrieren, dass sich auch Systeme bestehend aus hunderten Atomen mit den in Kap. 3 beschriebenen GW -Varianten effizient bearbeiten lassen.

Das C_{60} -Dimer

Das C_{60} -Dimer (D_{2h} -Symmetrie^[177]) besteht ausschließlich aus dem leichten Element Kohlenstoff, daher genügt hier eine nichtrelativistische Beschreibung. In der def2-TZVPP-Basis^[109] besitzt dieses System somit 3720 Basisfunktionen sowie 720 Elektronen. Daraus ergibt sich, bei einem abgeschlossenschaligen System, eine Tensorraumgröße von $1.2 \cdot 10^6$. Um ein Eigenwertproblem dieser Größe für den spektralen G_0W_0 -Ansatz zu lösen benötigt man ca. 11 000 GB Arbeitsspeicher, welche schlicht nicht zur Verfügung standen. Durch Ausnutzung der Symmetrie konnte das Problem jedoch auf acht Probleme, entsprechend den acht IRREPs der Punktgruppe D_{2h} , reduziert werden. Dadurch mussten nur Eigenwertprobleme mit einer Tensorraumgröße von $1.5 \cdot 10^5$ gelöst werden, welche nur noch knapp 167 GB RAM benötigten. Die Berechnung der Quasiteilchenenergien mit dem spektralen G_0W_0 -Ansatz beanspruchte weiterhin 7940h CPU-Zeit auf CPUs vom Typ Intel Xeon E5-2687W.

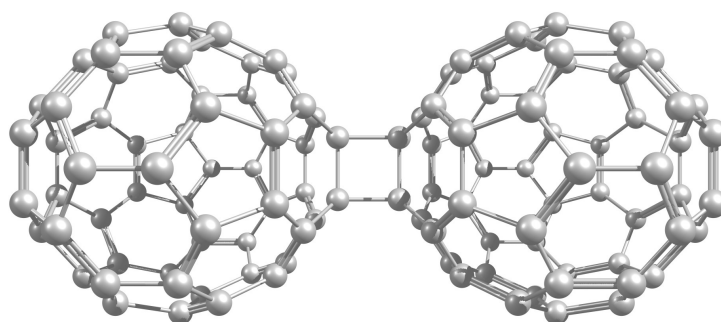


Abb. 7.2: Das C_{60} -Dimer in D_{2h} -Symmetrie.

Tab. 7.6: Quasiteilchenenergien und zugehörige Orbitalenergien des C_{60} -Dimers in D_{2h} -Symmetrie. Es wurde eine PBE0/def2-TZVPP-Referenz benutzt. $\Delta(\Sigma_C)$ beschreibt die Differenz der Selbstenergie zwischen G_0W_0 und RI-AC- G_0W_0 . Die Struktur wurde Ref. 177 entnommen. Alle Werte in eV.

	B_{2u}	B_{3g}	B_{3u} besetzt	A_u	B_{2g}	A_g	B_{2u} virtuell	B_{1u}
$\Delta(\Sigma_C)$	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001
QP	-7.37	-7.34	-7.25	-7.22	-7.17	-2.87	-2.86	-2.80
DFT	-6.58	-6.55	-6.45	-6.44	-6.38	-3.71	-3.69	-3.65

Benutzt man die auxiliäre Unterraummethode RI-AC- G_0W_0 , so benötigt dieselbe Rechnung 24GB Arbeitsspeicher und 8h CPU-Zeit auf CPUs vom gleichen Typ, woraus sich eine Beschleunigung um den Faktor 1000 ergibt. Der Fehler für die Selbstenergie der Valenzorbitale ist dabei, wie in Tab. 7.6 angegeben, im Bereich von 0-2meV. Ähnliches gilt für die aus der Selbstenergie berechneten Quasiteilchenenergien. Dieses Beispiel belegt die Zuverlässigkeit von RI-AC- G_0W_0 für Valenzorbitale, auch abseits von Testsystemen. Außerdem werden klar die Grenzen des spektralen G_0W_0 -Ansatzes aufgezeigt, welcher, in diesem Beispiel, am Limit der momentan verfügbaren Hardware läuft. Die auxiliären Unterraumansätze hingegen haben keinerlei Probleme mit Systemen, die aus mehreren hundert Atomen bestehen. Effektiv wird die benötigte Rechenzeit für das selbe System auf Stunden anstatt Wochen reduziert.

[$Au_{25}(SCH_3)_{18}]^-$: HOMO-LUMO-Lücke eines Goldcluster in der RI-AC- G_0W_0 -Methode

Goldnanocluster haben in der Literatur durch ihre Eigenschaft der Quanteneinschränkung, welche auftritt wenn das Molekül kleiner ist als die Wellenlänge des Lichts mit dem es interagiert, Aufmerksamkeit erhalten. Speziell Goldcluster wie Au_{25} waren dabei Ziel von Untersuchungen^[178,179]. Da Aikens mittels quantenchemischer Untersuchungen bereits zeigen konnte, dass sich die elektronischen Eigenschaften des Au_{25} -Clusters nur leicht mit den ihn umhüllenden Liganden ändern, wird die Untersuchung auf das System mit dem Methylthiolatliganden(-SCH₃) beschränkt. Die Geometrie wurde dabei mittels der zweikomponentigen PBE/dhf-SV(P)-2c-Methode^[92,108,168] mit einem ECP vom Typ ECP-60MDF für Au optimiert. Die RI-AC- G_0W_0 -Quasiteilchenenergien wurden dann auf Basis der zwei-

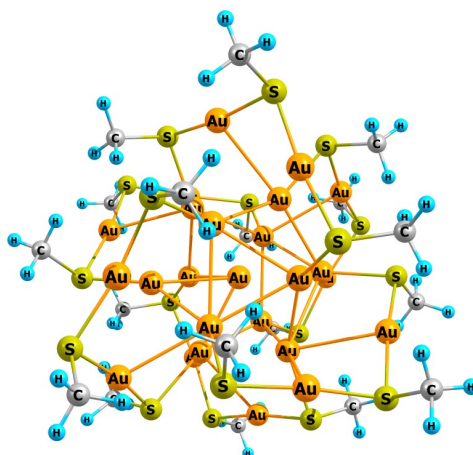


Abb. 7.3: Mit PBE/dhf-SVP-2c optimierte Struktur des $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ -Clusters.

komponentigen PBE/dhf-TZVP(P)-2c- und PBE0/dhf-TZVP(P)-2c-Referenzen berechnet. Tab. 7.7 zeigt die Auswirkungen der RI-AC- G_0W_0 -Rechnung auf die HOMO-LUMO-Lücke.

Tab. 7.7: Quasiteilchenenergien und zugehörige Orbitalenergien des $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ -Clusters für eine PBE- und PBE0-Referenz. Alle Berechnungen wurden mit dem dhf-TZVP(P)-2c-Basissatz und dem entsprechenden ECP-60MDF Spin-Bahn-ECP durchgeführt. Alle Werte in eV.

	PBE		PBE0		Jung ^[180]
	DFT	RI-AC- G_0W_0	DFT	RI-AC- G_0W_0	Δ -SCF
IP(-HOMO)	1.97	3.09	2.68	3.17	2.81
EA(-LUMO)	0.87	-0.04	0.46	-0.39	-0.94
Lücke	1.10	3.13	2.22	3.55	-

Die zu kleinen HOMO-LUMO-Lücken von PBE und PBE0 werden deutlich erhöht. Das LUMO, welches mit beiden DFT-Funktionalen ein negatives Vorzeichen aufweist, wird in den positiven Bereich verschoben. Betrachtet man die Energien der HOMOs (welche dem negativen Ionisierungspotential entsprechen sollten), so stellt man fest, dass RI-AC- G_0W_0 die Unterschiede der zugrunde liegenden Funktionale nahezu vollständig aufheben kann. Die aus einer PBE sowie PBE0 erhaltenen Quasiteilchenenergien der HOMOs sind nach der RI-AC- G_0W_0 -Rechnung nahezu identisch. Dieser nivellierende Effekt der G_0W_0 -Methode ist erwünscht, und erspart lange Testreihen zur Suche des optimalen Funktionals. Die erhaltenen Werte sind gut vergleichbar mit denen von Jung *et al.*^[180] Letztere wurden allerdings mittels Δ SCF, und nur unter Berücksichtigung skalarelastischer Effekte, berechnet. Man kann daher davon ausgehen, dass die mittels RI-AC- G_0W_0 berechneten Werte in Tab. 7.7 präziser sind. Die Durchführung der zweikomponentigen RI-AC- G_0W_0 @PBE0/dhf-TZVP(P)-2c-Rechnung (6776 Spinoren, 926 aktive Elektronen) erforderte dabei ca. 91 Stunden auf 16 Prozessoren vom Typ Intel Xeon Gold 6154, entsprechend 1460 CPU-Stunden insgesamt. Ein Minimum an 64GB RAM wird benötigt, um die Rechnung effizient durchzuführen. Dieses System

nähert sich damit dem oberen Limit der Möglichkeiten der zweikomponentigen RI-AC- G_0W_0 -Methode auf lokalen Rechencluster an, wobei zukünftige technische Entwicklungen dieses Limit noch wesentlich nach oben setzen werden.

7.2 Anregungsenergien aus der GW-BSE-Methode

Die Berechnung eines elektronischen Anregungsspektrums kann auf Basis des Quasiteilchenspektrums aus einer GW-Rechnung mittels der Bethe-Salpeter-Gleichung erfolgen. Die Theorie zur GW-BSE-Methode wurde in Kap. 4 vorgestellt. Die Leistungsfähigkeit der GW-BSE-Methode für nichtrelativistische Systeme wurde in der Literatur eingehend untersucht, und besonders erwähnenswert ist dabei die Fähigkeit von GW-BSE, Charge-Transfer-Übergänge korrekt zu beschreiben^[37,40,181–184]. Der Einfluss der zugrunde liegenden GW-Variante auf die GW-BSE-Anregungsenergien wurde von Gui *et al.*^[42] untersucht, wobei sich evGW-BSE@PBE0 und QP-scGW-BSE gegenüber der einfacheren G_0W_0 -BSE@PBE0-Variante als überlegen herausgestellt haben. Letztere hängt am stärksten von der zugrunde liegenden DFT-Referenz ab. Bruneval und Marques haben Testrechnungen an verschiedenen G_0W_0 @DFT-Referenzen^[26] durchgeführt, und die Verwendung von Funktionalen mit einem hohen Anteil an Hartree-Fock-Austausch empfohlen. Insbesondere die Funktionale BHLYP (50 % HF-Austausch) und CAM-B3LYP (19-65 % HF-Austausch)^[135] haben sich bei dieser Studie als vorteilhaft herausgestellt^[26]. Allerdings beurteilte die Studie von Bruneval und Marques nur die Quasiteilchenenergien der HOMOs im Vergleich zum Ionisierungspotential. Rangel *et al.* konnten zeigen, dass evGW diese Abhängigkeit vom verwendeten Funktional nahezu vollständig eliminiert, oder zumindest stark reduziert^[185]. Insbesondere für PBE0^[108,168,169] existiert außerdem eine gute Basis an Vergleichsdaten in der Literatur.

Die hier durchgeführten GW-BSE-Rechnungen nutzen daher eine PBE0- oder BHLYP-Referenz^[186]. Beide Funktionale sind im Programmpaket TURBOMOLE enthalten. Die zugrunde liegenden Quasiteilchenspektren beruhen auf den GW-Methoden, welche in Kap. 3 vorgestellt und in Kap. 7.1 getestet wurden. Diese werden in diesem Kapitel in drei Abstufungen, welche unterschiedliche Anforderungen an Ressourcen und Rechenzeit haben, genutzt. G_0W_0 und evGW basieren auf der spektralen GW-Näherung, und korrigieren die Quasiteilchenenergien von allen Orbitalen. RI-CD- G_0W_0 und RI-CD-evGW basieren auf dem auxiliären Unterraumansatz in Kombination mit Konturdeformation, und korrigieren die Quasiteilchenenergien der zehn höchsten besetzten sowie der zehn niedrigsten unbesetzten Orbitale. RI-AC- G_0W_0 und RI-AC-evGW basieren auf dem auxiliären Unterraumansatz in Kombination mit analytischer Fortsetzung durch Padé-Approximanten, wobei in diesen Methoden nur die Quasiteilchenenergien von HOMO und LUMO korrigiert werden. Für die zur Berechnung der Quasiteilchenspektren benötigte Rechenzeit gilt in etwa:

$$\text{RI-AC-GW} (N^4) < \text{RI-CD-GW} (N^4 - N^5) \approx (\text{c})\text{BSE}(N^4) \ll \text{GW} (N^6). \quad (7.2)$$

Eine Berechnung der Quasiteilchenspektren mittels spektraler G_0W_0 - oder evGW-Methode ist also wesentlich aufwendiger als die darauf folgende Berechnung der Anregungsenergien mit-

tels der BSE. Die auxiliäre Unterraumvariante RI-AC-GW ist hingegen immer möglich, wenn ein BSE-Rechnung an dem vorliegenden System durchführbar ist. Der Aufwand für RI-CD-GW hängt stark von Anzahl und Art der zu korrigierenden Orbitale ab, in der oben gelisteten Variante (± 10 Spinoren/Orbitale, ausgehend von HOMO/LUMO) ist sie doppelt so aufwändig wie eine RI-AC-GW-Rechnung. Da die Wahl der GW-Methode keinen direkten Einfluss auf die Dauer der BSE-Anregungsrechnung hat sollte diese je nach Anforderung und Durchführbarkeit gewählt werden. Insbesondere für Benchmarks und Referenzrechnungen empfehlen sich die (teuren) spektralen G_0W_0 - und $evGW$ -Varianten. Ist eine Berechnung des Quasiteilchenspektrums mit diesen nicht mehr möglich oder sinnvoll, so weicht man auf die auxiliären Unterraummethoden aus. Weitere Details zu den Berechnungen sind den jeweiligen Unterkapiteln zu entnehmen.

7.2.1 Validierung der korrelationsaugmentierten BSE

Leistungsdaten der GW-cBSE-Methode mit dem Testsatz von Thiel

Die Validierung der in Kap. 4.4 vorgestellten korrelationsaugmentierten BSE (cBSE) erfolgt an den organischen Molekülen aus dem Testsatz von Thiel^[187–189]. Dieser beinhaltet nach den von Gui *et al.*^[42] definierten Kriterien 93 Singulett-Anregungen sowie 63 Triplett-Anregungen von organischen Molekülen, die Tab. A.4 und Tab. A.5 entnommen werden können. Doppel- sowie Rydberg-Anregungen wurden dabei aussortiert^[42]. Da die Moleküle des Testsatzes ausschließlich aus Atomen der ersten und zweiten Periode bestehen, ist in diesem Unterkapitel eine nichtrelativistische Betrachtung vollkommen ausreichend. Die G_0W_0 -cBSE- und $evGW$ -cBSE-Rechnungen wurde an einer PBE0/def2-TZVP-Referenz durchgeführt, identisch zur Vorgehensweise von Gui *et al.* in Ref. 42, aus welcher auch die entsprechenden Werte für CC2, TD-PBE0 sowie den GW-BSE-Varianten entnommen wurden.

Tab. 7.8: Abweichungen der Singulett-Anregungen welche in der def2-TZVP-Basis erhalten wurden, im Vergleich zu einer CC3/aug-cc-pVTZ-Referenz. Alle DFT-basierten Rechnungen wurden mit einer PBE0-Referenz durchgeführt. Alle Werte in eV.

	PBE0	CC2	G_0W_0		$evGW$	
			BSE	cBSE	BSE	cBSE
mean	-0.06	0.14	-0.63	-0.46	-0.02	0.14
mean abs.	0.21	0.17	0.63	0.48	0.16	0.23
RMS	0.27	0.23	0.66	0.51	0.21	0.26
std. dev.	0.26	0.18	0.21	0.22	0.21	0.22
max. abs.	0.68	0.92	0.97	0.87	0.48	0.48
median abs.	0.15	0.14	0.70	0.51	0.12	0.24

Bei den Abweichungen der Triplett-Anregungen in Tab. 7.9 erkennt man, dass cBSE eine deutliche Verbesserung gegenüber BSE ist. Die durchschnittlichen Abweichungen der Triplett-Anregungsenergien von den CC3-Referenzwerten werden stark reduziert. Vor allem bei Nut-

Tab. 7.9: Abweichungen der Triplett-Anregungen welche in der def2-TZVP-Basis erhalten wurden, im Vergleich zu einer CC3/aug-cc-pVTZ-Referenz. Alle DFT-basierten Rechnungen wurden mit einer PBE0-Referenz durchgeführt. Alle Werte in eV.

	PBE0	CC2	G_0W_0		evGW	
			BSE	cBSE	BSE	cBSE
mean	-0.48	0.17	-1.14	-0.70	-0.56	-0.09
mean abs.	0.48	0.18	1.14	0.70	0.56	0.14
RMS	0.53	0.22	1.16	0.74	0.60	0.23
std. dev.	0.23	0.13	0.21	0.24	0.22	0.21
max. abs.	0.97	0.53	1.66	1.52	1.05	0.87
median abs.	0.47	0.15	1.12	0.65	0.54	0.07

Tab. 7.10: Abweichungen der S_1 - T_1 -Aufspaltung welche in der def2-TZVP-Basis erhalten wurden, im Vergleich zu einer CC3/aug-cc-pVTZ-Referenz. Alle DFT-basierten Rechnungen wurden mit einer PBE0-Referenz durchgeführt. Alle Werte in eV.

	PBE0	CC2	G_0W_0		evGW	
			BSE	cBSE	BSE	cBSE
mean	0.46	0.04	0.48	0.09	0.48	0.12
mean abs.	0.46	0.10	0.48	0.20	0.48	0.22
RMS	2.25	0.59	2.26	1.06	2.29	1.11
std. dev.	0.21	0.13	0.16	0.22	0.18	0.22
max. abs.	0.98	0.33	0.85	0.37	0.82	0.39
median abs.	0.37	0.05	0.43	0.08	0.41	0.22

zung sehr guter Quasiteilchenspektren, wie sie aus der evGW-Methode erhalten werden, ist cBSE auch TD-DFT deutlich überlegen. Statistisch stößt cBSE in Leistungsregionen vor, die der deutlich aufwendigeren CC2-Methode ähnlich sind. Angesichts der, um mindestens eine Größenordnung, gesunkenen Anforderungen an die Ressourcen ist dies ein beachtliches Ergebnis. Bei den Singulett-Anregungen in Tab. 7.8 sind die Unterschiede zwischen BSE und cBSE deutlich subtiler, was angesichts der ohnehin guten Leistung der evGW-BSE-Methode gewollt ist. Betrachtet man die Unterschiede zwischen BSE und cBSE für einzelne Moleküle genauer, so zeigt sich, dass cBSE in der Tat bevorzugt die Triplett-Anregungen korrigiert. Für Ethen/E-Butadiene/E-Hexatriene wird die erste Triplett-Anregung um jeweils +0.76/+0.72/+0.70 eV verschoben, während die erste Singulett-Anregung nur um +0.15/+0.08/+0.08 eV korrigiert wird. Daher kann auch die Aufspaltung zwischen dem ersten angeregten Singulett- sowie Triplett-Zustand (S_1 - T_1 -Aufspaltung) deutlich verbessert werden. Tab. 7.10 zeigt, dass cBSE bei S_1 - T_1 -Aufspaltungen den Fehler im Vergleich zu BSE und TD-DFT zumindest halbieren kann, wobei die Leistung der CC2-Methode hier nicht ganz erreicht wird.

In Abb. 7.4 sind die Fehler der einzelnen Anregungen grafisch abgebildet. Man erkennt im Plot von evGW-cBSE@PBE0/def2-TZVP einige Triplett-Anregungen bei zu niedriger Energie, welche kaum korrigiert wurden. Dabei handelt es sich um $\pi - \pi^*$ Anregungen von Benzol, Naphtalin, Pyridin und s-Tetrazin. Auffälligerweise liegen die evGW-cBSE-Anregungsenergien

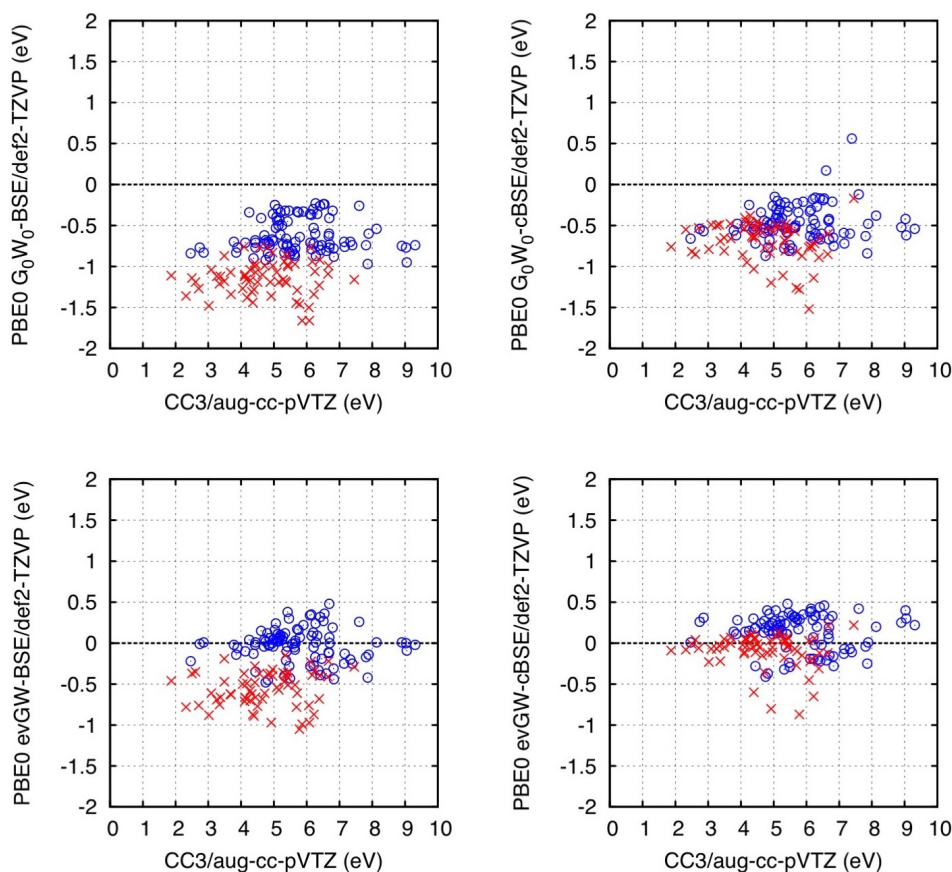


Abb. 7.4: Abweichungen der Singulett- und Triplett-Anregungen von G_0W_0 -BSE@PBE0/def2-TZVP (oben links), G_0W_0 -cBSE@PBE0/def2-TZVP (oben rechts), evGW-BSE@PBE0/def2-TZVP (unten links) und evGW-cBSE@PBE0/def2-TZVP (unten rechts) gegen die CC3/aug-cc-pVTZ-Referenz. Alle Werte in eV.

dieser Anregungen zwischen denen von evGW-BSE und TD-DFT. Dies ist nur für 6 von 63 Anregungen der Fall, alle aus den vier genannten Molekülen, und deckt alle Fehler von mehr als 0.5 eV ab. Für alle verbleibenden Anregungen sind die mit evGW-cBSE erhaltenen Energien größer als jene von evGW-BSE und TD-DFT. Daher wird angenommen, dass die Ursache des Versagens der GW-BSE-Methode bei diesen Triplett-Anregungen verschieden von denen anderer Triplett-Anregungen ist, welche durch die Korrelationsaugmentierung korrekt korrigiert werden.

Diffuse Basissätze für GW-cBSE

Diffuse Basissätze führen zu leicht niedrigeren Anregungsenergien, was die Übereinstimmung für Singulett-Anregungen von evGW-cBSE mit den CC3/aug-cc-pVTZ-Referenzanregungsenergien verbessert.

An den im Vergleich zum def2-TZVP erhöhten maximalen Fehlern in Tab. 7.11 erkennt man jedoch Probleme mit den diffusen Basisätzen. Wie von Bruneval *et al.*^[37], als auch von Gui *et al.*^[42], schon für die GW-BSE-Methode beobachtet, sind die Anregungsenergien mancher

Tab. 7.11: Abweichungen der Singulett- und Triplett-Anregungsenergien welche mit der cBSE/aug-cc-pVTZ-Methode erhalten wurden im Vergleich zu CC3/aug-cc-pVTZ-Referenzwerten. Alle DFT-basierten Rechnungen wurden mit einer PBE0-Referenz durchgeführt. Alle Werte in eV.

	G_0W_0		evGW	
	Singulett	Triplet	Singulett	Triplet
mean	-0.59	-0.91	-0.09	-0.35
mean abs.	0.62	0.91	0.20	0.35
RMS	0.66	0.96	0.26	0.46
std. dev.	0.29	0.29	0.24	0.30
max. abs.	1.41	2.03	0.76	1.48
median abs.	0.61	0.85	0.19	0.27

Tab. 7.12: Abweichungen der S_1-T_1 Aufspaltung welche in der aug-cc-pVTZ-Basis erhalten wurden im Vergleich zu CC3/aug-cc-pVTZ-Referenzwerten. Alle DFT-basierten Rechnungen wurden mit einer PBE0-Referenz durchgeführt. Alle Werte in eV.

	PBE0	CC2	BSE	cBSE
mean	0.36	-0.07	0.48	0.08
mean abs.	0.36	0.10	0.48	0.22
RMS	1.84	0.56	2.32	1.12
std. dev.	0.19	0.10	0.19	0.24
max. abs.	0.95	0.32	0.83	0.40
median abs.	0.32	-0.05	0.44	0.16

Moleküle deutlich zu niedrig. Im Thiel-Testsatz handelt es sich hierbei spezifisch um Acetamid und Propanamid. Die Ursache hierfür liegt nicht in der BSE, sondern in den zu niedrigen Quasiteilchenenergien der LUMOs dieser Moleküle. Dieses Problem tritt speziell in Anwesenheit von diffusen Basisfunktionen auf^[37], beeinflusst dann jedoch sämtliche GW-Varianten^[42]. Ein qualitativ und quantitativ korrektes Quasiteilchenspektrum ist daher die Grundvoraussetzung für akkurate Anregungsenergien aus der (korrelationsaugmentierten) BSE. Fehler aus den Quasiteilchenspektren setzen sich in der GW-BSE-Methode direkt fort. Eine Ausnahme bilden die $S_1 - T_1$ -Aufspaltungen, welche in diesem Fall speziell von Fehlerkompensation profitieren: In nullter Ordnung löschen sich die Quasiteilchenenergien (welche als Differenz eingehen) aus, falls die Anregungen $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_0 \rightarrow T_1$ ähnliche Teilchen- und Lochorbitale besitzen. Letzteres kann durch eine Auswertung des Anregungsvektors festgestellt werden. Die Fehler in den $S_1 - T_1$ -Aufspaltungen, gelistet in Tab. 7.12 für den aug-cc-pVTZ-Basissatz sowie in Tab. 7.10 für den def2-TZVP-Basissatz, zeigen daher keine signifikanten Unterschiede.

Charge-Transfer-Übergänge in der GW-cBSE-Methode

Ausgehend von den Überlegungen in Kap. 4.4 sollte die GW-cBSE-Methode sich für Charge-Transfer-Übergänge kaum von der GW-BSE-Methode unterscheiden. Vergleicht man die entsprechenden Anregungsenergien in Tab. 7.13, welche mit evGW-BSE und evGW-cBSE erhal-

Tab. 7.13: Anregungsenergien von Charge-Transfer-Übergängen (eV) und Charge-Transfer-Überlappungsdiagnostik Λ erhalten in der def2-TZVP-Basis für evGW-BSE@PBE0 und evGW-cBSE@PBE0. Alle Werte in eV.

Molekül	Ang. Zustand	BSE	cBSE	Λ
<i>p</i> NA	2^1A_1	4.47	4.50	0.61
DMABN (C_{2v})	2^1A_1	4.86	4.98	0.74
DMABN (C_s)	2^1A_1	4.80	4.92	0.75
B-TCNE	2^1A_1	3.45	3.44	0.20
PP	2^1B_2	5.18	5.27	0.63
	3^1A_1	5.92	5.89	0.24
HCl	$1^1\Pi$	7.66	7.82	0.51

ten wurden, so bestätigt sich diese Annahme. Vor allem für Anregungen mit kleiner Charge-Transfer-Überlappungsdiagnostik λ ^[190] werden nahezu identische Werte erhalten. λ beschreibt dabei die Überlappung des Lochorbitals (aus dem angeregt wird) mit dem Teilchenorbital (in das angeregt wird). Ein kleiner λ -Wert ist daher gleichzusetzen mit einer guten räumlichen Trennung dieser beiden^[190]. Bei genügender Überlappung wird die Anregung von cBSE zu leicht höherer Energie verschoben, ähnlich zu gewöhnlichen Singulett-Anregungen. Die Annahme, dass cBSE, wie auch BSE, Charge-Transfer-Anregungen korrekt behandelt wurde hiermit bestätigt.

7.2.2 Anregungsenergien von Molekülen mit mindestens einem Schweratom

Die in Kap. 4 vorgestellte Formulierung und Implementierung der BSE sowie der cBSE eignet sich auch für die Betrachtung von Systemen, welche signifikante Spin-Bahn-Effekte zeigen. Hierzu wird ein zweikomponentiger Ansatz mit komplexen Spinoren verwendet, der Spin-Bahn-Operator stammt aus einem effektiven Rumpfpotential (Spin-Bahn-ECP, SO-ECP). Zweikomponentige Rechnungen haben erhöhte Anforderungen an die Flexibilität des Basissatzes, daher wurden die entsprechend erweiterten dhf-TZVP-2c-, dhf-TZVPP-2c- und dhf-QZVP-2c-Basissätze von Weigend und Baldes^[92] genutzt. Man beachte, dass diese für die (leichten) Elemente der ersten und zweiten Periode (H-Ne) identisch zu den entsprechenden def2-Basissätzen^[109] sind. Ergänzend zu den dhf-Basissätzen wurden die Au(60)^[110], Hf(60)^[171], Hg(60)^[110], I(28)^[172], Re(60)^[171], Pb(60)^[173], Pd(28)^[191] und Tl(60)^[173] Spin-Bahn-ECPs vom Typ ECP-XXMDF benutzt. Die in Klammer neben dem Elemente angegebene Zahl bezeichnet dabei die XX Rumpfelektronen, welche durch das ECP beschrieben werden. Alle DFT-Referenz wurden auf 10^{-9} Hartree oder besser konvergiert, und es wurde ein numerisches Integrationsgitter der Größe 3 (gridsize 3) oder besser verwendet. Des Weiteren nutzen alle GW-BSE-Rechnungen die RI-Näherung, wobei die MP2-gefitteten Auxiliärbasen (CBAS)^[161–163] in der entsprechenden Qualität genutzt wurden. Für alle DFT-Rechnungen wurde der Coulomb-

term ebenfalls in der RI-Näherung berechnet, wobei die entsprechenden Coulomb-gefitzten Auxiliärbasen (JBAS)^[164] genutzt wurden.

Anwendung der GW-BSE- und GW-cBSE-Methode auf zweiatomige Moleküle

Um die Leistungsfähigkeit der zweikomponentigen GW-BSE sowie GW-cBSE-Methoden zu untersuchen wurden die Spektren von vier zweiatomigen Molekülen bei einem festen Bindungsabstand betrachtet. Hierzu wurden TIH ($r_{\text{TI-H}} = 187.0 \text{ pm}$)^[174], AuH ($r_{\text{Au-H}} = 152.4 \text{ pm}$)^[174], I₂ ($r_{\text{I-I}} = 266.6 \text{ pm}$)^[174,175] und HfO ($r_{\text{Hf-O}} = 172.3 \text{ pm}$)^[174] ausgewählt. Die Bindungslängen wurden der Literatur entnommen. Zu diesen kleinen Molekülen existieren präzise experimentelle Daten für einige ihrer elektronischen Anregungen. Zudem trägt die Spin-Bahn-Kopplung bei allen signifikant zu den elektronischen Eigenschaften bei, was sie zu idealen Kandidaten für einen Vergleich macht. Für TIH, AuH und I₂ existieren des Weiteren Vergleichsdaten aus anderen quasirelativistischen TD-DFT-Implementierungen^[86,87,119,192]. HfO wurde ausgewählt, da es einen gut separierten Singulett-Grundzustand hat^[193], aber dennoch eine Herausforderung für auf DFT basierte Methoden darstellt, da Korrelationseffekte eine signifikante Rolle spielen. Um die verschiedenen Methoden zu vergleichen wurden Testrechnungen mit TD-DFT, RI-AC- G_0W_0 -BSE, *evGW*-BSE, RI-AC- G_0W_0 -cBSE und *evGW*-cBSE, je an einer zweikomponentigen PBE0- sowie BHLYP-Referenz, durchgeführt. Des Weiteren bietet sich ein Vergleich mit der zweikomponentigen CC2-Methode von Krause und Klopper^[194] an, da die einkomponentige CC2-Methode auch für den Thiel-Testsatz sehr gute Ergebnisse erzielte. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.14 aufgelistet. Des Weiteren wurden Vergleichsrechnungen mittels RI-CD- G_0W_0 -BSE, RI-CD-*evGW*-BSE sowie den entsprechenden cBSE Varianten an der PBE0-Referenz durchgeführt, um den Einfluss der GW-Methode auf die Anregungsenergien abschätzen zu können. Diese Ergebnisse sind in Tab. 7.15 aufgelistet.

Im Einklang mit den Anregungsenergien aus reinen Dichtefunktionalen^[86,87] erzielt TD-DFT auch mit den beiden Hybridfunktionalen PBE0 und BHLYP für TIH und AuH sehr gute Ergebnisse. Im Vergleich zu den TD-DFT-Methoden wurden mittels der CC2-Methode für beide Moleküle höhere Anregungsenergien gefunden, welche das Experiment jedoch ebenfalls gut wiedergeben. Die GW-BSE-Methode hingegen leidet unter ihrer Triplett-Schwäche, welche besonders für G_0W_0 -BSE offensichtlich wird. Die mit dieser Variante berechneten Anregungsenergien unterschätzen die experimentellen Werte teils deutlich, vor allem in Verbindung mit der PBE0-Referenz. *evGW*-BSE verbessert dieses Bild, wie auch im nichtrelativistischen Fall, aber erst GW-cBSE ist in der Lage zuverlässige Anregungsenergien zu liefern.

Für das Iodmolekül verschlechtert sich die Leistung von TD-DFT. Beide Funktionale haben Probleme mit einer konsistenten Vorhersage des Anregungsspektrum. Die nicht korrelationsaugmentierten Varianten der GW-BSE liefern im Allgemeinen zu niedrige Anregungsenergien, vor allem bei G_0W_0 -BSE ist die Abweichung zu den experimentellen Anregungsenergien

Tab. 7.14: Anregungsenergien von TiH , AuH , I_2 und HfO , erhalten in der dhf-QZVP-2c-Basis für die zweikomponentigen TD-DFT-, RI-AC- G_0W_0 -BSE-, evGW-cBSE- und CC2-Methoden. Alle Werte in eV.

Referenz	PBE0	BSE	BSE	cBSE	cBSE	BHLYP	BHLYP	BSE	BSE	cBSE	cBSE	CC2	HF	exp.
		AC- G_0W_0	evGW	AC- G_0W_0	evGW			AC- G_0W_0	evGW	AC- G_0W_0	evGW			
Ti-H ($r_{\text{Ti,H}}=187.0$ pm)														
Zustand														
0^-	1.87	1.23	1.56	1.53	1.84	1.89	1.46	1.61	1.83	1.96	2.20			
0^+	2.04	1.45	1.78	1.69	2.01	2.07	1.64	1.80	1.98	2.13	2.32			2.20 ^[174]
1	2.08	1.48	1.79	1.73	2.02	2.10	1.71	1.84	2.02	2.15	2.37			
1	2.96	2.68	2.81	2.76	2.87	3.07	2.84	2.88	2.97	3.00	3.17			3.00 ^[174]
Au-H ($r_{\text{Au,H}}=152.4$ pm)														
Zustand														
0^-	2.67	1.88	2.21	2.16	2.48	2.55	2.16	2.30	2.44	2.58	3.03			
0^+	3.39	2.60	2.96	2.80	3.14	3.28	2.98	3.11	3.12	3.24	3.49			3.43 ^[174]
0^-	4.45	3.29	3.80	3.66	4.19	4.50	4.01	3.87	4.38	4.23	4.57			
0^+	4.69	3.53	3.96	3.85	4.31	4.66	4.17	4.05	4.54	4.41	4.68			(4.78) ^[174]
I-I ($r_{\text{I,I}}=266.6$ pm)														
Zustand														
2_u	1.34	0.90	1.26	1.16	1.52	1.43	1.15	1.34	1.37	1.56	1.72			1.69 ^[193]
1_u	1.53	1.08	1.43	1.33	1.68	1.60	1.33	1.51	1.53	1.71	1.88			1.84 ^[193]
0_u^-	1.92	1.45	1.79	1.73	2.07	1.97	1.69	1.86	1.93	2.10	2.28			2.13 ^[193]
0_u^+	2.05	1.58	1.93	1.83	2.18	2.14	1.85	2.02	2.07	2.23	2.40			2.37 ^[195]
1_u	2.37	1.92	2.27	2.10	2.44	2.42	2.14	2.31	2.28	2.45	2.58			2.49 ^[193]
1_u	4.50	3.90	4.05	4.32	4.46	4.35	4.08	4.17	4.48	4.57	4.67			4.57 ^[174]
Hf-O ($r_{\text{Hf,O}}=172.3$ pm)														
Zustand														
$3\Delta_1$	0.47	0.22	0.66	0.72	1.30	0.54	0.35	0.61	1.04	1.31	1.20			1.14 ^[196]
$3\Delta_2$	1.61	1.59	0.79	0.86	1.40	0.70	0.58	0.74	1.15	1.42	1.30			1.26 ^[196]
$3\Delta_3$	1.82	1.67	0.94	1.06	1.54	0.88	1.52	0.91	1.33	1.57	1.46			(1.57) ^[196]
1Δ	1.47	1.53	1.27	2.06	1.91	1.60	1.38	1.33	2.06	2.01	2.10			(2.12) ^[196]

Tab. 7.15: Anregungsenergien von TiH, AuH, I₂ und HfO, erhalten in der dhf-QZVP-2c-Basis für die zweikomponentigen TD-DFT-, RI-CD-G₀W₀-BSE-, RI-CD-evGW-cBSE- und CCS-Methoden. Alle Werte in eV.

Methoden	PBE0	BSE	BSE	cBSE	cBSE	BSE	BSE	cBSE	cBSE	CCS	exp.
Referenz	PBE0	CD-evGW	evGW	CD-evGW	evGW	AC-G ₀ W ₀	CD-G ₀ W ₀	AC-G ₀ W ₀	CD-G ₀ W ₀	HF	
Ti-H ($r_{\text{Ti-H}}=187.0$ pm)											
Zustand											
0 ⁻	1.87	1.57	1.56	1.85	1.84	1.23	1.14	1.53	1.43	1.80	
0 ⁺	2.04	1.80	1.78	2.03	2.01	1.45	1.37	1.69	1.60	1.91	2.20 ^[174]
1	2.08	1.80	1.79	2.04	2.02	1.48	1.38	1.73	1.62	2.04	
1	2.96	2.87	2.81	2.93	2.87	2.68	2.46	2.76	2.53	3.20	3.00 ^[174]
Au-H ($r_{\text{Au-H}}=152.4$ pm)											
Zustand											
0 ⁻	2.67	2.21	2.21	2.48	2.48	1.88	1.81	2.16	2.08	2.48	
0 ⁺	3.39	2.97	2.96	3.15	3.14	2.60	2.52	2.80	2.71	3.37	3.43 ^[174]
0 ⁻	4.45	3.83	3.80	4.22	4.19	3.29	3.14	3.66	3.50	4.56	
0 ⁺	4.69	4.00	3.96	4.35	4.31	3.53	3.38	3.85	3.69	4.59	(4.78) ^[174]
I-I ($r_{\text{I-I}}=266.6$ pm)											
Zustand											
2 _u	1.34	1.26	1.26	1.52	1.52	0.90	0.86	1.16	1.12	1.76	1.69 ^[193]
1 _u	1.53	1.43	1.43	1.68	1.68	1.08	1.03	1.33	1.27	1.95	1.84 ^[193]
0 _u ⁻	1.92	1.78	1.79	2.05	2.07	1.45	1.38	1.73	1.65	2.27	2.13 ^[193]
0 _u ⁺	2.05	1.90	1.93	2.16	2.18	1.58	1.51	1.83	1.76	2.45	2.37 ^[195]
1 _u	2.37	2.24	2.27	2.43	2.44	1.92	1.85	2.10	2.02	2.82	2.49 ^[193]
1 _u	4.50	4.05	4.05	4.48	4.46	3.90	3.53	4.32	3.93	4.42	4.57 ^[174]
Hf-O ($r_{\text{Hf-O}}=172.3$ pm)											
Zustand											
³ Δ ₁	0.47	0.66	0.66	1.36	1.30	0.22	0.77	0.72	0.63	0.70	1.14 ^[196]
³ Δ ₂	1.61	0.79	0.79	1.46	1.40	1.59	0.82	0.86	0.75	0.79	1.26 ^[196]
³ Δ ₃	1.82	0.94	0.94	1.60	1.54	1.67	0.97	1.06	0.92	0.89	(1.57) ^[196]
¹ Δ	1.47	1.29	1.27	1.87	1.91	1.53	2.04	2.06	1.42	1.23	(2.12) ^[196]

allerdings nahezu linear (+0.7 eV bei RI-AC- G_0W_0 -BSE@PBE0, +0.5 eV bei RI-AC- G_0W_0 -BSE@BHLYP). Die korrelationsaugmentierten Varianten verbessern die Ergebnisse deutlich, besonders *evGW*-cBSE-Methode ist in der Lage alle Anregungen mit einem Fehler von 0.1-0.2 eV zu reproduzieren. Die zweikomponentige CC2-Methode kann die experimentellen Anregungsenergien ebenfalls gut wiedergeben, wobei diese durchgehend um ca. 0.2 eV höher sind als jene der *evGW*-cBSE@PBE0-Methode. Die experimentell gemessenen Werte liegen durchgehend zwischen beiden Methoden.

HfO stellt für TD-DFT das schwierigste Molekül dar. TD-PBE0 ist nicht in der Lage die Reihenfolge der ausgewählten Zustände korrekt wiederzugeben. Bei TD-BHLYP ist die Reihenfolge korrekt, die Differenz zu den experimentellen Anregungsenergien jedoch deutlich höher als bei den anderen Beispielen. RI-AC- G_0W_0 -BSE scheitert ebenfalls bereits an der Reihenfolge der angeregten Zustände, während *evGW*-BSE diese bereits in allen Fällen korrekt wiedergibt. cBSE zeigt sich bei HfO insgesamt als gegenüber TD-DFT und BSE überlegen. Bereits mit RI-AC- G_0W_0 -cBSE wird die Reihenfolge immer korrekt wiedergegeben, für die BHLYP-Referenz wird wiederum ein semiquantitatives Spektrum erhalten. Mit *evGW*-cBSE und CC2 werden Spektren mit Fehlern nicht größer als bei den vorangegangenen Beispielen erhalten, wobei bei der PBE0-Referenz die Reihenfolge der LUMOs durch die *evGW*-Methode geändert wird. RI-AC- G_0W_0 , wie hier genutzt, kann diese Änderung prinzipbedingt nicht vorhersagen. Allerdings versagt auch spektrales G_0W_0 , welches alle Orbitale korrigiert, bereits bei der Wiedergabe der korrekten Reihenfolge der Orbitale. Dies unterstreicht die Wichtigkeit eines guten Quasiteilchenspektrums für die *GW*-(c)BSE-Methode.

Die Art der Berechnung der Quasiteilchenreferenz hat, im Gegensatz zur gewählten BSE-Methode oder dem Referenzfunktional, nur eine untergeordnete Bedeutung. Die in Tab. 7.15 gelisteten Ergebnisse zeigen, dass insbesondere RI-CD-*evGW*-Quasiteilchenspektren eine hervorragende Alternative zu, sehr viel aufwändiger zu berechnenden, *evGW*-Quasiteilchenspektren darstellen. Eine statistische Auswertung der Werte in Tab. 7.15 ergibt für die Anregungsenergien auf Basis der CD-*evGW*-Quasiteilchenreferenzen eine Standardabweichung von lediglich 0.026 eV, verglichen mit denen des spektralen *evGW*-Ansatzes. G_0W_0 hängt, wie in Tab. 7.14 gezeigt, noch stark von dem verwendeten Referenzfunktional ab. Unter diesen Gesichtspunkten erscheint es sinnvoller ein gutes Funktional zu wählen, anschließend ist die Verwendung der effizienten RI-AC- G_0W_0 -Methode vollkommen ausreichend. Vergleicht man die Ergebnisse zu den vier Testmolekülen, so kann man RI-CD-*evGW*-cBSE@DFT und RI-AC- G_0W_0 -cBSE@BHLYP als zuverlässige, effiziente Varianten auch für komplexe elektronische Systeme in Erwägung ziehen. Diese Methoden liefern, ebenso wie CC2, Anregungsenergien, die gut mit den experimentellen Werten vergleichbar sind. Verglichen mit einer CC2-Rechnung ist cBSE-Rechnung jedoch um mindestens eine Größenordnung schneller, was eine Betrachtung größerer Systeme erlaubt.

Anwendung der zweikomponentigen GW-BSE-Methode auf Rhenium-Halogenid-Komplexe

Die $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br und I)-Komplexe wurden experimentell sowie quantenchemisch in der Literatur untersucht^[197]. Heydovà *et al.* zeigten in Ref. 197, dass zur Aufklärung aller im optischen Spektrum beobachteten Signale Spin-Bahn-Effekte in die Berechnungen mit einbezogen werden müssen. Die Berechnungen in Ref. 197 erfolgten mit einer störungstheoretischen Korrektur für Spin-Bahn-Effekte, d.h. *a posteriori* an die entsprechende TD-DFT-Rechnung. Die ersten acht angeregten Zustände wurden dabei als Linearkombinationen der ersten beiden Singulett- sowie Triplett-Anregungen identifiziert. Diese acht Zustände wurden in dieser Arbeit untersucht, und die Spin-Bahn-Aufspaltung sowie die erhaltenen Oszillatorstärken des störungstheoretischen Ansatzes mit denen des nicht-störungstheoretischen GW-BSE-Ansatzes verglichen. Hierzu wurden die Strukturen mittels der einkomponentigen PBE0/dhf-TZVP(P)-2c-Methode optimiert, und anschließend die entsprechenden ein- sowie zweikomponentigen TD-DFT-, GW-BSE- und GW-cBSE-Berechnungen an den optimierten Strukturen durchgeführt.

Die mittels RI-AC-GW-(c)BSE@BHLYP erhaltenen (skalarrelativistischen) Anregungsenergien sind im direkten Vergleich zu Ref. 197 deutlich rotverschoben. Dies wird auf die Lösungsmittelkorrektur und den kleineren Basissatz, welcher in Ref. 197 benutzt wurde, zurückgeführt. Lösungsmittelleffekte spielen für die erhaltenen Spin-Bahn-Aufspaltungen jedoch nur eine untergeordnete Rolle, und werden daher für den Moment ignoriert. Für die, im Vergleich zu den bisherigen Testsystemen, wesentlich extensiveren $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ -Komplexe ist der Einfluss der Korrelationsaugmentierung in der BSE wesentlich geringer als in den Testsystemen zuvor. Insbesondere die Oszillatorstärken von BSE und cBSE sind nahezu identisch, und in guter Übereinstimmung mit den Werten von Heydovà *et al.* Für die erste Triplett-Anregung aller drei Halogenide (Tab. 7.16) ergeben TD-BHLYP, GW-BSE und GW-cBSE, ohne Spin-Bahn-Effekte, sehr ähnliche Anregungsenergien mit Schwankungen von 0.1-0.15 eV. Bei den weiteren Anregungsenergien sind die mit TD-BHLYP erhaltenen Ergebnisse jedoch zu stark blauverschoben. Im Vergleich mit den anderen Werten zeigt TD-BHLYP, trotz des hohen Anteils an Hartree-Fock-Austausch, einen zu großen $S_1 - T_1$ -Abstand.

In den quasirelativistischen Rechnungen, welche Spin-Bahn-Effekte berücksichtigen, werden die Triplets wie erwartet aufgespalten. Die ersten vier Anregungen in Tab. 7.17, welche Linearkombinationen der ersten Singulett- sowie Triplett-Anregung darstellen, erfahren hierdurch eine leichte Stabilisierung. Für BSE, cBSE und das nicht-störungstheoretischen TD-BHLYP liegen die Anregungsenergien des Iodid-Derivats nun deutlich unter jenen des Bromid- sowie Chlorid-Derivats. Experimentell wird, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, in Ref. 197 eine Rotverschiebung des ersten Peaks um 0.12-0.13 eV beim Übergang von Chlorid zu Iodid beobachtet. Nimmt man hierbei an, dass es sich um den Peak mit der größten Oszillatorstärke

Tab. 7.16: Skalarrelativistische (1c) Anregungsenergien erhalten in der dhf-TZVP(P)-2c-Basis für die TD-DFT-, RI-AC- G_0W_0 -BSE- und RI-AC- G_0W_0 -cBSE-Methoden für die $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{bpy})](\text{X}=\text{Cl}, \text{Br} \text{ or } \text{I})$ -Komplexe. Alle Rechnungen wurden mit einer BHLYP-Referenz durchgeführt.

exc.	Ref. 197 ¹		BHLYP		BSE		cBSE	
	eV	f_{osc}	eV	f_{osc}	eV	f_{osc}	eV	f_{osc}
X=Cl								
1	2.70	⁻²	2.49	⁻²	2.37	⁻²	2.43	⁻²
2	2.79	⁻²	2.81	⁻²	2.44	⁻²	2.48	⁻²
3	2.80	0.0020	2.92	0.0024	2.52	0.0024	2.53	0.0024
4	2.99	0.0534	3.10	0.0672	2.67	0.0597	2.67	0.0595
X=Br								
1	2.62	⁻²	2.49	⁻²	2.36	⁻²	2.41	⁻²
2	2.67	⁻²	2.77	⁻²	2.39	⁻²	2.43	⁻²
3	2.70	0.0012	2.88	0.0016	2.48	0.0015	2.49	0.0015
4	2.85	0.0432	3.02	0.0519	2.60	0.0453	2.62	0.0451
X=I								
1	2.59	⁻²	2.48	⁻²	2.32	⁻²	2.35	⁻²
2	2.61	⁻²	2.63	⁻²	2.33	⁻²	2.36	⁻²
3	2.64	0.0006	2.73	0.0006	2.41	0.0005	2.41	0.0005
4	2.73	0.0231	2.80	0.0283	2.48	0.0246	2.49	0.0244

¹ Es wurde eine Korrektur für das verwendete Lösungsmittel verwendet.

² Triplett-Anregung, daher keine Oszillatorstärke.

handelt, so kann dies von BSE und cBSE gut reproduziert werden. Die störungstheoretische Methode aus Ref. 197 und TD-BHLYP hingegen überschätzen diesen Effekt deutlich. Eine Auswertung der Oszillatorstärken ergibt des Weiteren für TD-BHLYP deutliche Unterschiede zu den anderen Methoden. So sagt TD-BHLYP für den den Iodido-Komplex einen Doppelpeak voraus, der im Experiment nicht beobachtet wird. Auch werden die Triplett-Anregungen in TD-BHLYP zu stark destabilisiert, was im Falle der siebten und achten Anregungen zu einer Vertauschung ihrer Abfolge im Spektrum führt. Die RI-AC- G_0W_0 -BSE@BHLYP- und RI-AC- G_0W_0 -BSE@BHLYP-Methoden hingegen können das experimentelle Spektrum gut erklären. Die Ergebnisse von RI-CD-evGW-BSE@PBE0 und RI-CD-evGW-cBSE@PBE0 sind mit denen aus Tab. 7.17 nahezu identisch, weswegen diese nicht gesondert besprochen werden. Sie können Tab. A.6 entnommen werden.

Anwendung der zweikomponentigen GW-BSE-Methode auf Palladium-Halogenid-Komplexe

Da die zweikomponentige RI-AC- G_0W_0 -BSE-Methode auch Systeme mit hunderten von Elektronen und tausenden von Basisfunktionen behandeln kann, eignet sie sich zur Untersuchung von Metallkomplexen mit ausgedehnten Ligandensystemen, wie sie in der Katalyse Verwendung finden. Ein Beispiel sind die Palladiumkomplexe $[\text{PdX}(\text{IMes})(\text{S-Phoz})](\text{X}=\text{Cl}, \text{Br} \text{ und } \text{I})$.

Tab. 7.17: Quasirelativistische (2c) Anregungsenergien, erhalten in der dhf-TZVP(P)-2c-Basis für die 1c TD-DFT, RI-AC- G_0W_0 -BSE und RI-AC- G_0W_0 -cBSE-Methoden für die $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ (X=Cl, Br or I)-Komplexe. Alle Rechnungen wurden mit einer BHLYP-Referenz durchgeführt.

exc.	Ref. 197 ¹		BHLYP		BSE		cBSE	
	eV	f_{osc}	eV	f_{osc}	eV	f_{osc}	eV	f_{osc}
X=Cl								
1	2.62	0.0000	2.48	0.0000	2.30	0.0000	2.34	0.0000
2	2.63	0.0000	2.48	0.0000	2.30	0.0000	2.35	0.0000
3	2.66	0.0039	2.48	0.0007	2.34	0.0050	2.39	0.0011
4	2.68	0.0009	2.74	0.0008	2.36	0.0009	2.40	0.0069
5	2.84	0.0000	2.78	0.0000	2.51	0.0000	2.56	0.0000
6	2.84	0.0000	2.78	0.0000	2.51	0.0000	2.57	0.0000
7	2.88	0.0009	2.92	0.0129	2.59	0.0014	2.61	0.0013
8	3.00	0.0472	2.96	0.0016	2.69	0.0406	2.73	0.0515
X=Br								
1	2.51	0.0000	2.48	0.0000	2.28	0.0000	2.32	0.0000
2	2.51	0.0000	2.48	0.0000	2.28	0.0000	2.32	0.0000
3	2.56	0.0005	2.48	0.0006	2.33	0.0041	2.36	0.0007
4	2.56	0.0059	2.71	0.0005	2.33	0.0010	2.37	0.0060
5	2.75	0.0000	2.75	0.0000	2.46	0.0000	2.51	0.0000
6	2.76	0.0000	2.75	0.0000	2.46	0.0000	2.51	0.0000
7	2.81	0.0007	2.89	0.0116	2.53	0.0009	2.55	0.0009
8	2.89	0.0356	2.92	0.0011	2.63	0.0393	2.65	0.0388
X=I								
1	2.38	0.0000	2.38	0.0000	2.10	0.0000	2.13	0.0000
2	2.38	0.0001	2.38	0.0000	2.10	0.0000	2.13	0.0000
3	2.41	0.0003	2.41	0.0040	2.13	0.0002	2.15	0.0002
4	2.43	0.0073	2.43	0.0002	2.16	0.0067	2.18	0.0071
5	2.72	0.0000	2.55	0.0000	2.47	0.0000	2.51	0.0000
6	2.73	0.0019	2.55	0.0001	2.49	0.0000	2.53	0.0017
7	2.75	0.0003	2.60	0.0059	2.51	0.0016	2.54	0.0003
8	2.79	0.0134	2.78	0.0003	2.56	0.0172	2.59	0.0181

¹ Es wurde eine Korrektur für das verwendete Lösungsmittel verwendet.

I)^[198], welche wiederum als Derivate der drei Halogenide Cl, Br und I vorliegen. Trotz der Größe des Systems stellt eine Berechnung mit einer triple- ζ -Basis kein Problem dar. Daher wurde eine PBE0/dhf-TZVP(P)-2c-Referenz als Ausgangspunkt für die RI-AC- G_0W_0 -BSE-Rechnung, welche bereits für die Rheniumkomplexe im vorangegangenen Kapitel sehr gute Ergebnisse erzielte, genutzt. Die Spektren der drei Komplexe wurden einmal skalarrelativistisch (einkomponentig) und einmal mit Spin-Bahn-Effekten (zweikomponentig) berechnet. Sie sind, zusammen mit den experimentell gemessenen Daten^[199], in Abb. 7.5 gezeigt.

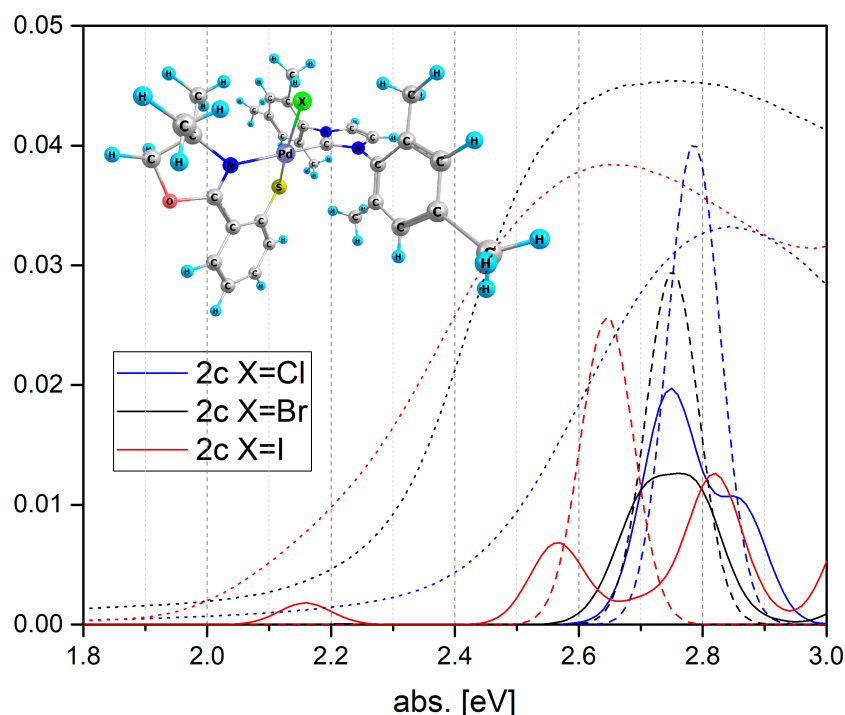


Abb. 7.5: Experimentelle (gepunktete Linien) sowie skalarrelativistische (1c, gestrichelte Linien) und quasirelativistische (2c, durchgehende Linien) berechnete UV/Vis-Spektren von $[\text{PdX}(\text{IMes})(\text{S-Phoz})]$ ($\text{X}=\text{Cl}$ (blau), Br (schwarz) und I(rot)). Die RI-AC- G_0W_0 -BSE-Rechnungen wurde mit einer PBE0-Referenz durchgeführt. Alle berechneten Spektren wurden um $+0.20\text{eV}$ verschoben.

Die berechneten skalarrelativistischen Spektren zeigen bereits eine gute Übereinstimmung der relativen Peakpositionen zueinander, sind aber nicht in der Lage die experimentellen Spektren vollständig zu erklären. Erst die zweikomponentigen Spektren bieten ausreichend Informationen um alle drei Spektren zu charakterisieren. Bereits für den Chlorido-Komplex ($\text{X}=\text{Cl}$) wird eine Aufspaltung des Peaks in zwei Peaks vorhergesagt. Der zweite an Intensität gewinnende Peak bildet eine Schulter aus, welche durch die Linienverbreiterung im experimentellen Spektrum allerdings nicht zu sehen ist. Anhand der natürlichen Übergangorbitale (*natural transition orbitals*, NTOs) wird ersichtlich, dass der Hauptpeak der Singulett-Anregung aus der skalarrelativistischen Anregungsrechnung entspricht. Bei der sich ausbildenden Schulter handelt es sich

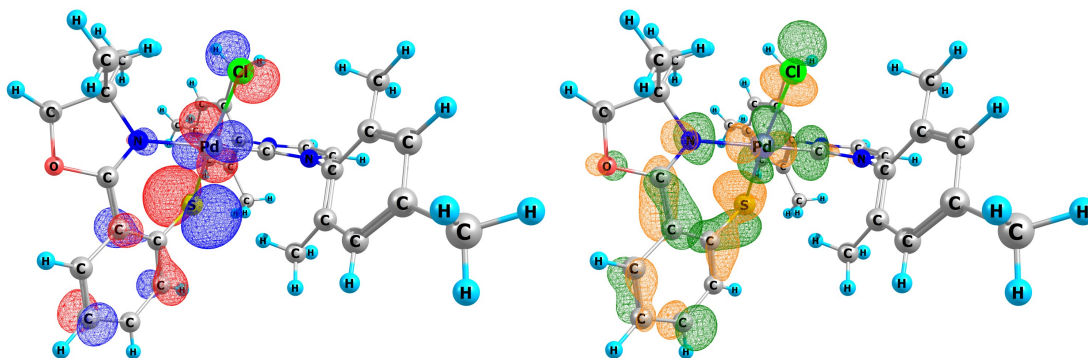


Abb. 7.6: Links: Loch-NTO; rechts: Teilchen-NTO der 1. Anregung von $[\text{PdCl}(\text{IMes})(\text{S-Phoz})]$, erhalten mit der einkomponentigen RI-AC- $G_0W_0/\text{BSE@PBE0}$ -Methode.

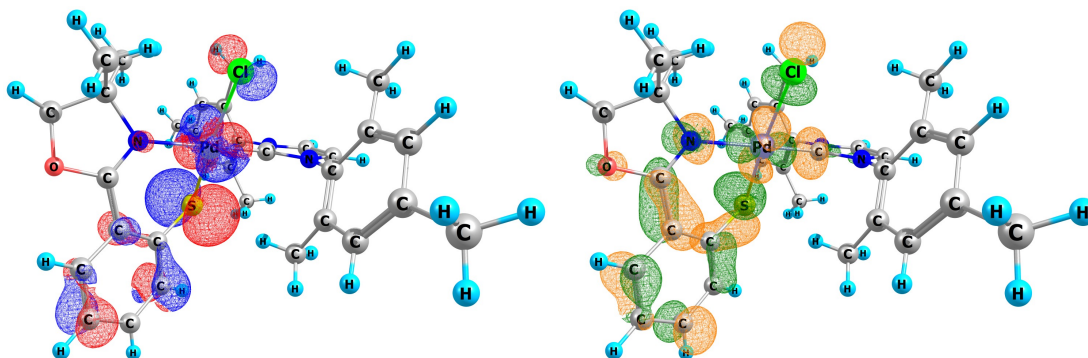


Abb. 7.7: Links: Loch-NTO; rechts: Teilchen-NTO der 10. Anregung von $[\text{PdCl}(\text{IMes})(\text{S-Phoz})]$, erhalten mit der zweikomponentigen RI-AC- $G_0W_0/\text{BSE@PBE0}$ -Methode.

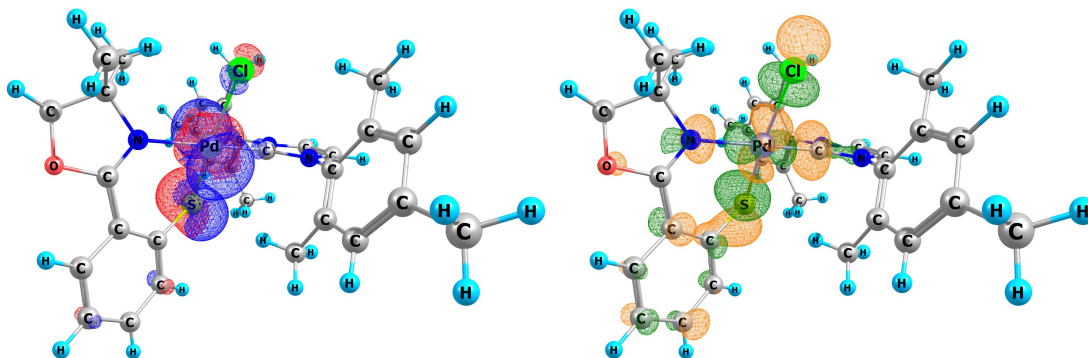


Abb. 7.8: Links: Loch-NTO; rechts: Teilchen-NTO der 12. Anregung von $[\text{PdCl}(\text{IMes})(\text{S-Phoz})]$, erhalten mit der zweikomponentigen RI-AC- $G_0W_0/\text{BSE@PBE0}$ -Methode.

um eine Triplet-Anregung, welche, verglichen mit dem Hauptpeak, aus einer ähnlichen Linearkombination an Spinoren gebildet wird. Insbesondere die Teilchen-NTOs (orange/grün in Abb. 7.8) beider Anregungen sind hierbei sehr ähnlich, während sich die Lochorbitale von Hauptpeak und Schulter deutlicher unterscheiden. Für den Bromido-Komplex besteht der primär beobachtete Peak bereits aus mehreren Anregungen vergleichbarer Energie. Die Linienverbreiterung mittels Gauß-Funktionen erzeugt daraus einen breiten Peak, welcher auch im experimentellen Spektrum von $[\text{PdX}(\text{IMes})(\text{S-Phoz})]$ ($\text{X}=\text{Br}$) zu sehen ist. Für den Iodido-Komplex ($\text{X}=\text{I}$) werden in der zweikomponentigen Rechnung drei Peaks vorhergesagt, wobei eine Triplet-

Anregung im niederenergetischen Bereich deutlich an Intensität gewinnt. Tatsächlich wird im experimentellen Spektrum von $[\text{PdXMe}_2(\text{S-Phoz})](\text{X=I})$ eine breite Bande vorhergesagt, deren Intensität bei niedriger Energie wesentlich langsamer abfällt als jene der beiden anderen Komplexe. Dieses Verhalten korreliert gut mit der Lage und Intensität der berechneten Anregungsenergien, und den daraus resultieren Peaks.

7.3 Korrelationsenergien aus der Bethe-Salpeter-Gleichung

In Kap. 5 wurde vorgestellt, wie Korrelationsenergien aus der Bethe-Salpeter-Gleichung, unter Anwendung der RPA, berechnet werden können. Die so erhaltenen Korrelationsenergien werden in diesem Kapitel nun getestet, und mit präzisen Referenzdaten verglichen. Alle Testrechnungen für Korrelationsenergien wurden an einer TPSS-Referenz^[200] durchgeführt, welche von Bates und Furche für RPA-Korrelationsenergien empfohlen wurde^[201]. Die TPSS-Rechnungen wurden dabei auf 10^{-10} Hartree konvergiert, und es wurde ein numerisches Integrationsgitter der Größe 5 (gridsize 5) verwendet. Für alle RPA-Varianten, bei denen eine Kopplungsstärkenintegration erforderlich ist, wurde diese mit 32 oder mehr Punkten auf einem Gauß-Legendre-Gitter durchgeführt (dRPA-II, RPAsX, XBSsX, IOSEX und IOSEXsX). evGW-Quasiteilchenenergien wurden mit der spektralen GW-Methode erhalten, welche in Kap. 3.4 vorgestellt wurde und die Quasiteilchenenergien wurden auf 10^{-5} Hartree konvergiert. Die AXK-Methode von Bates und Furche^[201] sowie dRPA-Korrelationsenergien wurden mit dem RIRPA-Modul von TURBOMOLE berechnet^[101]. Letztere Methode liefert identische Werte zu dem in Kap. 5 vorgestellten Verfahren zur Berechnung der dRPA-Korrelationsenergie, was auch verifiziert wurde. Weitere Details zur Methodik sind dem entsprechenden Unterkapitel zu entnehmen. An dieser Stelle möchte ich Prof. Wim Klopper für die Unterstützung bei der Durchführung der RPA-Testrechnungen danken.

7.3.1 Gesamtenergien von Atomen

Alle RPA-Korrelationsenergien wurden mit den aug-cc-pwCVXZ-Basissätzen (aug-cc-pVXZ für H und He) von Peterson und Dunning^[202,203] für X=T,Q und 5 berechnet. Für die RI-Näherung wurden die entsprechenden MP2-gefitteten Auxiliärbasen (CBAS) von Hättig^[162] eingesetzt. Das Basissatzlimit (*complete basis set*, CBS) wurde mittels Basissatzextrapolation erhalten. Dazu wurde der Hartree-Fock-Erwartungswert über die TPSS-Referenz mittels einem Fit an die Funktion $E_{ref} + \alpha e^{-\beta X}$ mit X=(Q,5,6) extrapoliert^[203]. Die Korrelationsenergie wurde entsprechend mittels Fit an die Funktion $E_c(cbs) + \gamma X^{-1}$ für X=(Q,5) extrapoliert^[204]. Die akkuraten Daten von Davidson *et al.*^[205] für Gesamtenergien der Elemente Helium bis Neon dienen als Referenz.

Für das Wasserstoffatom ist das analytische Ergebnis -0.5 Hartree. Da dieses naturgemäß keine Korrelationsenergie besitzt haben alle Methoden, welche eine von null verschiedene Korrelationsenergie ergeben einen sogenannten Selbstwechselwirkungsfehler. Das Elektron interagiert dabei mit sich selbst, was klar unphysikalisch ist. Die meisten RPA-Methoden (und auch DFT-Funktionale) zeigen, wie in Tab. 7.18 ersichtlich, einen Selbstwechselwirkungsfehler, während Hartree-Fock selbstwechselwirkungsfrei ist. Nur die SOSEX-Varianten, deren Interaktionsmatrix aus den antisymmetrisierten Integralen ($ai||bj$) besteht, sind frei davon. Man beachte, dass TPSS ebenso nicht frei von Selbstwechselwirkung ist, jedoch im Parametersatz der ex-

Tab. 7.18: Fehler in der Gesamtenergie für die Atome H-Ne der einzelnen Methoden am extrapolierten Basissatzlimit, im Vergleich zu den Daten von Davidson *et al.* [2051]. Alle Werte in mE_h .

Methode	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Referenz	-500	-2903.7	-7478.1	-14667	-24654	-37845	-54589	-75067	-99734	-128939
TPSS	0	-6	-10	-4	-15	-22	-27	-43	-46	-42
TPSS	Orbitalenergien									
DRPA	-20	-40	-65	-81	-105	-129	-145	-169	-189	-199
AXK	-2	-4	-9	-11	-10	-9	-5	-6	-6	-2
CC-SOSEX	0	1	1	6	11	13	14	17	20	22
AC-SOSEX	0	1	1	6	11	14	14	18	21	23
DRPA-II	-3	-6	-16	-27	-30	-38	-17	-28	-40	-14
DRPA-II _s X	1	3	5	14	21	25	22	28	33	34
RPAsX''	-4	-10	-18	-25	-29	-33	-27	-35	-40	-31
XBSsX''	-3	-7	-14	-18	-20	-23	-17	-23	-26	-18
CC-IOSEX''	-4	-9	-17	-23	-27	-31	-24	-32	-37	-27
IOSEX''	-7	-16	-33	-55	-63	-73	-48	-67	-81	-54
IOSEXsX''	-3	-8	-15	-20	-23	-25	-19	-26	-29	-20
evGW	Quasiteilchenenergien									
RPAsX	-2	-1	-5	8	8	7	6	8	10	12
RPAsX'	-3	-8	-13	-18	-19	-21	-20	-25	-28	-26
XBSsX	-1	1	-2	12	14	14	13	16	20	22
XBSsX'	-2	-6	-9	-12	-11	-12	-12	-14	-16	-14
CC-IOSEX	-2	0	-4	9	10	9	8	10	12	15
CC-IOSEX'	-3	-7	-12	-16	-17	-18	-18	-22	-24	-22
IOSEXsX'	-2	-6	-9	-10	-10	-11	-12	-14	-15	-15

akte Austausch (-0.3125 Hartree) des Wasserstoffatoms erzwungen wird^[200]. Die Freiheit von Selbstwechselwirkungsfehlern ist jedoch kein gutes Kriterium für eine genaue Methode, die Gesamtenergien der SOSEX-Varianten können abseits des Wasserstoffatoms nicht überzeugen. Im Allgemeinen können kaum Trends in Tab. 7.18 erkannt werden. Lediglich die einfachste Variante, dRPA, liefert im Vergleich inakzeptabel hohe Gesamtenergien. Die Methoden, welche auf der BSE und Quasiteilchenenergien (RPAsX, XBSsX, CC-IOSEX und IOSEXsX) basieren, sowie die AXK-Methode, zeigen bei den Elementen ab Beryllium im Vergleich die besten Werte. Interessant ist die Beobachtung, dass das Ersetzen der Quasiteilchenenergien in den Orbitalenergiedifferenzen der Matrix A aus Gl. 5.26, welches zu den Methoden RPAsX', XBSsX', CC-IOSEX' und IOSEXsX' führt, die Korrelationsenergien recht konstant um $30 mE_h$ absenkt. Dies kann mit den, im Vergleich zu TPSS-Orbitalenergieabständen, erhöhten Quasiteilchenabständen erklärt werden. Niedrigere Abstände führen zu erhöhten Fluktuationspotentialen, und damit auch zu höheren Korrelationsenergien.

7.3.2 Atomisierungsenergien im Vergleich mit dem HEAT-Testsatz

Die theoretische Chemie beschäftigt sich häufiger mit Energieunterschieden, wie sie für Reaktionsenthalpien oder Bindungsenthalpien benötigt werden, als mit den Gesamtenergien aus dem vorherigen Kapitel. 2008 wurde daher von Harding *et al.*^[206] ein hochgenaues Protokoll zur Berechnung der Atomisierungsenergien von kleinen Molekülen entwickelt, welches als HEAT (*highly accurate extrapolated thermochemistry*) bezeichnet wird. Der hier verwendete Testsatz aus HEAT-Atomisierungsenergien besteht dabei aus 26 kleinen Molekülen: N_2 , H_2 , F_2 , CO , O_2 , C_2H_2 , CCH , CF , CH_2 , CH , CH_3 , CN , CO_2 , H_2O_2 , H_2O , HCN , HCO , HF , HNO , HO_2 , NH_2 , NH_3 , NH , NO , OF , und OH . Man beachte, dass dieser Testsatz auch viele Radikale enthält, welche ansonsten oft vermieden werden. Basissatz und Extrapolationsschema sind dieselben wie in Kap. 7.3.1.

Viele RPA-Varianten in Tab. 7.19 weisen inakzeptable Fehler für die Atomisierungsenergie auf, welche deutlich höher sind als die der TPSS-Referenz. Hierzu gehört die populäre dRPA-Variante, außerdem die SOSEX-Varianten, wozu auch dRPA-II gezählt wird. Die AXK-Variante schlägt sich, wie auch bei den Gesamtenergien für Atome, deutlich besser als die dRPA- und SOSEX-Varianten. Während bei den Gesamtenergien noch keine klaren Trends zu beobachten waren, kristallisieren sich bei den Atomisierungsenergien einige RPA-Varianten als überlegen heraus. Dabei handelt es sich um die Varianten RPAsX', XBSsX', CC-IOSEX' und IOSEXsX', welche auf der Bethe-Salpeter-Gleichung beruhen. Deren gute Leistung wird jedoch nur erreicht, solange man Quasiteilchenenergien verwendet, deren Verwendung gleichzeitig aber auf den abgeschirmten Austausch W beschränkt. Werden Quasiteilchenenergien auch für die Orbitalenergiedifferenz in der Matrix A in Gl. 5.26 eingesetzt, verringert sich die Genauigkeit deutlich. Dies kann mit der Vernachlässigung sämtlicher Leiterdiagramme, wie sie in der *Coupled-*

Tab. 7.19: Mittlerer Absolutfehler in den Atomisierungsenergien von 26 kleinen Molekülen im Vergleich zum HEAT-Protokoll^[206]. Alle Rechnungen wurden mit einer TPSS-Referenz durchgeführt. Alle Werte in kJ/mol.

Methoden	ACVTZ	ACVQZ	ACV5Z	CBS
TPSS	15.1	15.5	15.6	15.6
TPSS	Orbitalenergien			
dRPAb	55.2	41.1	36.4	31.2
AXKb	46.2	30.2	24.6	18.4
CC-SOSEX	61.0	45.7	40.5	34.8
AC-SOSEX	61.1	45.8	40.6	34.9
dRPA-II	77.6	61.5	56.2	51.8
dRPA-II _s X	75.4	60.2	55	49.5
RPAsX''	37.5	22.3	18.5	15.9
XBSsX''	37.1	22.0	16.9	13.6
CC-IOSEX''	37.8	22.8	18.6	15.6
IOSEX''	56.6	48.8	47.1	45.4
IOSEXsX''	40.9	25.9	20.7	16.5
evGW	Quasiteilchenenergien			
RPAsX	57.6	41	34.7	27.8
RPAsX'	23.5	8.1	5.3	5.8
XBSsX	62.7	46.2	40.0	33.1
XBSsX'	27.7	12.3	7.1	4.0
CC-IOSEX	59.3	42.8	36.6	29.8
CC-IOSEX'	24.1	8.7	4.8	4.7
IOSEX	41.5	24.8	18.6	11.9
IOSEX'	43.2	36.1	34.5	32.9
IOSEXsX	97.1	80.4	73.9	66.9
IOSEXsX'	26.7	11.3	6.2	3.2

Cluster-Theorie zu finden sind, in den RPA-Varianten erklärt werden. Werden nun Quasiteilchenenergien für die Polarisationsfunktion benutzt, erhält man zu kleine Polarisierbarkeiten. Fehlerkompensation spielt bei den guten Atomisierungsenergien der RPA-Varianten RPAsX', XBSsX' und CC-IOSEX' somit eine wesentliche Rolle.

7.3.3 Monoxide der 3d-Übergangsmetalle

Die Monoxide der Elemente Ca-Zn stellen teils komplexe elektronische Systeme dar. Sie sind daher gut geeignet um die Leistungsfähigkeit der Methoden zu beurteilen. Hierzu wurden die berechneten Bindungslängen sowie die harmonischen Schwingungsfrequenzen untersucht. Diese wurden erhalten, indem ein Polynom 6. Grades an sieben Punkte um das elektronische Minimum der jeweiligen Methode gefittet wurde. Alle Berechnungen wurden mit dem def2-QZVPP-Basissatz von Weigend *et al.* durchgeführt^[207], in Verbindung mit der entsprechenden CBAS Auxiliärbasis^[162]. Als Referenz dienen experimentell bestimmte Werte, welche für alle Monoxide verfügbar sind. Es wurden dieselben experimentellen Werte wie in der Arbeit von Furche

und Perdew^[208] verwendet, auf welche hierzu verwiesen wird. Die CCSD(T)-Vergleichswerte wurden mit dem Programmpaket CFOUR^[209] erhalten, und freundlicherweise von Dr. Michael Harding zur Verfügung gestellt. Alle CCSD(T)-Werte wurden an einer UHF-Referenz berechnet, die Kernelektronen (Metalle: 1s2s2p; O: 1s) wurden bei der CCSD(T)-Korrelationsrechnung nicht berücksichtigt.

Tab. 7.20: Fehler in den Bindungsabständen berechnet mit der jeweilig gegebenen Methode in der def2-QZVPP-Basis im Vergleich zu den experimentellen Werten, siehe Ref. 208. Alle r_e in pm.

Methode	CaO	ScO	TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
Exp.	182.2	166.8	162	158.9	161.5	164.6	161.6	162.9	162.7	172.4	171.9
CCSD(T)	0.7	0.4	-0.3	-1.5	0.1	-0.3	-1.2	-2.8	-0.1	2.6	-1.2
TPSS	-1.0	0.0	1.1	0.1	-0.1	-1.7	-1.1	-0.4	0.2	-0.2	-2.0
TPSS	Orbitalenergien										
dRPA	0.0	1.2	2.0	0.9	1.9	-0.7	0.3	2.8	1.2	-0.2	-2.1
AXK	-0.2	-0.1	0.6	-0.9	0.2	-1.1	-0.7	0.6	-1.2	2.6	0.3
CC-SOSEX	-3.0	-2.1	-1.4	-3.0	-2.5	-2.7	-3.2	-2.5	-5.6	6.2	-1.9
AC-SOSEX	-3.1	-2.1	-1.5	-3.1	-2.8	-2.8	-3.3	-2.7	-6.0	7.0	-1.7
dRPA-II	1.5	2.1	2.5	1.6	-0.5	-0.1	2.0	-5.0	0.2	3.6	⁻¹
IOSEXsX'	0.7	0.1	1.0	-0.2	0.2	-0.7	-0.5	0.1	-0.8	1.4	-1.2
dRPA-II _s X	-5.6	-4	-3.4	-5.2	-5.2	-4.9	-5.8	-4.7	-9.8	11.4	-4.1
RPAsX''	2.7	2.1	2.9	2.0	2.3	1.1	2.1	2.1	3.6	0.5	1.6
XBSsX''	2.4	1.8	2.6	1.7	2.0	1.0	1.9	1.7	3.3	0.9	1.4
CC-IOSEX''	2.8	2.2	2.9	2.1	2.3	1.2	2.2	2.2	3.8	0.6	1.7
IOSEXsX''	2.4	1.8	2.6	1.7	2.0	1.0	1.9	1.8	3.2	1.0	1.7
evGW	Quasiteilchenenergien										
RPAsX	0.6	-2.1	-1.4	-2	-0.8	-2.2	-1.9	-0.9	-1.4	1.3	-2.8
RPAsX'	1.6	0.9	1.7	0.6	1.1	0.0	0.4	1.0	0.9	0.5	-0.4
XBSsX	0.3	-2.3	-1.6	-2.2	-1.0	-2.3	-2.1	-1.4	-1.7	1.7	-2.9
XBSsX'	1.0	0.4	1.2	0.0	0.5	-0.4	-0.1	0.3	-0.3	1.1	-0.7
CC-IOSEX	0.6	-2.1	-1.4	-2.0	-0.8	-2.2	-1.9	-0.9	-1.4	1.4	-2.8
CC-IOSEX'	1.7	0.9	1.7	0.6	1.1	0.0	0.5	1.1	1.0	0.7	-0.4
IOSEXsX'	0.7	0.1	1.0	-0.2	0.2	-0.7	-0.5	0.1	-0.8	1.4	-1.2

¹ Für ZnO wird mit dRPA-II kein Minimum gefunden.

Klare Trends sind in den Tabellen 7.20 und 7.21 erneut kaum auszumachen. Alle RPA-Varianten (und auch CCSD(T)) haben Probleme, die sehr gute Performance von TPSS signifikant zu verbessern. Generell formen sich Gruppen aus den Methoden, wodurch Aussagen über diese ermöglicht werden. Vor allem mit den dRPA- und SOSEX-Varianten werden sowohl für die Bindungsabstände, als auch für die harmonischen Schwingungsfrequenzen teils inakzeptable Ergebnisse erhalten. Diese Varianten sollten für Verbindungen mit Übergangsmetallen der vierten Periode daher nicht genutzt werden. Die auf der BSE basierenden Varianten RPAsX', XBSsX' und CC-IOSEX' zeigen erneut die beste Leistung, welche direkt mit der Verwendung von Kohn-Sham-Orbitalenergien für die Orbitalenergiedifferenzen, sowie von evGW-Quasiteilchenenergien im abgeschirmten Austausch verknüpft ist. Die gemischte

Tab. 7.21: Fehler in den harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet mit der jeweilig gegebenen Methode in der def2-QZVPP-Basis im Vergleich zu den experimentellen Werten, siehe Ref. 208. Alle Werte in cm^{-1} .

Methode	CaO	ScO	TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
Exp.	732	965	1009	1011	898	840	880	853	838	640	727
CCSD(T)	-33	-16	39	-83	16	14	67	145	132	-28	19
TPSS	43	9	6	4	15	67	43	8	15	25	36
TPSS	Orbitalenergien										
dRPA	-37	-66	-65	-46	-36	-51	23	25	43	28	49
AXK	-12	-24	-10	18	5	39	39	71	58	-48	-43
CC-SOSEX	54	30	51	89	81	84	111	217	212	-123	15
AC-SOSEX	56	32	54	95	93	88	116	230	222	-136	12
dRPA-II	-42	-87	-54	-12	120	33	-1	-60	32	-80	⁻¹
dRPA-II _s X	120	89	119	167	165	137	186	376	367	-169	81
RPAsX''	-59	-83	-73	-62	-18	15	-16	-61	-64	12	-72
XBSsX''	-54	-75	-65	-53	-15	15	-12	-60	-58	3	-71
CC-IOSEX''	-61	-84	-74	-63	-17	13	-18	-65	-70	10	-75
IOSEXsX''	-55	-76	-65	-52	-15	14	-12	-53	-56	-2	-74
evGW	Quasiteilchenenergien										
RPAsX	-12	-19	3	36	-63	57	30	-201	174	24	102
RPAsX'	-32	-55	-46	-29	-2	40	31	13	15	10	-18
XBSsX	-11	-17	1	44	-56	70	43	-67	129	-25	95
XBSsX'	-20	-41	-29	-10	12	45	43	43	53	-9	-7
CC-IOSEX	-11	-18	5	37	-62	56	29	-202	173	13	102
CC-IOSEX'	-33	-55	-47	-29	0	40	29	13	12	6	-17
IOSEXsX'	-14	-34	-24	-3	19	49	50	60	74	-18	15

¹ Für ZnO wird mit dRPA-II kein Minimum gefunden.

Form führt, im Vergleich zur durchgehenden Verwendung von Kohn-Sham-Orbitalenergien (RPAsX'', XBSsX'' und CC-IOSEX''), nahezu ausschließlich zu einer Verbesserung der Bindungslängen und harmonischen Schwingungsfrequenzen. Die RPA-Varianten, welche durchgehend Quasiteilchenenergien verwenden (RPAsX, XBSsX, CC-IOSEX und IOSEXsX) zeigen ebenfalls eine verminderte Leistung. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den berechneten Atomisierungsenergien in Kap. 7.3.2, welche den gleichen Trend zeigen. Keine der getesteten RPA-Varianten kann jedoch die zugrunde liegende TPSS-Referenz bezüglich der Bindungslängen und harmonischen Frequenzen signifikant verbessern.

7.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der getesteten RPA-Varianten

Die in Kap. 7.3.1 bis Kap. 7.3.3 gefundenen Ergebnisse zeigen, dass die auf der Bethe-Salpeter-Gleichung beruhenden RPA-Varianten (RPAsX, XBSsX, CC-IOSEX und IOSEXsX) leistungsfähiger als die meisten anderen literaturbekannten RPA-Varianten sind. Von letzteren kann nur AXK für die Gesamtenergie von Atomen vergleichbare Ergebnisse liefern, steht den auf der BSE basierenden Varianten aber in allen anderen Belangen nach. Unter den getesteten RPA-

Varianten können die CC-IOSEX'- und XBSsX'-Varianten noch am ehesten überzeugen, und sollten als Ausgangspunkt für weitere Entwicklungen in Betracht gezogen werden. Da CC-IOSEX' auf den direkten *Ring-Coupled-Cluster*-(drCCD)-Amplituden basiert, kann hier die von Scuseria *et al.*^[143] beschriebene Variante zur Berechnung dieser drCCD-Amplituden herangezogen werden. Dieses Verfahren skaliert mit N^4 mit der Systemgröße^[143]. In Kombination mit Quasiteilchenenergien aus den effizienten auxiliären Unterraummethoden in Kap. 3.5, welche ebenfalls mit einem N^4 skalierenden Aufwand berechnet werden können, bildet CC-IOSEX' daher den besten Kompromiss aus Rechenzeit zu Performance unter den untersuchten RPA-Varianten. Abschließend muss jedoch angemerkt werden, dass die, den RPA-Varianten zugrunde liegende, TPSS-Referenz bei den hier gezeigten Beispielen ebenfalls gute Ergebnisse erzielt. Für viele Moleküle ist daher der Einsatz einiger untersuchter RPA-Varianten nicht zwingend zu empfehlen.

7.4 Bindungsenergien von van-der-Waals-Komplexen mittels der GW-SAPT-Methode

Das letzte Anwendungskapitel beschäftigt sich mit der Berechnung der Bindungsenergie von van-der-Waals-Komplexen mittels der in Kap. 6 vorgestellten GW-SAPT-Methode. Diese basiert wiederum auf den Quasiteilchenenergien, welche aus einer GW-Rechnung erhalten werden, und der Antwortfunktion aus der Bethe-Salpeter-Gleichung. GW-SAPT ist eine mit der Systemgröße wie N^6 skalierende Methode, siehe Kap. 6.3. Da die Implementierung in TURBOMOLE jedoch effizient ist, können nichtsdestotrotz Systeme mit 60-70 Atomen pro Subsystem behandelt werden. Wie in den in Kap. 7.4.2 gezeigten Benchmarkrechnungen kann die GW-SAPT-Methode oft mit der, als Goldstandard der Quantenchemie bezeichneten^[210,211], CCSD(T)-Methode vergleichbare Ergebnisse liefern. Daher wurde die Leistung von GW-SAPT auch an van-der-Waals-Komplexen von Carbazol und 1-Naphthol getestet, für die präzise experimentelle Daten aus der Gruppe von Prof. Samuel Leutwyler verfügbar sind. Die Daten für die van-der-Waals-Komplexe von 1-Naphthol wurden mir dabei freundlicherweise von Prof. Samuel Leutwyler und Dr. Richard Knochenmuss von der Universität Bern vorab zur Verfügung gestellt.

7.4.1 Methodologie

Alle GW-SAPT-Rechnungen wurden mit einer PBE0-Referenz in Verbindung mit den aug-cc-pVXZ-Basissätzen von Dunning^[202] mit X=D,T und Q durchgeführt. Sämtliche SAPT(DFT)-Rechnungen wurden analog dazu an einer asymptotisch korrigierten^[212] PBE0-Referenz (PBE0AC) mit demselben Basissatz durchgeführt. SAPT-Rechnungen an den Monomeren wurden in der Dimerbasis durchgeführt, welche zu einer beschleunigten Konvergenz mit der Größe der Orbitalbasis führt^[68]. Die Dimerbasis setzt sich dabei aus der üblichen Orbitalbasis plus den Basisfunktionen des zweiten Monomers zusammen, wobei die Kernladungen aller Atome des zweiten Monomers auf null gesetzt werden. Die Quasiteilchenenergien aus der G_0W_0 -Methode wurden iterativ erhalten, wobei jeweils sechs Iterationen durchgeführt wurden. Für evGW wurden die Quasiteilchenenergien auf 10^{-5} Hartree konvergiert. In allen G_0W_0 - und evGW-Quasiteilchenrechnungen wurde $\eta=0.01$ gewählt. Für QP-scGW wurde der Hartree-Fock-Erwartungswert der Quasiteilchenamplituden über den Hamilton-Operator auf 10^{-6} Hartree konvergiert, wobei $\eta=0.03$ gesetzt wurde, um die Konvergenz zu beschleunigen. Die PBE0-Referenzen wurden auf 10^{-9} Hartree oder besser konvergiert, und es wurde ein numerisches Integrationsgitter der Größe 4 (gridsize 4) oder besser verwendet. Des Weiteren machen alle GW-SAPT-Rechnungen von der RI-Näherung Gebrauch, wobei die MP2-gefitteten Auxiliarbasen (CBAS)^[162] in der entsprechenden Qualität genutzt wurden. Für alle DFT-Rechnungen wurde der Coulombterm ebenfalls in der RI-Näherung berechnet, wobei die entsprechenden Coulomb-gefitteten Auxiliarbasen (JBAS)^[164] genutzt wurden. Für

GW-SAPT wurden die Austauschbeiträge zweiter Ordnung $E_{\text{ind,exch}}^{(2)}$ und $E_{\text{disp,exch}}^{(2)}$ aus den entsprechenden DFT-SAPT-Beiträgen durch Skalierung erhalten. Die Austausch-Induktion wird als

$$E_{\text{ind,exch}}^{(2),GW} = E_{\text{ind}}^{(2),GW} \frac{E_{\text{ind,exch}}^{(2),\text{PBE0AC}}}{E_{\text{ind}}^{(2),\text{PBE0AC}}} \quad (7.3)$$

berechnet, die Austausch-Dispersion entsprechend durch Ersetzen der Induktions- durch die Dispersionsterme. Die SAPT+F12-Korrektur wurde wie in Ref. 213 angegeben berechnet. Weitere Details sind, falls erforderlich, im jeweiligen Unterkapitel angegeben.

7.4.2 Validierung der GW-SAPT-Methode

GW-SAPT Benchmarkergebnisse im Vergleich zu DFT-SAPT, SAPT(CCSD) und CCSD(T)

Um einen Eindruck über die Leistungsfähigkeit der GW-SAPT-Methode zu erhalten, wurde der Testsatz von Korona^[214] verwendet, und die für GW-SAPT erhaltenen Werte mit den CCSD(T)/aug-cc-pVTZ- sowie SAPT(CCSD)/aug-cc-pVTZ-Referenzwerten aus Ref. 214 verglichen. Dieser umfasst die 13 Komplexe $\text{F}^- \cdot \text{HF}$, $\text{F}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{HF})_2$, $(\text{CH}_4)_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{CH}_4 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie die Edelgaskomplexe $\text{He} \cdot \text{N}_2\text{O}$ (zwei Isomere), $\text{He} \cdot \text{CO}_2$ (zwei Isomere) und Ar_2 . Wegen des hohen Anteils an Heliumverbindungen wurden drei der vier Heliumkomplexe aus dem Testsatz entfernt. Der Grund hierfür ist die sehr geringe Bindungsenergie ($< 1.0 \text{ kJ/mol}$), wodurch schon geringe absolute Fehler zu hohen relativen Fehlern führen. Da die CCSD-Methode, welche die Basis von SAPT(CCSD) bildet, für Helium exakt ist, führt der hohe Anteil an Heliumverbindungen daher zu einer überschätzten Leistung von SAPT(CCSD). Die verbleibenden zehn Verbindungen wurden getestet, die erhaltenen Fehler der einzelnen SAPT-Methoden sind in Tabelle 7.22 aufgelistet.

Tab. 7.22: Mittlerer absoluter Fehler (MURE) und mittlere relativer Fehler (MSRE) in % der elektronischen Bindungsenergie von zehn Molekülen der entsprechenden SAPT(Methode)/aug-cc-pVTZ-Methode. Als Referenz werden die CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Energien von Korona in Ref. 214 verwendet.

Methode	CCSD	PBE0AC	G_0W_0	evGW	QP-scGW
MURE	5.4	5.8	2.8	4.9	16.6
MSRE	2.8	2.0	-1.0	-1.8	-5.7

Tab. 7.23: Mittlerer absoluter Fehler von $E_{\text{ind,CCSD}}^{(2)}$ und $E_{\text{disp,CCSD}}^{(2)}$ in kJ/mol für zehn Moleküle mit der entsprechenden SAPT(Methode)/aug-cc-pVTZ-Methode im Vergleich zu SAPT(CCSD)/aug-cc-pVTZ.

Methode	CCSD	PBE0AC	G_0W_0	evGW	QP-scGW
$E_{\text{ind}}^{(2)}$	0.00	1.00	1.44	1.15	5.54
$E_{\text{disp}}^{(2)}$	0.00	0.79	0.89	1.14	1.84

G_0W_0 -SAPT zeigt dabei die insgesamt kleinsten Abweichungen von der CCSD(T)-Referenz, der durchschnittliche Fehler kann im Vergleich zu SAPT(PBE0AC) und SAPT(CCSD) halbiert werden. Im Gegensatz zu den Anregungsenergien, bei denen *evGW*-Quasiteilchenenergien (siehe Kap. 7.2.1) und QP-scGW^[42]-Quasiteilchenenergien deutlich besser abschneiden als jene von G_0W_0 , stellen G_0W_0 -Quasiteilchenspektren sich bei *GW*-SAPT als vorteilhaft heraus. Der Grund hierfür ist in Gl. 6.5 ersichtlich: Nicht der Absolutwert der einzelnen Anregungsenergien ist ausschlaggebend, sondern deren Differenzen. G_0W_0 -BSE liefert durchgehend, aber konsistent, zu niedrige Anregungsenergien. Da dies jedoch für beide Subsysteme der Fall ist, wird eine sehr gute Approximation der Differenzen der Anregungsenergien erhalten. Die Verwendung der selbstkonsistenten QP-scGW-Quasiteilchenamplituden und Quasiteilchenenergien liefert hingegen inkonsistente Ergebnisse, QP-scGW sollte daher nicht als Quasiteilchenreferenz für *GW*-SAPT verwendet werden. Analysiert man die Induktions- sowie Dispersionskomponenten der einzelnen SAPT-Varianten so erkennt man, dass die hohe Abweichung von QP-scGW-SAPT vorwiegend auf die Induktionskomponente zurückzuführen ist. Die Dispersion zeigt hingegen eine wesentlich geringere Abweichung von den mittels der anderen Methoden erhaltenen Ergebnisse. SAPT(CCSD) hingegen kann, nach Entfernung der Heliumlastigkeit des Testsatzes, kaum bessere Ergebnisse als SAPT(PBE0AC) erzielen. Dies wird von Korona damit begründet, dass SAPT(CCSD) nicht mit CCSD(T) sondern mit CCSDTQ verglichen werden sollte^[214]. Diese Aussage kann aber mangels CCSDTQ-Referenzwerten an geeigneten Systemen nicht validiert werden. Die hohen Kosten von SAPT(CCSD), welches abhängig von der Implementierung mit N^7 - N^8 mit der Systemgröße skaliert^[214], verhindern außerdem Testrechnungen an größeren Systemen.

Van-der-Waals-Komplexe von Benzol mit Imidazol und Pyrrol

Die Benzol-Imidazol- und Benzol-Pyrrol-Komplexe wurden in der Literatur eingehend untersucht^[215,216], weshalb sehr genaue elektronische Dissoziationsenergien (D_e) aus der CCSD(F12)(T*)-Methode verfügbar sind. Diese unterscheiden sich jedoch noch um die Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE) von der tatsächlich gemessenen Dissoziationsenergie D_0 , was bei einem Vergleich mit experimentellen Daten beachtet werden muss.

Vergleicht man die Werte in Tab. 7.24, so bestätigt sich der schon für den Testsatz von Korona^[214] erhaltene Trend. G_0W_0 ist gegenüber *evGW* die bessere Quasiteilchenreferenz für *GW*-SAPT, wobei der Unterschied allerdings deutlich geringer ausfällt. SAPT(PBE0AC) und G_0W_0 -SAPT liefern für diese Testsysteme nahezu identische Werte, beide können Ergebnisse mit der Qualität von CCSD(T) erzielen, wenn zumindest ein triple- ζ -Basissatz oder die +F12-Korrektur verwendet wird. Die so erhaltenen Abweichungen von ca. 0.2kJ/mol sind um eine Größenordnung genauer als, die oft als „chemische Genauigkeit“ angegebenen, 1 kcal/mol.

Tab. 7.24: Elektronische Dissoziationsenergie D_e von Bz·Im und Bz·Py berechnet mit der SAPT(Ref.)/aug-cc-pV(D/T/Q)Z-Methode. SAPT(PBE0AC), CCSD(T) und CCSD(F12)+(T*) Werte wurde aus Ref. 216 übernommen. Alle Werte in kJ/mol.

Ref.	Bz·Im aug-cc-pVDZ	Bz·Py aug-cc-pVDZ	Bz·Im aug-cc-pVTZ	Bz·Py aug-cc-pVTZ	Bz·Im aug-cc-pVQZ	Bz·Py aug-cc-pVQZ
PBE0AC	20.3	18.1	22.0	19.8
+F12	22.3	20.0	22.7	20.4
G_0W_0	20.5	18.3	22.1	19.9	22.4	20.2
+F12	22.5	20.2	22.8	20.5	22.7	20.5
evGW	20.1	17.9	21.5	19.4
+F12	22.0	19.8	22.2	20.0
CCSD(T)	19.6	17.5	21.9	19.7
+(F12)(T*)	22.3	20.0	22.8	20.4	22.8	20.5

7.4.3 Vergleich der Dissoziationsenergien aus der GW-SAPT-Methode mit experimentellen Daten

Die GW-SAPT-Methode, welche sich im Vergleich mit theoretischen Dissoziationsenergien als akkurat herausgestellt hat, wird in diesem Kapitel mit hochpräzisen Experimentaldaten verglichen. Hierzu wurden die van-der-Waals-Komplexe von Carbazol und 1-Naphthol mit kleinen Molekülen untersucht. Die im Experiment gemessenen Dissoziationsenergien D_0 enthalten noch die Nullpunktschwingungsenergien (ZPVE), um welche die entsprechenden elektronischen Dissoziationsenergien D_e korrigiert werden müssen. Die ZPVE stellt einen Beitrag dar, der die Dissoziationsenergie üblicherweise erniedrigt, da bei der Bildung eines van-der-Waals-Komplexes Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade verloren gehen. Daher sollte im Idealfall ein unkorrigierter D_e -Wert größer als der entsprechende Wert für D_0 sein, wenn diese Korrektur nicht zuverlässig bestimmt werden kann. Dies ist insbesondere für van-der-Waals-Wechselwirkungen nicht ungewöhnlich^[217], wie die Analyse des Einflusses der Methodenwahl für die ZPVE in Kap. VII von Ref. 217 für substituierte Furan-Methanol-Systeme zeigt.

Van-der-Waals-Komplexe von Carbazol mit kleinen Molekülen

Für die van-der-Waals-Komplexe von Carbazol mit Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, CO und CH₄ wurde jeweils die Struktur mittels der SCS-CC2/def2-TZVP-Methode optimiert. Mit derselben Methode wurden mittels numerischer zweiter Ableitungen die ZPVE berechnet. An den entsprechenden Geometrien wurde dann für alle Komplexe die Dissoziationsenergie (D_e) mittels der GW-SAPT+F12, SAPT(PBE0AC)+F12- sowie CCSD(F12)(T*)-Methoden in der aug-cc-pVTZ-Basis berechnet. Die erhaltenen gesamten Dissoziationsenergien, sowie die ZPVE, sind in Tab. 7.25 aufgelistet. Mit Ausnahme des Neon- und Methankomplexes liefert SAPT(PBE0AC) bei diesen Komplexen immer die größte Dissoziationsenergie, wobei die Unterschiede zu G_0W_0 -SAPT mit 0.1-0.3 kJ/mol gering sind. Die gute Leistung von

Tab. 7.25: Vergleich der Dissoziationsenergien erhalten mit den SAPT(PBE0AC), G_0W_0 -SAPT, evGW-SAPT und CCSD(F12)(T*)-Methoden in einer aug-cc-pVTZ-Basis für Carbazol-X van-der-Waals-Komplexe. Die SAPT(PBE0AC)-Daten wurden Ref. 213 entnommen. Alle Werte in kJ/mol.

	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	CO	CH ₄
SAPT(PBE0AC)+F12	-2.39	-7.01	-9.02	-11.76	-8.62	-9.35	-9.10
G_0W_0 -SAPT+F12	-2.48	-6.86	-8.77	-11.41	-8.33	-9.00	-9.37
evGW-SAPT+F12	-2.39	-6.67	-8.52	-11.00	-8.08	-8.74	-9.05
CCSD(F12)(T*)	-2.70	-7.22	-8.68	-11.51	-9.07	-9.99	-9.78
ZPVE	0.48	0.60	0.49	0.58	1.61	1.77	1.12
exp.	-2.57	-6.34	-8.23	-10.66	-7.49	-8.58	-7.99

SAPT(PBE0AC) für Edelgaskomplexe ist bekannt^[154]. Die beiden GW-SAPT-Methoden können die im Vergleich zur CCSD(F12)(T*)-Methode exzellenten Dissoziationsenergien gut reproduzieren, wobei ein Fehler von 1 kJ/mol nie überschritten wird. Das Experiment offenbart jedoch, dass alle Methoden Probleme mit dem Carbazol-CO-Komplex haben. Die Ursache hierfür kann in der schwierig zu beschreibenden Polarisierbarkeit von CO^[218], als auch in einer zu hohen ZPVE vermutet werden.

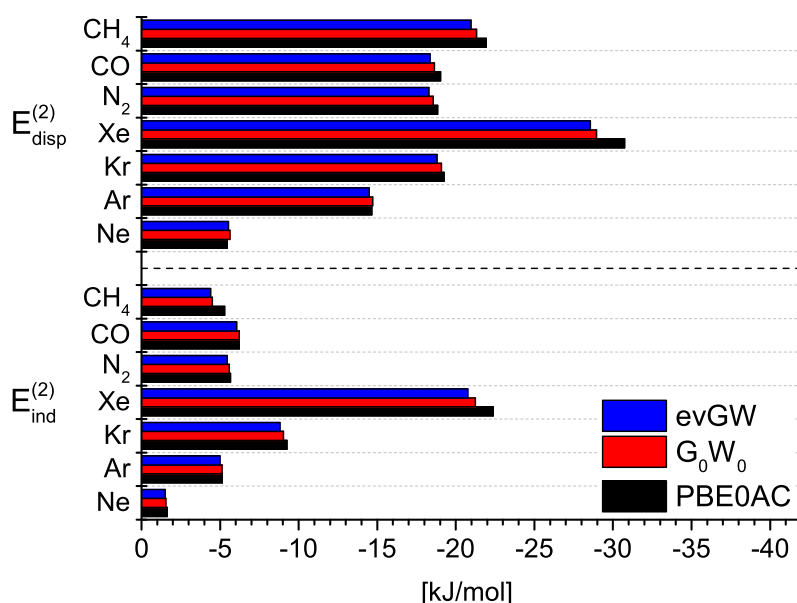


Abb. 7.9: Vergleich der Induktionsenergie (unten) und Dispersionsenergie (oben), erhalten mit den SAPT(PBE0AC), G_0W_0 -SAPT- und evGW-SAPT-Methoden für Carbazol-X van-der-Waals-Komplexe. Die SAPT(PBE0AC)-Daten wurden Ref. 213 entnommen.

Betrachtet man die Induktions- sowie Dispersionskomponenten der einzelnen SAPT-Methoden, so ergibt sich im Vergleich zu Tab. 7.25 ein schlüssiges Bild. Mit SAPT(PBE0AC) erhält man die größten Komponenten, gefolgt von G_0W_0 -SAPT und evGW-SAPT. Ausnahmen von dieser

Regel sind wiederum für CH₄ und Neon zu finden, wobei die Unterschiede bei Neon marginal sind. Da die SAPT-Methode oft benutzt wird um die Art der Wechselwirkung nach ihren Komponenten aufzuschlüsseln^[219–223], erlangt man somit bereits eine wichtige Erkenntnis: Die qualitativen Aussagen und quantitativen Aussagen von GW-SAPT und SAPT(PBE0AC) zu echten van-der-Waals-Komplexen sind beide zuverlässig, die so erhaltenen Dissoziationsenergien liegen nahe an denen des Goldstandards CCSD(T).

Van-der-Waals-Komplexe von 1-Naphthol mit kleinen Molekülen

Anschließend zu den Komplexen der Carbazole werden nun Komplexe von kleinen Molekülen mit 1-Naphthol betrachtet. Untersucht wurden dabei die Moleküle Benzol, 2-Butin, Cyclopropan, Dimethylfuran, Ethanol, Ethen, Furan, H₂O, Methanol, Oxetan, Oxiran, Tetrahydrofuran (THF) und Thiophen. Allen Komplexen ist gemein, dass sie in der untersuchten Geometrie an die -OH-Gruppe des 1-Naphthols binden, auch wenn dies nicht immer die energetisch bevorzugte Konfiguration darstellt^[224]. Experimentell ist dieser Bindungsmodus für alle Komplexe messbar, für manche Komplexe, z.B. 1-Naphthol-Cyclopropan, wurde jedoch noch ein zweiter Bindungsmodus gefunden^[224], welcher energetisch günstiger ist. Der -OH-Bindungsmodus beinhaltet signifikante induktive Anteile und ist nicht klar von der Dispersion dominiert. Alle Geometrien wurden mit der PBE0-D3/def2-TZVPP-Methode optimiert, wobei die D3-Korrektur von Grimme *et al.*^[225] zum Einsatz kam. An der optimierten Geometrie wurden die entsprechenden G_0W_0 -SAPT-Dissoziationsenergien in der aug-cc-pVTZ-Basis berechnet. Die SAPT(PBE0AC)-Dissoziationsenergie wurden mit dem Programmpaket PSI4^[226,227] berechnet, wobei zur asymptotischen Korrektur die G_0W_0 -Quasiteilchenenergie des HOMO herangezogen wurde. Die erhaltenen Dissoziationsenergien D_e , sowie die experimentellen Dissoziationsenergien D_0 , sind in Tab. 7.26 aufgeführt.

Die Dissoziationsenergien D_e aus der SAPT(PBE0AC)-Methode sind nun wesentlich geringer als jene von G_0W_0 -SAPT, und deutlichere Unterschiede als noch für die, vorwiegend dispersiv gebundenen, Carbazol-X-Komplexe werden erhalten. Die Unterschiede liegen alleine in der Induktions- und Dispersionsenergie, da die Beiträge erster Ordnung sowie die δ (HF)-Korrektur identisch sind. In Abb. 7.10 sind die mittels G_0W_0 -SAPT erhaltenen Dispersions- sowie Induktionskomponenten und die elektronische Dissoziationsenergie aufgetragen. Die Dispersion macht in allen untersuchten Komplexen von 1-Naphthol einen großen Teil der Wechselwirkungsenergie aus. Subtrahiert man diese von der gesamten Dissoziationsenergie, so hebt sie in allen Komplexen die Bindungsenergie nahezu auf. Der Anteil der Induktionsenergie an der gesamten Dissoziationsenergie ist jedoch unterschiedlich, und erlaubt es die untersuchten 1-Naphthol-X-Komplexe in zwei Klassen aufzuteilen.

Die klassischen wasserstoffbrückenbildenden Komplexe, zu denen H₂O, Methanol, Ethanol, Oxetan und Oxiran gehören, bilden die erste Klasse. Das Verhältnis von Dissoziations-

Tab. 7.26: Vergleich der Dissoziationsenergien D_0 , erhalten mit SAPT(PBE0AC) und G_0W_0 -SAPT in einer aug-cc-pVTZ-Basis, mit den experimentellen Dissoziationsenergien D_0 für die van-der-Waals-Komplexe 1-Naphthol-X. Alle Werte in kJ/mol.

Komp.	SAPT(PBE0AC)													
	Benzol	2-Butin	Cyclopropan	Dimethylfuran	Ethanol	Ethen	Ethin	Furan	H ₂ O	Methanol	Oxetan	Oxiran	THF	Thiophen
E_{el}^1	-20.38	-38.19	-20.69	-38.43	-56.94	-22.03	-23.08	-20.83	-48.89	-55.18	-62.26	-53.02	-57.25	-23.11
E_{ind}^2	-16.49	-29.25	-15.57	-29.72	-35.97	-17.35	-15.77	-17.50	-27.35	-34.63	-44.25	-36.65	-40.49	-20.18
E_{disp}^2	-26.55	-30.23	-21.56	-36.23	-28.70	-17.90	-16.95	-24.62	-18.86	-26.93	-32.49	-30.21	-40.61	-27.79
E_{exch}^1	32.52	52.17	32.79	56.48	69.09	31.46	30.69	31.84	54.36	66.58	78.43	66.95	77.02	37.11
$E_{exch-ind}^2$	11.21	20.46	10.09	21.29	23.84	12.12	10.66	12.35	17.40	22.97	29.82	25.13	28.64	14.26
$E_{exch-disp}^2$	3.04	4.35	2.69	4.58	4.76	2.64	2.51	2.92	3.53	4.52	5.34	4.71	5.95	3.39
$\delta(HF)$	-4.41	-7.20	-3.58	-6.10	-8.81	-4.33	-3.90	-3.92	-6.79	-8.47	-10.90	-8.35	-9.46	-5.05
D_e	21.06	27.88	15.83	28.13	32.74	15.39	15.84	19.76	26.61	31.13	36.32	31.44	36.20	21.38

Komp.	G_0W_0 -SAPT													
	Benzol	2-Butin	Cyclopropan	Dimethylfuran	Ethanol	Ethen	Ethin	Furan	H ₂ O	Methanol	Oxetan	Oxiran	THF	Thiophen
E_{el}^1	-20.38	-38.19	-20.69	-38.43	-56.94	-22.03	-23.08	-20.83	-48.89	-55.18	-62.26	-53.02	-57.25	-23.11
E_{ind}^2	-15.87	-29.07	-15.23	-28.57	-35.97	-17.71	-16.14	-16.93	-27.81	-34.80	-41.66	-36.64	-39.73	-19.44
E_{disp}^2	-28.22	-32.28	-23.27	-38.55	-31.06	-19.35	-18.29	-26.33	-20.58	-29.13	-35.23	-32.53	-43.58	-29.57
E_{exch}^1	32.52	52.17	32.79	56.48	69.09	31.46	30.69	31.84	54.36	66.58	78.43	66.95	77.02	37.11
$E_{exch-ind}^2$	10.79	20.34	9.87	20.47	23.84	12.37	10.91	11.94	17.69	23.09	28.08	25.13	28.11	13.74
$E_{exch-disp}^2$	3.23	4.65	2.90	4.88	5.15	2.86	2.71	3.13	3.86	4.89	5.79	5.07	6.39	3.61
$\delta(HF)$	-4.41	-7.20	-3.58	-6.10	-8.81	-4.33	-3.90	-3.92	-6.79	-8.47	-10.90	-8.35	-9.46	-5.05
D_e	22.33	29.58	17.21	29.83	34.71	16.73	17.10	21.10	28.17	33.02	37.76	33.40	38.51	22.72

Komp.	Experiment													
	Benzol	2-Butin	Cyclopropan	Dimethylfuran	Ethanol	Ethen	Ethin	Furan	H ₂ O	Methanol	Oxetan	Oxiran	THF	Thiophen
D_0	21.21	28.12	15.35	37.65	33.21	13.18	14.34	21.82	24.34	31.64	34.19	32.30	37.59	26.56

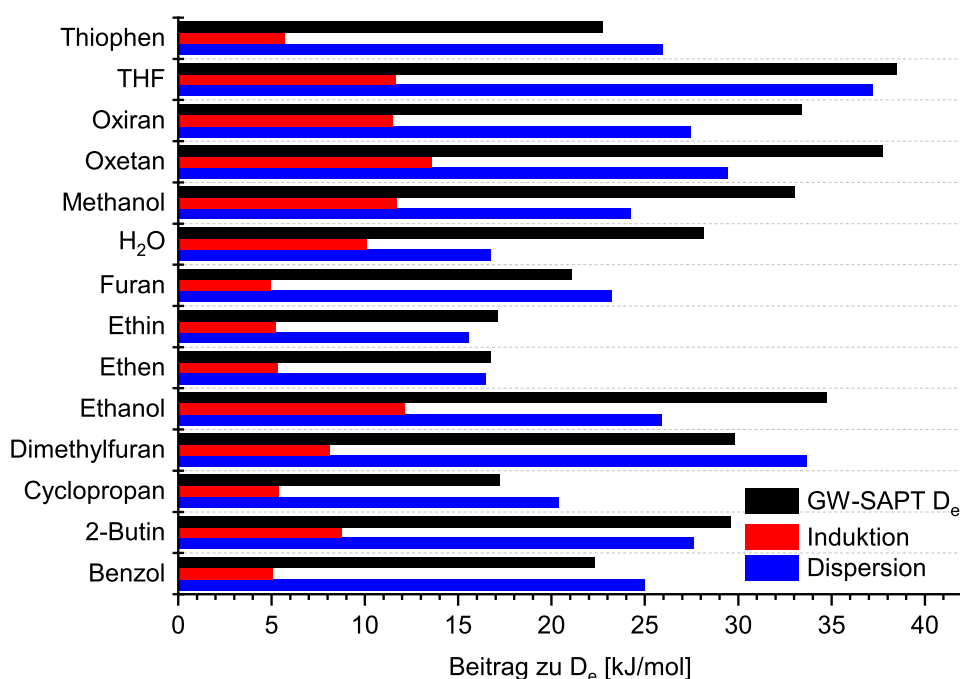


Abb. 7.10: Dispersions- und Induktionsanteil an der berechneten, elektronischen, G_0W_0 -SAPT-Dissoziationsenergie D_e .

/Dispersions- zur Induktionsenergie beträgt in diesen Komplexen ungefähr 1.5-2.5:1. Die über nicht-klassische Wasserstoffbrücken verbundenen Komplexe bilden die zweite Klasse. Hierzu gehören insbesondere jene von Benzol und Thiophen, aber auch die Komplexe von Furan und Dimethylfuran sind klar dieser Gruppe zuzuordnen. Die 1-Naphthol-Komplexe dieser vier Moleküle überschreiten ein Dispersion/Induktion-Verhältnis von 4:1. Auch im Fall von Cyclopropan ist noch klar von einem nicht-klassischen Komplex auszugehen, während das Verhältnis von Dispersion zu Induktion aus der GW -SAPT-Analyse für die verbleibenden Moleküle Ethen, Ethin, 2-Butin und THF die Grenzen verschwimmen lässt. Korreliert man zusätzlich noch die elektrostatischen Beiträge erster Ordnung sowie die gesamte Dissoziationsenergie untereinander, so können die Komplexe von Ethen und Ethin wiederum den nicht-klassischen Komplexen zugeordnet werden, da sie eine eher geringe Dissoziationsenergie besitzen. THF kann hingegen klar den klassischen Komplexen zugeordnet werden, welche hohe elektrostatische Anteile in ihrer Bindung zeigen. Der 1-Naphthol-2-Butin-Komplex wird durch ein recht ausgewogenes Verhältnis an dispersiven und elektrostatischen Bindungsanteilen beschrieben, das keine klare Präferenz zeigt.

Die mit GW -SAPT erhaltenen Dissoziationsenergien korrelieren gut mit den experimentellen Werten, nur für zwei Moleküle werden signifikante Abweichungen gefunden. Dabei handelt es sich um 2,5-Dimethylfuran und Thiophen, wobei die mittels GW -SAPT erhaltenen Werte

im Vergleich zu den experimentellen Dissoziationsenergien deutlich zu niedrig sind. Dies gilt auch für die mittels SAPT(PBE0AC) und PBE0-D3 erhaltenen Dissoziationsenergien dieser Systeme. Eine wahrscheinliche Erklärung für das Versagen wäre daher, dass die berechnete Struktur nicht der im Experiment gemessenen entspricht. Allerdings konnte für beide Komplexe keine energetisch bevorzugtere Struktur, welche über die -OH-Gruppe von 1-Naphthol bindet, lokalisiert werden. Der alternative Bindungsmodus an das π -System von 1-Naphthol ist für beide Komplexe bekannt und wird experimentell ebenfalls beobachtet, kann allerdings über die Messung der Verschiebung der -OH-Streckschwingung ausgeschlossen werden. Der Grund für die Abweichung der gemessenen von den berechneten Dissoziationsenergien bedarf in diesen Fällen daher weiterer Untersuchungen.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten der *GW*-Methode sowie der Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) in der Quantenchemie beträchtlich erweitert. Ausgehend von zweikomponentigen Referenzdeterminanten aus der generalisierten Hartree-Fock-Theorie oder der DFT wurde die *GW*-Methode für den Einsatz an diese angepasst. Mittels der generalisierten zweikomponentigen *GW*-Methode konnten die Auswirkungen von Spin-Bahn-Kopplung und starken Magnetfeldern auf Moleküle, unabhängig von deren Spinzustand, untersucht werden. Auch wurden die effizienten zweikomponentigen RI-AC-*GW*- und RI-CD-*GW*-Methoden im Zuge dieser Arbeit entwickelt und für Kramers-symmetrische Systeme formuliert und implementiert. Die Genauigkeit dieser beiden Methoden wurde mittels des GW27-Testsatzes, sowie anhand von Verbindungen mit schweren Elementen getestet. Dabei wurde für den Valenzbereich eine Abweichung von 1-2 meV oder weniger gegenüber der Referenzmethode gefunden, wodurch ein breiter Einsatz der zweikomponentigen *GW*-Methode mithilfe dieser effizienten Varianten ermöglicht wurde. Auf Basis von RI-AC-*GW* und RI-CD-*GW* wurden dann Quasiteilchenspektren für Systeme mit tausenden Basisfunktionen berechnet. Diese bildeten die Grundlage für die darauf aufbauenden Methoden, wie *GW*-BSE, RPA oder *GW*-SAPT.

Die *GW*-BSE-Methode zur Berechnungen von elektronischen Anregungsenergien wurde ebenfalls für generalisierte, zweikomponentige Referenzen erweitert. Die entwickelte zweikomponentige *GW*-BSE-Methode skaliert hierbei strikt wie TD-DFT, und erlaubt somit ebenfalls die Berechnung von Anregungsspektren von Molekülen mit tausenden Basisfunktionen. Da die zweikomponentige *GW*-BSE-Methode sowohl Spin-Bahn-Kopplung als auch Charge-Transfer-Zustände korrekt beschreibt, stellt sie momentan die einzige Möglichkeit dar, um beide Effekte im Anregungsspektrum von Molekülen signifikanter Größe *ab-initio* zu berücksichtigen. Um die Schwächen der *GW*-BSE-Methode bei nicht spinerhaltenden Übergängen zu beheben, wurde im Zuge dieser Arbeit außerdem die korrelationsaugmentierte BSE (cBSE) vorgestellt. Für die cBSE wurde in Vergleichsrechnungen an Testsätzen mit organischen Molekülen, aber auch im Test an Molekülen mit schweren Elementen, eine deutliche Verbesserung gegenüber der BSE festgestellt. Der durchschnittliche Fehler von Triplett-Anregungen im Thiel-Testsatz konnte so von 0.54 eV (ev*GW*/BSE) auf 0.07 eV (ev*GW*/cBSE) gesenkt werden. Für Systeme mit komplexer elektronischer Struktur wie Hafniumoxid (HfO) konnte cBSE das Anregungsspektrum semiquantitativ vorhersagen, während sowohl TD-DFT als auch BSE nicht in der

Lage waren, qualitativ richtige Antworten zu geben. Für metallorganische Rhenium- und Palladiumkomplexe konnte der Einfluss von Spin-Bahn-Effekten auf deren elektronische Spektren gezeigt werden, was in beiden Fällen präzisere Aussagen über die Lage und Struktur der im Experiment beobachteten Absorptionsbanden zulässt. Im Zuge dieser Entwicklung wurde auch die zweikomponentige TD-DFT-Methode in TURBOMOLE um Hybridfunktionale erweitert.

Ausgehend von der *GW*-BSE-Methode wurden Schemata zur Berechnung von Korrelationsenergien auf Basis der RPA, sowie von Wechselwirkungsenergien zwischen van-der-Waals-Molekülen auf Basis der symmetrieadaptierten Störungstheorie (*GW*-SAPT) entwickelt und implementiert. Beide Methoden wurden anhand von hochgenauen Referenzdaten getestet und validiert. Für die RPA-Varianten auf Basis der Bethe-Salpeter-Gleichung konnte dabei eine Verbesserung der Atomisierungsenergien und harmonischen Schwingungsfrequenzen für kleine Moleküle gefunden werden. Insbesondere die vorgestellte CC-IOSEX'-Variante stellt einen guten Kompromiss aus Kosten und Effizienz dar.

Für die *GW*-SAPT-Methode wurde gezeigt, dass diese van-der-Waals-Komplexe mit der Genauigkeit von CCSD(T) beschreiben kann, welches als Goldstandard der Quantenchemie gilt. *GW*-SAPT reduziert gegenüber CCSD(T) den rechnerischen Aufwand jedoch deutlich. Im Vergleich zu experimentellen Dissoziationsenergien wurden so Abweichungen von durchschnittlich weniger als 1 kJ/mol gefunden, was die oft geforderte chemische Genauigkeit von 1 kcal/mol deutlich unterschreitet.

A Anhang

A.1 Effiziente Ausnutzung von Punktgruppensymmetrie im spektralen GW-Ansatz

Für den Fall reeller Orbitale wurde die optimale Nutzung der eindimensionalen abelschen Punktgruppe D_{2h} und ihrer Untergruppen in Kombination mit der RI-Näherung implementiert. Die Ausnutzung der vorhandenen Symmetrien ist besonders vorteilhaft, da sie keine Näherung darstellt, sondern durch mathematisch-physikalische Grundprinzipien den Rechenaufwand verringert. Dabei wird ausgenutzt, dass Integrale nur dann verschieden von null sein können wenn das Produkt ihrer Komponenten die totalsymmetrische Darstellung enthält.

A.1.1 Berechnung der Matrixelemente der Hessematrix

Für ein 4-Index-Coulombintegral $(ai|bj)$ der Hessematrix gilt

$$(ai|bj) \neq 0 \text{ wenn } \Gamma_{\text{total.}} \in \Gamma_a \otimes \Gamma_i \otimes \Gamma_b \otimes \Gamma_j, \quad (\text{A.1})$$

wobei Γ hier die irreduzible Darstellung (IRREP) ist, zu jener der Index gehört. Bildet man nun das 4-Index-Integral in der RI-Näherung aus 3-Index-Integralen R_{ai}^S (Gl. 3.22) so ist speziell in eindimensionalen, abelschen Punktgruppen eine Vorsortierung nach den Indizes ai sinnvoll.

Dazu werden alle Indexpaare, deren Produkte $\Gamma_{3\text{idx}}$ zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören konsekutiv in eine Datei geschrieben oder im Speicher gesammelt:

$$\Gamma_{3\text{idx}} = \Gamma_a \otimes \Gamma_i. \quad (\text{A.2})$$

Da in abelschen Punktgruppen jede Verknüpfung von zwei Elementen ein einzelnes Element aus derselben Gruppe ergibt, und des Weiteren jedes Element der Gruppe durch genau eine Verknüpfung erhalten wird, entsteht dabei keine Redundanz an zu speichernden Elementen. Nach erfolgter Sortierung erhält man h Blöcke an 3-Index-Integralen R_{ai}^S , wobei h die Ordnung der Gruppe darstellt. Dies sei demonstrativ für die Punktgruppe C_i dargestellt, welche zwei eindimensionale IRREPs enthält: A_g und A_u , entsprechend ist $h = 2$.

$$\Gamma_{3\text{idx}}(a_g) = \begin{cases} \Gamma_a(a_g) \otimes \Gamma_i(a_g) \\ \Gamma_a(a_u) \otimes \Gamma_i(a_u) \end{cases} \quad \Gamma_{3\text{idx}}(a_u) = \begin{cases} \Gamma_a(a_g) \otimes \Gamma_i(a_u) \\ \Gamma_a(a_u) \otimes \Gamma_i(a_g) \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Der Index S läuft dabei über alle IRREPs einer Gruppe. Werden die 4-Index-Integrale aus den 3-Index-Integralen berechnet, so kann in einer abelschen Punktgruppe ersteres nur dann verschieden von null sein, wenn $R_{ai}^S(\Gamma_{3\text{id}_x})$ und $R_{bj}^S(\Gamma_{3\text{id}_x})$ zur selben IRREP gehören. In der Punktgruppe C_i ergeben sich daher folgende Kombinationen:

$$(ai|bj)(a_g \otimes a_g) = \sum_S R_{ai}^S(a_g) R_{bj}^S(a_g) \quad (\text{A.4a})$$

$$(ai|bj)(a_u \otimes a_u) = \sum_S R_{ai}^S(a_u) R_{bj}^S(a_u) \quad (\text{A.4b})$$

$$(ai|bj)(a_g \otimes a_u) = 0 \quad (\text{A.4c})$$

$$(ai|bj)(a_u \otimes a_g) = 0. \quad (\text{A.4d})$$

Von den vier Möglichkeiten sind daher nur zwei verschieden von null. Weiterhin ist es auch beim Auxiliarindex S nur notwendig Produkte aus gleichen IRREPs zu berücksichtigen, da man die vorangegangenen Überlegungen analog durchführen kann. Das Aufstellen der Hessematrix wird daher um den Faktor h^2 beschleunigt.

A.1.2 Berechnung der Antwortfunktion in der GW-Näherung mit Punktgruppensymmetrie

Die Hessematrix nimmt in der Punktgruppensymmetrie eine nach IRREPs geblockte Form an, in der die Integrale der Nebendiagonale, wie oben gezeigt, null ergeben. Generell kann daher die Hessematrix in h^2 Blöcke unterteilt werden, wobei nur h Blöcke verschieden von null sind. Da der Aufwand für die notwendige Berechnung aller Eigenvektoren mit N^3 mit der Größe der Hessematrix wächst, beschleunigt die Ausnutzung der Punktgruppensymmetrie die Auswertung eines Symmetrieblocks um den Faktor h^3 . Da die Operation aber h mal (einmal pro IRREP) wiederholt werden muss, ergibt sich insgesamt eine Beschleunigung um den Faktor h^2 . Dies entspricht einer viermal schnelleren Berechnung im Falle der Punktgruppe C_i , und sogar einer 64-fachen Beschleunigung im Fall von D_{2h} .

A.1.3 Berechnung der Selbstenergien mit Punktgruppensymmetrie

Zur Ausnutzung von Punktgruppensymmetrie bei der Berechnung von Gl. 3.37 muss erst ein symmetrisiertes Zwischenprodukt Γ_{bj}^S gebildet werden. Wurden die nach IRREPs sortierten 3-Index-Integrale aus Gl. A.2 gespeichert, so können diese hier direkt wieder verwendet werden, da die Indizes $c(k)$, wie auch $a(i)$ und $b(j)$, über virtuelle (besetzte) Orbitale laufen. Für die Punktgruppe D_{2h} und ihre Untergruppen gilt wiederum, dass das Produkt der Indizes ck und bj zur gleichen IRREP gehören muss, damit das Zwischenprodukt γ_{bj}^S verschieden von null ist:

$$\Gamma_c \otimes \Gamma_k \stackrel{!}{=} \Gamma_b \otimes \Gamma_j. \quad (\text{A.5})$$

Für die Punktgruppe C_i ergeben sich daher folgende Kombinationen:

$$\gamma_{bj}^S(a_g) = \sum_{ck} R_{ck}^S(a_g)(X+Y)_{ck,bj}(a_g) \quad (\text{A.6a})$$

$$\gamma_{bj}^S(a_g) = \sum_{ck} R_{ck}^S(a_u)(X+Y)_{ck,bj}(a_u), \quad (\text{A.6b})$$

wobei die IRREP, welche in Gl. A.6 in Klammer neben den Intermediaten angegeben ist, der IRREP des Produkt der Indizes $(\Gamma_b \otimes \Gamma_j; \Gamma_c \otimes \Gamma_k)$ entspricht. Dies ist eine direkte Folge aus Gl. A.4, da nur dieselben Blöcke der Matrix $(X+Y)$, welche aus den Eigenvektoren der Hessematrix besteht, verschieden von null sein können. Man kann γ_{bj}^S daher als die totalsymmetrische Darstellung der Anregungsvektoren im auxiliären Unterraum ansehen. Betrachtet man Gl. A.6 so erkennt man, dass je Index nur eine von insgesamt h IRREPs beiträgt. Da zwei Indizes kontrahiert werden ergibt sich daher ein Beschleunigungsfaktor von h^2 für diesen Schritt.

Da γ_{bj}^S immer totalsymmetrisch ist, kann die IRREP zu der das Matrixelement $(pq|\rho_{bj})$ beiträgt leicht bestimmt werden, da eine IRREP verknüpft mit dem totalsymmetrischen Element der Gruppe immer sich selbst ergibt. Für den konkreten Fall in der Punktgruppe C_i tragen also nur die Kombinationen

$$(pq|\rho_{bj})(a_g) = \sum_S R_{pq}^S(a_g) \gamma_{bj}^S(a_g) \quad (\text{A.7a})$$

$$(pq|\rho_{bj})(a_u) = \sum_S R_{pq}^S(a_u) \gamma_{bj}^S(a_g) \quad (\text{A.7b})$$

bei, wobei die in Klammern gegebene IRREP wiederum dem Produkt der IRREPs der Indizes $(\Gamma_p \otimes \Gamma_q)$ entspricht. Zur Berechnung der Selbstenergie werden die erhaltenen Matrixelemente nun in Gl. 3.32 eingesetzt. Die Punktgruppensymmetrie muss hier nicht weiter beachtet werden. In Gl. A.7 werden wiederum von h^2 möglichen Produkten nur h gebildet. Da es sich dabei um Matrix-Vektorprodukte handelt, welche im Aufwand wie N^2 mit der Größe der Intermediate skalieren, ist die Beschleunigung wie bei allen Schritten zuvor mit h^2 abzuschätzen.

A.2 Punktgruppensymmetrie zur Konstruktion der dielektrischen Funktion im auxiliären Unterraumansatz

Die Ausnutzung der Punktgruppensymmetrie für auxiliären Unterraumansätze ist verschieden von dem für Orbitalprodukte, wie sie in der TD-DFT-Theorie, Coupled-Cluster-Theorie oder auch dem spektralen GW -Ansatz angewendet werden. Dem Autor ist kein Programm bekannt, dass für einen Unterraumansatz Punktgruppensymmetrie ausnutzt. Auch das RIRPA-Modul, welches zur Berechnung der RI-dRPA-Energie ebenfalls einen auxiliären Unterraumansatz benutzt, unterstützt keinerlei Punktgruppensymmetrie. Durch die Ähnlichkeit der Intermediate bei

der Berechnung der RI-dRPA-Energie^[101] und der RI-AC-*GW*- und RI-CD-*GW*-Selbstenergie ist eine gemeinsame Betrachtung von Interesse.

Im Gegensatz zum spektralen *GW*-Ansatz, bei dem nur eindimensionale, abelsche Gruppen (D_{2h} und Untergruppen) besprochen wurden, wird hier die Implementierung und Ausnutzung der Punktgruppensymmetrie für die Konstruktion der dielektrischen Funktion ϵ_{PQ} in ihrer auxiliären Unterraumrepräsentation für alle endlichen Punktgruppen besprochen. Letztere, zu denen auch O_h , T_d oder I_h gehören, sind bei realen Systemen seltener anzutreffen als die abelschen Punktgruppen. Dennoch bilden diese Punktgruppen die Grundlage für die Orbitalbezeichnungen vieler anschaulicher Konzepte in der Chemie.

A.2.1 Symmetrie der dielektrischen Funktion im auxiliären Unterraum

Die auxiliäre Unterraumdarstellung einer Größe lässt sich äquivalent zur vollen Orbitaldarstellung in eine blockdiagonale Form, deren Blöcke durch die IRREPs der entsprechenden Punktgruppe definiert werden, zerlegen. Das direkte Produkt der IRREPs der Auxiliäridizes P und Q bestimmt dabei den Subblock:

$$\Gamma_{\epsilon_{PQ}} = \Gamma_P \otimes \Gamma_Q, \quad (\text{A.8})$$

wobei für höhere Punktgruppen nun beachtet werden muss, dass das direkte Produkt mehrdimensionaler Indizes zu mehreren Subblöcken beiträgt. Für den tatsächlichen Beitrag zu ϵ_{PQ} gilt, dass er ebenfalls genau dann von null verschieden ist, wenn $\Gamma_{\epsilon_{PQ}}$ die totalsymmetrische Darstellung enthält. Da in nicht-abelschen Punktgruppen eine IRREP aus den direkten Produkten verschiedener IRREPs erhalten werden kann, wird eine Aufteilung in 2-Tupel effektiv verhindert. Daher muss für die dielektrische Funktion

$$\epsilon_{PQ}(i\omega) = \sum_{ck} \frac{(\epsilon_c - \epsilon_k) R_{ck}^P R_{ck}^Q}{(\epsilon_c - \epsilon_k)^2 + \omega^2} \quad (\text{A.9})$$

das komplette erzeugende Hextupel betrachtet werden. Das totalsymmetrische, zum Block $(\Gamma_P \otimes \Gamma_Q)$ beitragende Produkt, wird als

$$\epsilon_{PQ}(\Gamma_P \otimes \Gamma_Q) = \Gamma_P \otimes \Gamma_c \otimes \Gamma_k \otimes \Gamma_c \otimes \Gamma_k \otimes \Gamma_Q \quad (\text{A.10})$$

erhalten. Dabei handelt es sich um einen Spezialfall eines auch bei MP2 auftretenden Hextupels, dessen Auswertung von Häser für MP2 beschrieben wurde^[228]. Im Unterschied zu RI-MP2, bei welchem das Hextupel zum Integral $(ai|bj)$

$$(ai|bj)(\Gamma_a \otimes \Gamma_i \otimes \Gamma_b \otimes \Gamma_i) = \Gamma_a \otimes \Gamma_i \otimes \Gamma_P \otimes \Gamma_Q \otimes \Gamma_b \otimes \Gamma_j \quad (\text{A.11})$$

ausgewertet werden muss, werden bei der dielektrischen Funktion ϵ_{PQ} im auxiliären Unterraum nur die Produkte $\Gamma_a \Gamma_i = \Gamma_b \Gamma_j$ benötigt. Da die Liste der Hextupel für RI-MP2 und RI-CC2 jedoch bereits in TURBOMOLE verfügbar war, wurde diese ohne weitere Modifikation übernommen. Da es sich hierbei um eine statische, nur wenige Megabyte große Liste handelt wären Effizienzverbesserungen an dieser Stelle ohnehin unbedeutend, so dass die Vorteile der Beibehaltung bekannter, gut wartbarer Programmstrukturen diesen Nachteil aufwiegt.

A.2.2 Berechnung der dielektrischen Funktion im auxiliären Unterraum mit Punktgruppensymmetrie

Zur konkreten Berechnung der dielektrischen Funktion im auxiliären Unterraum werden zuerst, wie bei der spektralen Methode, die 3-Index-Integrale $R_{ck}^{P_{NRAO}}$ erzeugt. Der auxiliäre Index P_{NRAO} von $R_{ck}^{P_{NRAO}}$ stammt hierbei aus der nicht-redundanten AO Basis (NR-AO). Die NR-AO-Integrale sind identisch zu den *petite list*-Integralen, welche die Basisvektoren darstellen^[229], aus denen alle Skelettintegrale berechnen werden können^[229]. Das Integral $R_{ck}^{P_{NRAO}}$ wird nun blockweise verarbeitet, wobei immer vollständige (alle zugehörigen Indizes P_{NRAO}) Blöcke ck geladen werden müssen. Danach werden die Symmetrieklassen des Blocks bestimmt:

$$\Gamma_{3idx} = \Gamma_c \otimes \Gamma_k \quad (\text{A.12})$$

Ausgehend von Gl. A.9, unter Ausnutzung der Assoziativität der Gruppe, werden nun die generierenden IRREPs aus $\Gamma_{\text{gen.}} = \Gamma_{3idx} \otimes \Gamma_{3idx}$ bestimmt. Für alle IRREPs von P und Q , welche die Bedingung

$$\Gamma_{\text{total.}} = \Gamma_P \Gamma_{\text{gen.}} \Gamma_Q \quad (\text{A.13})$$

erfüllen, werden nun die Indizes die P_{NRAO} und Q_{NRAO} in die symmetrieadaptierte AO-Basis (SAO) transformiert. Dazu wird das *petite list*-Theorem^[230], wie von Häser implementiert,^[229] ausgenutzt. Hierzu werden erst aus den NR-AO-Integralen alle Skelettintegrale berechnet. Diese ergeben, nach der Anwendung eines totalsymmetrischen Projektionsoperators \mathbf{P} , die benötigten Integrale $R_{ck}^{P_{SAO}}$ in der SAO-Basis^[229]. Für die so erhaltenen Integrale $R_{ck}^{P_{SAO}}(\Gamma_{PQ})$ kann anschließend die Matrix $\Pi(\Gamma_{PQ})$, wie in Gl. A.9 gezeigt, berechnet werden.

A.2.3 Berechnung der dRPA-Energie mit Punktgruppensymmetrie

Aus der symmetrisierten dielektrischen Matrix kann nun u.A. die dRPA-Energie berechnet werden. Hierzu bildet man das Integral über imaginäre Frequenzen^[231] $i\omega$, summiert zusätzlich über alle IRREPs, und beachtet den Entartungsgrad $d(\Gamma_g)$ der momentanen IRREP,

$$E_{\text{dRPA}}^C = \frac{1}{4\pi} \sum_{\Gamma_g} \int_{-\infty}^{\infty} \ln\{Tr[L_{(\Gamma_g)}^{d(\Gamma_g)}(i\omega)]\} - Tr[d(\Gamma_g)\Pi_{(\Gamma_g)}(i\omega)] d\omega, \quad (\text{A.14})$$

wobei g über alle IRREPs der Punktgruppe läuft, und $d(\Gamma_g)$ der Entartung der IRREP Γ_g entspricht. L ist definiert als die Cholesky-Faktoren des Subblocks $\varepsilon_{PQ}(\Gamma_g)$ der dielektrischen Funktion.

$$L_{(\Gamma_g)}(i\omega)L_{(\Gamma_g)}^\dagger(i\omega) = [1 - \Pi_{(\Gamma_g)}(i\omega)] \quad (\text{A.15})$$

Die dRPA-Energie des C_{60} -Moleküls in I_h -Symmetrie

Als Beispiel wurde die dRPA-Energie für das C_{60} -Fulleren berechnet, welches der Punktgruppe I_h zuzuordnen ist. Hierzu wurde eine TPSS-Referenz in Verbindung mit dem def2-QZVPP Basissatz, analog zu Kap. 7.3.3, benutzt. Die TPSS-Referenz wurde auf 10^{-10} Hartree konvergiert. Die Rechnungen wurden für die Punktgruppen I_h , D_{2h} und C_1 auf einer CPU vom Typ Intel Xeon E5-2687W und 8 GB RAM durchgeführt.

Tab. A.1: Vergleich der Ressourcenbedarfs zur Berechnung der dRPA-Energien für RI-dRPA am C_{60} -Molekül, in den Punktgruppen I_h , D_{2h} und C_1 . Es wurde eine TPSS-Referenz in Verbindung mit dem def2-QZVPP-Basissatz genutzt.

Sym.	T ^{total}	h	Tensorraum	Größe R_{ck}^S	E ^{dRPA}
I_h	177 min	120	1555220	628 MB	-16.90052057 E_h
D_{2h}	295 min	8	5832000	5647 MB	-16.90052057 E_h
C_1	3835 min	1	5832000	37642 MB	-16.90052057 E_h

Die gemessenen Rechenzeiten, der Ressourcenverbrauch und einige Kenngrößen können Tab. A.1 entnommen werden. Die Rechnung in I_h -Symmetrie hat den geringsten Ressourcenbedarf. Insbesondere der Speicherverbrauch für die *petite list*-Integrale R_{ck}^S ist mit 628 MB gering. In D_{2h} wird das Neunfache an Speicher benötigt, ohne Symmetrie fast das 60-fache. Der zusätzliche Aufwand für die Anwendung des Projektionsoperators, sowie die optimierten Algorithmen für abelsche Punktgruppen haben allerdings Auswirkungen auf die Rechenzeit. Durch das Vorsortieren der 3-Index-Integral kann der Algorithmus für abelsche Punktgruppen ebenfalls auf effiziente Level-3-BLAS-Routinen^[232] zur Matrix-Matrix-Multiplikation zurückgreifen, was ihn auf modernen Prozessoren stark beschleunigt. Der Vorteil der hohen Symmetrie wird durch die hohe Effizienz dieser Routinen teilweise aufgehoben, solange genügend Arbeitsspeicher zur Verfügung steht. Im Vergleich zur dRPA-Rechnung ohne Symmetrie beschleunigt der Algorithmus für die Punktgruppe D_{2h} die Rechnung um den Faktor 13, was auch durch die gesunkenen Anforderungen an die I/O-Leistung erklärt werden kann. Da sich der Algorithmus für abelsche Punktgruppen außerdem effizient parallelisieren lässt, kann er dem unsymmetrischen Algorithmus jederzeit vorgezogen werden, wenn das Molekül Symmetrie besitzt. Abschließend soll noch erwähnt werden, dass die Wahl der auszunutzenden Punktgruppe das Ergebnis nicht beeinflusst, solange die Umgebungsparameter identisch gewählt werden.

A.3 Ergebnisse für den GW27-Testsatz

A.3.1 Ergebnisse für RI-AC- G_0W_0

Tab. A.2: Vergleich der berechneten Selbstenergien Σ_C , welche mittels der linearisierten G_0W_0 - und RI-AC- G_0W_0 -Ansätze auf einer PBE/def2-TZVPP-Referenz für den GW27-Testsatz^[25] erhalten wurden. Alle Werte in eV.

Name	IP	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	G_0W_0	G_0W_0	G_0W_0	AC- G_0W_0	AC- G_0W_0
Butan	11.49	0.272	-1.128	0.272	-1.128
2-Propenal	9.44	1.621	-2.052	1.621	-2.052
Anthrazen	6.88	-0.786	-1.908	-0.786	-1.907
Cs ₂	3.43	-0.837	-0.629	-0.838	-0.630
Au ₂	9.18	1.570	-1.190	1.570	-1.190
Au ₄	7.56	-0.621	-1.116	-0.621	-1.116
CO ₂	13.29	0.511	-1.876	0.511	-1.875
H ₂	15.78	-0.388	-0.441	-0.388	-0.441
BF ₃	10.53	-0.456	-1.337	-0.456	-1.337
Li ₂	5.03	-0.745	-0.773	-0.745	-0.773
Na ₂	4.84	-0.861	-0.677	-0.862	-0.678
Aceton	8.98	1.541	-2.190	1.541	-2.191
Benzol	8.90	-0.472	-2.039	-0.472	-2.039
Methan	13.91	0.166	-0.779	0.166	-0.779
Ethan	12.32	0.143	-0.929	0.143	-0.929
Ethen	10.27	-0.670	-1.703	-0.670	-1.703
Propan	11.64	0.173	-1.066	0.173	-1.066
Isobutan	11.35	0.305	-1.133	0.305	-1.133
LiH	7.01	0.362	-0.342	0.362	-0.342
Ammoniak	10.36	0.683	-0.733	0.683	-0.733
N ₂	14.79	1.166	-1.530	1.166	-1.530
H ₂ O	12.01	1.316	-0.678	1.316	-0.678
F ₂	14.69	2.318	-1.997	2.318	-1.997
SF ₄	11.97	1.004	-1.512	1.004	-1.512
Silan	12.25	0.058	-1.182	0.058	-1.182
Naphthalin	7.72	-0.629	-2.016	-0.629	-2.017
Tetrazen	6.36	-0.876	-1.832	-0.876	-1.831

A.3.2 Ergebnisse für RI-CD- G_0W_0 **Tab. A.3:** Vergleich der berechneten Selbstenergien Σ_C , welche mittels der iterativ gelöstem G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Ansätze auf einer PBE/def2-TZVPP-Referenz für den GW27-Testsatz^[25] erhalten wurden. Alle Werte in eV.

Name	IP	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	G_0W_0	G_0W_0	G_0W_0	CD- G_0W_0	CD- G_0W_0
Butan	11.42	0.874	-1.270	0.875	-1.270
2-Propenal	9.26	2.537	-2.668	2.537	-2.668
Anthrazen	6.86	-0.322	-2.352	-0.322	-2.352
Cs ₂	3.41	-0.487	-0.915	-0.487	-0.915
Au ₂	9.87	1.669	-1.167	2.528	-1.600
Au ₄	7.48	-0.125	-0.936	-0.159	-1.545
CO ₂	13.21	1.307	-2.427	1.307	-2.427
H ₂	15.65	0.308	-0.534	0.308	-0.534
BF ₃	10.45	0.319	-1.838	0.319	-1.838
Li ₂	4.96	-0.110	-1.131	-0.110	-1.131
Na ₂	4.79	-0.353	-0.994	-0.352	-0.994
Aceton	8.87	2.313	-2.731	2.313	-2.731
Benzol	8.87	0.026	-2.471	0.026	-2.471
Methan	13.83	0.818	-0.883	0.818	-0.883
Ethan	12.25	0.754	-1.049	0.754	-1.049
Ethen	10.24	-0.142	-2.138	-0.142	-2.138
Propan	11.58	0.775	-1.204	0.775	-1.204
Isobutan	11.29	0.893	-1.276	0.893	-1.276
LiH	6.45	1.676	-0.464	1.779	-0.464
Ammoniak	10.26	1.368	-0.830	1.368	-0.830
N ₂	14.70	1.942	-2.116	1.942	-2.116
H ₂ O	11.91	2.061	-0.775	2.061	-0.775
F ₂	14.60	3.181	-2.789	3.181	-2.789
SF ₄	11.92	1.668	-1.985	1.668	-1.985
Silan	12.15	0.731	-1.408	0.731	-1.408
Naphthalin	7.69	-0.146	-2.465	-0.146	-2.465
Tetrazen	6.34	-0.422	-2.270	-0.422	-2.270

A.4 Anregungsenergien für den Thiel-Testsatz

Tab. A.4: Singulett-Anregungsenergien ΔE (eV) erhalten in der def2-TZVP-(def2)- oder aug-cc-pVTZ-(aVTZ)-Basis mit dem PBE0-Funktional. BSE und Referenzwerte (CC3/aug-cc-pVTZ) wurden Ref. 42 entnommen

Molekül	Zustand	BSE def2	cBSE def2	cBSE aVTZ	BSE def2	cBSE def2	cBSE aVTZ	Ref. aVTZ
Ethen	1 $^1B_{1u}$	7.29	7.41	7.06	7.75	7.90	7.50	7.89
<i>E</i> -Butadien	1 $^1B_{1u}$	5.49	5.55	5.38	5.94	6.02	5.81	6.21
<i>E</i> -Hexatrien	1 $^1B_{1u}$	4.49	4.54	4.44	4.92	5.00	4.86	5.32
<i>E</i> -Octatetraen	1 $^1B_{1u}$	3.83	3.88	3.82	4.27	4.34	4.24	4.75
Cyclopropen	1 1B_1	6.04	6.23	5.93	6.56	6.78	6.39	6.67
	1 1B_2	6.08	6.24	5.91	6.56	6.74	6.34	6.68
Cyclopentadien	1 1B_2	4.64	4.75	4.62	5.06	5.20	5.03	5.49
Norbornadien	1 1A_2	4.71	4.84	4.65	5.16	5.32	5.06	5.37
	1 1B_2	5.68	5.78	5.48	6.16	6.28	5.87	6.21
Benzol	1 $^1B_{2u}$	4.78	4.88	4.78	5.19	5.30	5.16	5.03
	1 $^1B_{1u}$	5.62	5.75	5.63	6.03	6.20	6.04	6.42
	1 $^1E_{1u}$	6.44	6.55	6.36	6.89	7.01	6.78	7.14
Naphthalin	1 $^1B_{3u}$	3.91	4.00	3.95	4.29	4.40	4.31	4.25
	1 $^1B_{2u}$	3.98	4.05	3.99	4.37	4.45	4.36	4.82
	1 $^1B_{1g}$	5.41	5.41	5.16	5.91	5.92	5.58	5.75
	2 1A_g	5.57	5.69	5.50	6.12	6.25	5.96	5.90
	2 $^1B_{3u}$	5.40	5.48	5.36	5.83	5.92	5.76	6.11
	2 $^1B_{2u}$	5.61	5.71	5.61	6.03	6.16	6.01	6.36
	2 $^1B_{1g}$	5.72	5.86	5.72	6.27	6.44	6.25	6.46
Furan	1 1B_2	5.66	5.78	5.53	6.09	6.24	5.94	6.26
	2 1A_1	6.27	6.32	7.33	6.78	6.85	6.46	6.51
	3 1A_1	7.59	7.75	7.80	8.14	8.33	7.80	8.13
Pyrrol	1 1B_2	5.90	6.02	5.54	6.33	6.48	5.91	6.20
	2 1A_1	6.04	6.11	6.87	6.51	6.60	6.01	6.27
	3 1A_1	7.34	7.48	7.23	7.86	8.02	7.27	7.60
Imidazol	2 $^1A'$	5.96	6.05	5.96	6.41	6.52	6.03	6.32
	1 $^1A''$	5.97	6.14	5.80	6.70	6.55	6.28	6.70
	3 $^1A'$	6.47	6.58	6.43	6.98	7.12	6.33	6.79
Pyridin	1 1B_1	4.28	4.48	4.40	4.95	5.19	5.06	4.95
	1 1B_2	4.82	4.92	4.83	5.23	5.34	5.22	5.12
	1 1A_2	4.68	4.82	4.73	5.37	5.52	5.40	5.41
	2 1A_1	5.79	6.77	6.22	6.23	6.39	6.24	6.60
	2 1B_2	6.63	6.73	6.57	7.13	7.26	7.03	7.33
	3 1A_1	6.65	7.95	6.60	7.14	7.28	7.06	7.39
Pyrazin	1 $^1B_{3u}$	3.42	3.62	3.55	4.03	4.27	4.16	4.13
	1 $^1B_{2u}$	4.61	4.71	4.63	5.01	5.12	5.01	4.97
	1 1A_u	4.29	4.42	4.36	4.94	5.09	4.99	4.98
	1 $^1B_{2g}$	4.87	5.12	5.04	5.68	5.97	5.84	5.65
	1 $^1B_{1g}$	5.92	6.02	5.94	6.76	6.88	6.74	6.69
	1 $^1B_{1u}$	5.95	6.08	5.99	6.39	6.55	6.43	6.83
	2 $^1B_{2u}$	7.07	7.18	6.79	7.64	7.77	7.57	7.81

Tab. A.4, Fortsetzung

Molekül	Zustand	BSE def2	cBSE def2	cBSE aVTZ	BSE def2	cBSE def2	cBSE aVTZ	Ref. aVTZ
Pyrimidin	2 $^1B_{1u}$	6.89	7.02	7.45	7.44	7.61	7.56	7.86
	1 1B_1	3.75	3.92	3.83	4.41	4.61	4.48	4.43
	1 1A_2	4.14	4.29	4.30	4.82	5.00	4.96	4.85
	1 1B_2	5.02	5.12	5.10	5.46	5.58	5.52	5.34
Pyridazin	2 1A_1	6.04	6.17	6.16	6.51	6.66	6.62	6.82
	1 1B_1	3.02	3.23	3.18	3.71	3.96	3.85	3.85
	1 1A_2	3.73	3.88	3.81	4.45	4.62	4.49	4.44
	2 1A_1	4.86	4.96	4.89	5.30	5.42	5.31	5.20
<i>s</i> -Triazin	2 1A_2	4.96	5.16	5.11	5.66	5.91	5.80	5.66
	1 $^1A_1''$	3.98	4.11	4.06	4.66	4.83	4.74	4.70
	1 $^1A_2''$	4.09	4.27	4.22	4.75	4.98	4.90	4.71
<i>s</i> -Tetrazin	1 $^1E''$	4.07	4.22	4.17	4.77	4.94	4.85	4.75
	1 $^1A_2'$	5.38	5.48	5.42	5.88	6.00	5.92	5.71
	1 $^1B_{3u}$	1.62	1.80	1.78	2.24	2.47	2.40	2.46
	1 1A_u	3.08	3.22	3.17	3.76	3.92	3.82	3.78
Formaldehyd	1 $^1B_{1g}$	3.99	4.19	4.16	4.85	5.09	5.01	4.87
	1 $^1B_{2u}$	4.68	4.78	4.73	5.13	5.24	5.16	5.08
	1 $^1B_{2g}$	4.55	4.76	4.73	5.36	5.61	5.53	5.28
	2 1A_u	4.64	4.81	4.80	5.29	5.50	5.44	5.39
	1 1A_2	3.12	3.41	3.22	3.83	4.17	3.93	3.89
	1 1B_1	8.10	8.43	8.20	8.96	9.35	9.06	9.05
	2 1A_1	8.57	8.77	8.49	9.29	9.53	9.205	9.31
	1 1A_2	3.48	3.84	3.62	4.25	4.68	4.36	4.38
Aceton	2 1A_1	8.15	8.38	8.28	8.91	9.15	8.98	8.90
	1 1B_1	8.26	8.61	8.39	9.03	9.43	9.00	9.03
<i>p</i> -Benzochinon	1 $^1B_{1g}$	1.97	2.20	2.19	2.73	3.00	2.94	2.74
	1 1A_u	2.03	2.29	2.27	2.87	3.17	3.10	2.86
	1 $^1B_{3g}$	3.67	3.72	3.69	4.09	4.16	4.09	4.44
	1 $^1B_{1u}$	4.65	4.66	4.61	5.19	5.23	5.13	5.47
Formamid	2 $^1B_{3g}$	6.40	6.44	6.35	7.03	7.09	6.95	7.16
	1 $^1A''$	4.75	4.78	4.77	5.55	5.90	5.56	5.56
Acetamid	1 $^1A''$	4.77	5.10	4.24	5.57	5.94	4.91	5.62
Propanamid	1 $^1A''$	4.77	5.11	4.23	5.56	5.96	4.88	5.64
Cytosin	2 $^1A'$	4.20	4.27	4.16	4.76	4.85	4.69	4.61
	1 $^1A''$	4.53	4.65	4.55	5.30	5.46	5.30	5.06
	2 $^1A''$	4.97	5.09	4.94	5.80	5.90	5.70	5.42
Thymin	3 $^1A'$	5.14	5.19	5.06	5.76	5.83	5.64	5.46
	1 $^1A''$	4.13	4.38	4.27	4.93	5.23	5.06	4.87
	2 $^1A'$	4.64	4.73	4.60	5.16	5.28	5.10	5.14
	3 $^1A'$	5.77	5.83	5.69	6.49	6.56	6.36	6.14
	2 $^1A''$	5.41	5.68	5.50	6.29	6.61	6.22	6.28
Uracil	4 $^1A'$	6.15	6.24	6.00	6.73	6.85	6.52	6.41
	1 $^1A''$	4.10	4.34	4.24	4.92	5.20	5.04	4.80
	2 $^1A'$	4.75	4.84	4.72	5.29	5.40	5.23	5.25
	3 $^1A'$	5.74	5.77	5.65	6.44	6.48	6.31	6.10
	2 $^1A''$	5.36	5.61	5.41	6.24	6.54	6.30	6.15

Tab. A.4, Fortsetzung

Molekül	Zustand	BSE def2	cBSE def2	cBSE aVTZ	BSE def2	cBSE def2	cBSE aVTZ	Ref. aVTZ
Adenin	4 $^1A'$	6.30	6.37	6.39	6.90	7.00	6.71	6.54
	3 $^1A''$	6.28	6.27	6.16	7.17	6.98	6.63	6.69
	2 $^1A'$	4.66	4.73	4.62	5.13	5.22	5.06	5.10
	3 $^1A'$	4.74	4.85	4.74	5.23	5.36	5.20	5.17
	1 $^1A''$	4.59	4.75	4.64	5.28	5.47	5.23	5.20
	2 $^1A''$	5.15	5.34	5.24	5.86	6.08	5.58	5.79

Tab. A.5: Triplett-Anregungsenergien ΔE (eV) erhalten in der def2-TZVP-(def2)- oder aug-cc-pVTZ-(aVTZ)-Basis mit dem PBE0-Funktional. BSE und Referenzwerte (CC3/aug-cc-pVTZ) wurden Ref. 42 entnommen

Molekül	Zustand		BSE	cBSE	cBSE	BSE	cBSE	cBSE	Ref.
			def2	def2	aVTZ	def2	def2	aVTZ	
Ethene	1	$^3B_{1u}$	3.31	4.05	3.71	3.73	4.49	4.11	4.50
<i>E</i> -Butadien	1	3B_u	2.13	2.85	2.70	2.59	3.31	3.12	3.34
	1	3A_g	3.96	4.62	4.25	4.58	5.29	4.78	5.15
<i>E</i> -Hexatrien	1	3B_u	1.44	2.18	2.10	1.95	2.65	2.53	2.71
	1	3A_g	3.02	3.70	3.50	3.71	4.43	4.11	4.33
<i>E</i> -Octatetraen	1	3B_u	0.96	1.77	1.71	1.54	2.24	2.15	2.32
	1	3A_g	2.35	3.03	2.94	3.06	3.76	3.59	3.69
Cyclopropen	1	3B_2	3.24	3.90	3.59	3.70	4.38	4.01	4.28
	1	3B_1	5.48	5.74	5.43	6.00	6.28	5.90	6.40
Cyclopentadien	1	3B_2	2.14	2.76	2.64	2.57	3.19	3.04	3.26
	1	3A_1	4.02	4.60	4.30	4.55	5.17	4.77	5.09
Norbornadien	1	3A_2	2.61	3.20	2.91	3.06	3.68	3.31	3.68
	1	3B_2	3.00	3.70	3.17	3.48	4.21	3.55	4.16
Benzol	1	$^3B_{1u}$	3.02	3.71	3.60	3.46	4.17	4.02	4.12
	1	$^3E_{1u}$	4.04	4.28	4.18	4.43	4.69	4.56	4.81
	1	$^3B_{2u}$	4.32	4.50	4.39	4.73	4.91	4.78	5.78
	1	$^3E_{2g}$	6.29	7.28	6.58	7.16	7.67	7.35	7.45
Naphthalin	1	$^3B_{2u}$	2.05	2.60	2.54	2.48	3.02	2.93	3.09
	1	$^3B_{3u}$	3.33	3.55	3.50	3.72	3.96	3.87	4.09
	1	$^3B_{1g}$	3.42	3.91	3.75	3.94	4.47	4.21	4.42
	2	$^3B_{2u}$	3.79	4.07	4.01	4.19	4.51	4.40	4.56
	2	$^3B_{3u}$	3.56	3.72	3.66	3.95	4.12	4.03	4.92
	1	3A_g	4.44	4.85	4.68	5.06	5.49	5.19	5.42
	2	$^3B_{1g}$	5.35	5.37	5.20	5.89	5.90	5.67	6.12
	2	3A_g	5.23	5.41	5.24	5.78	5.98	5.73	6.17
	3	3A_g	5.56	5.80	5.67	6.24	6.53	6.30	6.65
	3	$^3B_{1g}$	5.68	6.07	5.91	6.45	6.88	6.55	6.67
Furan	1	3B_2	2.99	3.57	3.32	3.40	4.00	3.70	4.11
	1	3A_1	4.43	4.87	4.57	4.92	5.40	5.02	5.43
Pyrrrol	1	3B_2	3.37	3.89	3.41	3.78	4.33	3.75	4.44
	1	3A_1	4.54	4.88	4.41	5.00	5.37	4.81	5.42
Imidazol	1	$^3A'$	3.55	4.06	3.65	3.97	4.50	4.72	4.65
	2	$^3A'$	4.67	5.07	4.37	5.13	5.57	5.63	5.64
	1	$^3A''$	5.19	5.53	4.90	5.92	6.31	5.90	6.25
	3	$^3A'$	5.15	5.49	5.13	5.70	6.07	6.30	6.38
Pyridin	1	3A_1	3.11	3.82	3.72	3.58	4.29	4.16	4.28
	1	3B_1	3.46	3.78	3.70	4.14	4.49	4.35	4.42
	1	3B_2	3.73	3.95	3.87	4.11	4.36	4.24	4.72
	2	3A_1	4.13	4.39	4.31	4.56	4.85	4.73	4.96
	1	3A_2	4.50	4.66	4.57	5.20	5.37	5.24	5.35
	2	3B_2	4.88	5.08	4.99	5.35	5.57	5.44	6.22
<i>s</i> -Tetrazin	1	$^3B_{3u}$	0.76	1.11	1.09	1.41	1.78	1.71	1.87
	1	3A_u	2.62	2.84	2.78	3.30	3.54	3.44	3.49

Tab. A.5, Fortsetzung

Molekül	Zustand	BSE def2	cBSE def2	cBSE aVTZ	BSE def2	cBSE def2	cBSE aVTZ	Ref. aVTZ
	1 ${}^3B_{1g}$	2.80	3.23	3.18	3.69	4.15	4.03	4.18
	1 ${}^3B_{1u}$	2.92	3.71	3.67	3.49	4.31	4.23	4.36
	1 ${}^3B_{2u}$	3.11	3.36	3.33	3.50	3.79	3.72	4.39
	1 ${}^3B_{2g}$	3.70	4.05	4.01	4.52	4.92	4.83	4.89
	2 3A_u	3.97	4.22	4.20	4.64	4.91	4.85	4.96
	2 ${}^3B_{1u}$	4.38	4.64	4.58	4.85	5.14	5.04	5.32
Formaldehyd	1 3A_2	2.31	2.68	2.49	3.02	3.44	3.20	3.49
	1 3A_1	4.20	4.99	4.76	4.87	5.71	5.43	5.86
Aceton	1 3A_2	2.78	3.19	2.98	3.55	4.03	3.73	4.05
	1 3A_1	4.57	5.30	5.10	5.31	6.10	5.81	6.07
<i>p</i> -Benzochinon	1 ${}^3B_{1g}$	1.36	1.68	1.68	2.13	2.49	2.44	2.50
	1 3A_u	1.42	1.76	1.74	2.26	2.65	2.58	2.61
	1 ${}^3B_{1u}$	1.54	2.23	2.21	2.14	2.79	2.74	3.02
	1 ${}^3B_{3g}$	2.25	2.68	2.64	2.71	3.15	3.07	3.37
Formamid	1 ${}^3A''$	4.12	4.17	4.20	4.92	5.33	4.99	5.28
	1 ${}^3A'$	4.25	4.43	4.46	4.91	5.42	5.10	5.69
Acetamid	1 ${}^3A''$	4.17	4.54	3.70	4.97	5.39	4.37	5.35
	1 ${}^3A'$	4.42	4.89	4.05	5.10	5.61	4.61	5.71
Propanamid	1 ${}^3A''$	4.18	4.90	3.70	4.98	5.41	4.35	5.38
	1 ${}^3A'$	4.42	4.56	4.05	5.11	5.63	4.60	6.08

A.5 Anregungsenergien der Rhenium-Halogenid-Komplexe mittels RI-CD-evGW-(c)BSE

Tab. A.6: Quasirelativistische (2c) Anregungsenergien aus der TD-DFT-, RI-CD-evGW- und RI-CD-evGW-cBSE-Methode für die $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{bpy})](\text{X}=\text{Cl}, \text{Br} \text{ or } \text{I})$ -Komplexe. Alle Rechnungen wurden mit einer PBE0-Referenz durchgeführt.

Anregung	PBE0		BSE		cBSE	
	E (eV)	f_{osc}	E (eV)	f_{osc}	E (eV)	f_{osc}
X=Cl						
1	1.999	0.0000	2.32	0.0000	2.37	0.0000
2	1.999	0.0000	2.32	0.0000	2.37	0.0000
3	2.037	0.0031	2.37	0.0042	2.42	0.0014
4	2.045	0.0010	2.39	0.0011	2.42	0.0052
5	2.181	0.0000	2.53	0.0000	2.58	0.0000
6	2.181	0.0000	2.53	0.0000	2.58	0.0000
7	2.211	0.0009	2.58	0.0014	2.61	0.0013
8	2.377	0.0424	2.76	0.0586	2.77	0.0577
X=Br						
1	1.983	0.0000	2.33	0.0000	2.37	0.0000
2	1.984	0.0000	2.33	0.0000	2.37	0.0000
3	2.018	0.0022	2.37	0.0038	2.41	0.0010
4	2.022	0.0009	2.38	0.0009	2.41	0.0047
5	2.129	0.0000	2.51	0.0000	2.55	0.0000
6	2.130	0.0000	2.51	0.0000	2.55	0.0000
7	2.158	0.0006	2.56	0.0009	2.58	0.0008
8	2.292	0.0306	2.70	0.0434	2.72	0.0421
X=I						
1	1.703	0.0000	2.18	0.0000	2.20	0.0000
2	1.703	0.0000	2.18	0.0000	2.21	0.0000
3	1.726	0.0001	2.21	0.0002	2.23	0.0002
4	1.762	0.0048	2.25	0.0059	2.27	0.0065
5	2.080	0.0000	2.47	0.0000	2.51	0.0000
6	2.099	0.0012	2.49	0.0014	2.53	0.0016
7	2.107	0.0003	2.51	0.0004	2.54	0.0004
8	2.174	0.0138	2.58	0.0178	2.61	0.0187

A.6 Anregungsenergien der Palladium-Halogenid-Komplexe mittels RI-AC- G_0W_0 -BSE

Tab. A.7: Skalarrelativistische (1c) und Quasirelativistische (2c) Anregungsenergien und Oszillatorstärken für die $[\text{PdX}(\text{IMes})(\text{S-Phoz})](\text{X}=\text{Cl, Br and I})$ -Komplexe, erhalten mit der RI-AC- G_0W_0 -BSE@PBE0-Methode in der dhf-TZVP(P)-2c-Basis.

Anregung	X=Cl		X=Br		X=I	
	E (eV)	f_{osc}	E (eV)	f_{osc}	E (eV)	f_{osc}
Skalarrelativistische Anregungen (1c)						
1	2.586	0.0223	2.551	0.0296	2.446	0.0157
Quasirelativistische Anregungen (2c)						
1	2.004	0.0000	2.018	0.0000	1.953	0.0000
2	2.005	0.0000	2.018	0.0000	1.957	0.0000
3	2.008	0.0000	2.021	0.0000	1.960	0.0001
4	2.412	0.0000	2.447	0.0001	2.361	0.0067
5	2.413	0.0000	2.447	0.0002	2.390	0.0000
6	2.422	0.0000	2.458	0.0008	2.403	0.0007
7	2.514	0.0022	2.508	0.0069	2.416	0.0009
8	2.518	0.0000	2.572	0.0000	2.496	0.0002
9	2.519	0.0000	2.581	0.0001	2.500	0.0009
10	2.551	0.0128	2.591	0.0084	2.523	0.0002
11	2.651	0.0001	2.677	0.0000	2.603	0.0004
12	2.661	0.0054	2.678	0.0000	2.616	0.0034
13	2.665	0.0015	2.681	0.0004	2.629	0.0049
14	2.711	0.0000	2.747	0.0000	2.690	0.0000
15	2.711	0.0000	2.747	0.0000	2.692	0.0000
16	2.711	0.0000	2.747	0.0000	2.695	0.0001

Abbildungsverzeichnis

3.1	Der iterative Zyklus bestehend aus den fünf Hedin-Gleichungen in der GW -Näherung.	12
3.2	Skalierungsverhalten der RI-AC- G_0W_0 @PBE/def2-TZVP-Methode für Cd-Cluster mit 4 bis 16 Atomen.	32
3.3	Selbstenergie Σ_C des HOMOs von Au_2 als Funktion der Frequenz ω	33
7.1	Selbstenergie Σ_C des LUMOs von HfO als Funktion der Frequenz ω	69
7.2	Das C_{60} -Dimer in D_{2h} -Symmetrie.	70
7.3	Mit PBE/dhf-SVP-2c optimierte Struktur des $[Au_{25}(SCH_3)_{18}]^-$ -Clusters.	71
7.4	Abweichungen der Singulett- und Triplett-Anregungen verschiedener GW -(c)BSE-Methoden gegen eine CC3-Referenz.	76
7.5	Experimentelle sowie skalarrelativistische und quasirelativistische UV/Vis-Spektren von Palladium-Halogenid-Komplexen	86
7.6	Loch- und Teilchen-NTOs der 1. Anregung (1c)	87
7.7	Loch- und Teilchen-NTOs der 10. Anregung (2c)	87
7.8	Loch- und Teilchen-NTOs der 12. Anregung (2c)	87
7.9	Vergleich der Induktionsenergie und Dispersionsenergie, erhalten mit den SAPT(PBE0AC), G_0W_0 -SAPT- und evGW-SAPT-Methoden für Carbazol-X van-der-Waals-Komplexe.	100
7.10	Dispersions- und Induktionsanteil an der berechneten, elektronischen, G_0W_0 -SAPT-Dissoziationsenergie D_e	103

Tabellenverzeichnis

2.1	Bedeutung und Zuordnung der Indizes.	3
4.1	Effiziente Verfügbarkeit der Terme aus den Gl. 4.5 und 4.6 in AO-/MO-/Spinorbasis.	42
5.1	Auflistung der in dieser Arbeit genutzten RPA-Varianten und Angabe des zugehörigen Austausch-Korrelations-Kernels Ξ	53
7.1	G_0W_0 @PBE0/def2-QZVP-Quasiteilchenenergien des HOMO als Funktion der Magnetfeldstärke.	65
7.2	evGW@PBE0/def2-QZVP-Quasiteilchenenergien des HOMO als Funktion der Magnetfeldstärke.	66
7.3	EOM-IP-CCSD-Referenzwerte als Funktion der Magnetfeldstärke.	66
7.4	Vergleich von G_0W_0 , RI-AC- G_0W_0 und RI-CD- G_0W_0 für das HOMO einer Auswahl an Atomen und Molekülen.	67
7.5	Vergleich von G_0W_0 , RI-AC- G_0W_0 und RI-CD- G_0W_0 für das LUMO einer Auswahl an Atomen und Molekülen.	68
7.6	Quasiteilchenenergien und zugehörige Orbitalenergien des C_{60} -Dimers in D_{2h} -Symmetrie.	70
7.7	Quasiteilchenenergien und zugehörige Orbitalenergien des Au_{25} -Clusters.	71
7.8	Abweichungen der Singulett-Anregungen welche in der def2-TZVP-Basis erhalten wurden, im Vergleich zu einer CC3/aug-cc-pVTZ-Referenz.	74
7.9	Abweichungen der Triplett-Anregungen welche in der def2-TZVP-Basis erhalten wurden, im Vergleich zu einer CC3/aug-cc-pVTZ-Referenz.	75
7.10	Abweichungen der S_1 - T_1 -Aufspaltung welche in der def2-TZVP-Basis erhalten wurden, im Vergleich zu einer CC3/aug-cc-pVTZ-Referenz.	75
7.11	Abweichungen der Singulett- und Triplett-Anregungsenergien welche mit der cBSE/aug-cc-pVTZ-Methode erhalten wurden im Vergleich zu CC3/aug-cc-pVTZ-Referenzwerten.	77
7.12	Abweichungen der S_1 - T_1 Aufspaltung welche in der aug-cc-pVTZ-Basis erhalten wurden im Vergleich zu CC3/aug-cc-pVTZ-Referenzwerten.	77
7.13	Anregungsenergien von Charge-Transfer-Übergängen (eV) und Charge-Transfer-Überlappungsdiagnostik Λ für evGW-BSE und evGW-cBSE	78
7.14	Anregungsenergien von TiH, AuH, I_2 und HfO.	80

7.15	Anregungsenergien von TIH, AuH, I ₂ und HfO.	81
7.16	Skalarrelativistische Anregungsenergien für die TD-DFT-, RI-AC- G_0W_0 -BSE- und RI-AC- G_0W_0 -cBSE-Methoden für Rhenium-Halogenid-Komplexe	84
7.17	Quasirelativistische Anregungsenergien für die TD-DFT-, RI-AC- G_0W_0 -BSE- und RI-AC- G_0W_0 -cBSE-Methoden für Rhenium-Halogenid-Komplexe	85
7.18	Fehler in der Gesamtenergie für die Atome H-Ne der einzelnen Methoden am extrapolierten Basissatzlimit.	90
7.19	Mittlerer Absolutfehler in den Atomisierungsenergien von 26 kleinen Molekülen im Vergleich zum HEAT-Protokoll	92
7.20	Fehler in den Bindungsabständen berechnet mit der jeweilig gegebenen Methode im Vergleich zu den experimentellen Werten.	93
7.21	Fehler in den harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet mit der jeweilig gegebenen Methode im Vergleich zu den experimentellen Werten	94
7.22	Mittlerer absoluter Fehler und mittlere relativer Fehler der elektronischen Bindungsenergie von zehn Molekülen der entsprechenden SAPT-Methode.	97
7.23	Mittlerer absoluter Fehler von $E_{\text{ind,CCSD}}^{(2)}$ und $E_{\text{disp,CCSD}}^{(2)}$ für zehn Moleküle mit der entsprechenden SAPT-Methode.	97
7.24	Elektronische Dissoziationsenergie D_e von Bz·Im und Bz·Py berechnet mit der SAPT-Methode.	99
7.25	Vergleich der Dissoziationsenergien erhalten mit den SAPT(PBE0AC), G_0W_0 -SAPT, evGW-SAPT und CCSD(F12)(T*)-Methoden für Carbazol·X van-der-Waals-Komplexe.	100
7.26	Vergleich der Dissoziationsenergien D_0 , erhalten mit SAPT(PBE0AC) und G_0W_0 -SAPT, mit den experimentellen Dissoziationsenergien D_0 für die van-der-Waals-Komplexe 1-Naphthol·X.	102
A.1	Vergleich des Ressourcenbedarfs zur Berechnung der dRPA-Energien für das C ₆₀ -Fulleren in verschiedenen Punktgruppen.	112
A.2	Vergleich der berechneten Selbstenergien Σ_C für die G_0W_0 - und RI-AC- G_0W_0 -Ansätze.	113
A.3	Vergleich der berechneten Selbstenergien Σ_C für die G_0W_0 - und RI-CD- G_0W_0 -Ansätze.	114
A.4	Singulett-Anregungsenergien von GW-cBSE für den Thiel-Testsatz.	115
A.5	Triplet-Anregungsenergien von GW-cBSE für den Thiel-Testsatz.	118
A.6	Quasirelativistische (2c) Anregungsenergien für die Rhenium-Halogenid-Komplexe.	120
A.7	Anregungsenergien für die Palladium-Halogenid-Komplexe.	121

B Publikationen

1. *GW quasiparticle energies of atoms in strong magnetic fields*
C. Holzer, A. M. Teale, F. Hampe, S. Stopkowicz, T. Helgaker, W. Klopper, J. Chem. Phys. **150**, 214112 (2019)
2. *Ionized, electron-attached, and excited states of molecular systems with spin-orbit coupling: Two-component GW and Bethe-Salpeter implementations*
C. Holzer, W. Klopper, J. Chem. Phys. **150**, 204116 (2019)
3. *Bethe-Salpeter correlation energies of atoms and molecules*
C. Holzer, X. Gui, M. E. Harding, G. Kresse, T. Helgaker, W. Klopper, J. Chem. Phys. **149**, 144106 (2018)
4. *Communication: A hybrid Bethe-Salpeter/time-dependent density-functional-theory approach for excitation energies*
C. Holzer and W. Klopper, J. Chem. Phys. **149**, 101101 (2018)
5. *Accuracy Assessment of GW Starting Points for Calculating Molecular Excitation Energies Using the Bethe-Salpeter Formalism*
X. Gui, C. Holzer, W. Klopper, J. Chem. Theory Comput. **14**, 2127–2136 (2018)
6. *Vibrational Coherence Controls Molecular Fragmentation: Ultrafast Photodynamics of the $[Ag_2Cl]^+$ Scaffold*
S.V. Kruppa, F. Bappler, C. Holzer, W. Klopper, R. Diller, C. Riehn, J. Phys. Chem. Lett. **9**, 804–810 (2018)
7. *The furan microsolvation blind challenge for quantum chemical methods: First steps*
H.C. Gottschalk, A. Poblitzki, M. A. Suhm, M. M. Al-Mogren, J. Anthony, A. A. Auer, L. Baptista, D. M. Benoit, G. Bistoni, F. Bohle, R. Dahmani, D. Firaha, S. Grimme, A. Hansen, M. E. Harding, M. Hochlaf, C. Holzer, G. Jansen, W. Klopper, W. A. Kopp, L. C. Kroger, K. Leonhard, H. Mouhib, F. Neese, M. N. Pereira, I. S. Ulusoy, A. Wuttke, R. A. Mata, J. Chem. Phys. **148**, 014301 (2018)
8. *Communication: Symmetry-adapted perturbation theory with intermolecular induction and dispersion energies from the Bethe-Salpeter equation*

- C. Holzer and W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **147**, 181101 (2017); Erratum: C. Holzer and W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **148**, 019901 (2018)
9. *The Structure of Diphenyl Ether-Methanol in the Electronically Excited and Ionic Ground States: A Combined IR/UV Spectroscopic and Theoretical Study*
D. Bernhard, C. Holzer, F. Dietrich, F. Stamm, A. Stamm, W. Klopper, M. Gerhards, *ChemPhysChem* **18**, 3634–3641 (2017)
10. *Mercaptoaryl-Oxazoline Complexes of Palladium and Their High Activities as Catalysts for Suzuki-Miyaura Coupling Reactions in Water*
C. Holzer, A. Dupe , L. M. Peschel, F. Belaj, N. C. M sch-Zanetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **5**, 568–575 (2017)
11. *Quasi-relativistic two-component computations of intermolecular dispersion energies*
C. Holzer and W. Klopper, *Mol. Phys.* **115**, 2775–2781 (2017)
12. *Accurate dissociation energies of two isomers of the 1-naphthol-cyclopropane complex*
S. Maity, R. Knochenmuss, C. Holzer, W. Klopper, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **145**, 164304 (2016)
13. *Explicitly-correlated ring-coupled-cluster-doubles theory: Including exchange for computations on closed-shell systems*
A.-S. Hehn, C. Holzer, W. Klopper, *Chem. Phys.* **479**, 160–169 (2016)
14. *Experimental and Theoretical Determination of Dissociation Energies of Dispersion-Dominated Aromatic Molecular Complexes*
J. A. Frey, C. Holzer, W. Klopper, S. Leutwyler, *Chem. Rev.* **116**, 5614–5641 (2016)
15. *A tetranuclear nickel(II) heterocubane complex of a bidentate N,O-hydroxymethyl-oxazoline ligand. Synthesis, characterization, magnetic measurements and DFT investigations*
B. Terfassa, C. Holzer, J. A. Schachner, P. Cias, H. Krenn, F. Belaj, N. C. M sch-Zanetti, *J. Coord. Chem.* **69**, 433–446 (2016)
16. *Coordinative Flexibility of a Thiophenolate Oxazoline Ligand in Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II) Complexes*
L. M. Peschel, C. Holzer, L. Mihajlovi -Lali , F. Belaj, N. C. M sch-Zanetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 569–1578 (2015)
17. *A Theoretical Study on Trivalent Europium: From the Free Ion to the Water Complex*
C. Holzer, A. M. Wernbacher, J. M. Senekowitsch, K. Gatterer, A.-M. Kelterer, *J. Chem. Phys. A* **118**, 11499–11511 (2014)

18. *Molybdenum(VI) Dioxo Complexes Employing Schiff Base Ligands with an Intramolecular Donor for Highly Selective Olefin Epoxidation*

M. E. Judmaier, C. Holzer, M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **51**, 9956–9966 (2012)

C Abdruckgenehmigungen

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

- Abschnitte 3.4 und 7.1.1: Reproduced (adapted) from *GW quasiparticle energies of atoms in strong magnetic fields*, C. Holzer, A. M. Teale, F. Hampe, S. Stopkowicz, T. Helgaker, W. Klopper, J. Chem. Phys. **150**, 214112 (2019), with the permission of AIP Publishing.
- Abschnitte 3.5, 4.1, 4.2 und 7.2.2: Reproduced (adapted) from *Ionized, electron-attached, and excited states of molecular systems with spin-orbit coupling: Two-component GW and Bethe-Salpeter implementations*, C. Holzer, W. Klopper, J. Chem. Phys. **150**, 204116 (2019), with the permission of AIP Publishing.
- Abschnitt 7.2.1: Reproduced (adapted) from *Communication: A hybrid Bethe-Salpeter/time-dependent density-functional-theory approach for excitation energies*, C. Holzer and W. Klopper, J. Chem. Phys. **149**, 101101 (2018), with the permission of AIP Publishing.
- Abschnitte 5.2 und 7.3: Reproduced (adapted) from *Bethe-Salpeter correlation energies of atoms and molecules*, C. Holzer, X. Gui, M. E. Harding, G. Kresse, T. Helgaker, W. Klopper, J. Chem. Phys. **149**, 144106 (2018), with the permission of AIP Publishing.
- Abschnitte 6.2, 7.4.2 und 7.4.3: Reproduced (adapted) from *Communication: Symmetry-adapted perturbation theory with intermolecular induction and dispersion energies from the Bethe-Salpeter equation*, C. Holzer and W. Klopper, J. Chem. Phys. **147**, 181101 (2017), with the permission of AIP Publishing.

Literaturverzeichnis

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [2] M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, Chem. Phys. Lett. **153**, 503 (1988).
- [3] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, and A. Komornicki, Chem. Phys. Lett. **208**, 359 (1993).
- [4] F. Weigend and M. Häser, Theor. Chem. Acc. **97**, 331 (1997).
- [5] A. W. Weiss, Phys. Rev. **122**, 1826 (1961).
- [6] R. J. Bartlett and M. Musiał, Rev. Mod. Phys. **79**, 291 (2007).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [9] D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev. **82**, 625 (1951).
- [10] D. Pines and D. Bohm, Phys. Rev. **85**, 338 (1952).
- [11] F. Furche, Phys. Rev. B **64**, 195120 (2001).
- [12] J. Toulouse, I. C. Gerber, G. Jansen, A. Savin, and J. G. Angyán, Phys. Rev. Lett. **102**, 096404 (2009).
- [13] J. Harl, L. Schimka, and G. Kresse, Phys. Rev. B **81**, 115126 (2010).
- [14] A. Heßelmann and A. Görling, Mol. Phys. **109**, 2473 (2011).
- [15] H. Eshuis, J. E. Bates, and F. Furche, Theor. Chem. Acc. **131**, 1084 (2012).
- [16] X. Ren, P. Rinke, C. Joas, and M. Scheffler, J. Mater. Sci. **47**, 7447 (2012).
- [17] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1998).
- [18] M. van Schilfhaarde, T. Kotani, and S. Faleev, Phys. Rev. Lett. **96**, 226402 (2006).
- [19] M. Shishkin and G. Kresse, Phys. Rev. B **74**, 035101 (2006).
- [20] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. **99**, 246403 (2007).

- [21] F. Giustino, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **81**, 115105 (2010).
- [22] C. Rostgaard, K. W. Jacobsen, and K. S. Thygesen, *Phys. Rev. B* **81**, 085103 (2010).
- [23] S.-H. Ke, *Phys. Rev. B* **84**, 205415 (2011).
- [24] X.-Z. Li, R. Gomez-Abal, H. Jiang, C. Ambrosch-Draxl, and M. Scheffler, *New J. Phys.* **14**, 023006 (2012).
- [25] M. J. van Setten, F. Weigend, and F. Evers, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 232 (2012).
- [26] F. Bruneval and M. A. Marques, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 324 (2012).
- [27] J. P. Perdew and M. Levy, *Phys. Rev. B* **56**, 16021 (1997).
- [28] L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- [29] E. Runge and E. K. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [30] M. E. Casida, in *Recent Advances In Density Functional Methods: (Part I)* (World Scientific, 1995) pp. 155–192.
- [31] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454 (1996).
- [32] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **109**, 8218 (1998).
- [33] M. A. Marques and E. K. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 427 (2004).
- [34] M. E. Casida, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **914**, 3 (2009).
- [35] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
- [36] S. Sagmeister and C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4451 (2009).
- [37] F. Bruneval, S. M. Hamed, and J. B. Neaton, *J. Chem. Phys.* **142**, 244101 (2015).
- [38] X. Leng, F. Jin, M. Wei, and Y. Ma, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **6**, 532 (2016).
- [39] X. Blase and C. Attaccalite, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 171909 (2011).
- [40] D. Jacquemin, I. Duchemin, A. Blondel, and X. Blase, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 767 (2017).
- [41] T. Rangel, S. M. Hamed, F. Bruneval, and J. B. Neaton, *J. Chem. Phys.* **146**, 194108 (2017).
- [42] X. Gui, C. Holzer, and W. Klopper, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 2127 (2018).

- [43] E. Maggio and G. Kresse, Phys. Rev. B **93**, 235113 (2016).
- [44] R. A. Kendall and H. A. Früchtl, Theor. Chem. Acc. **97**, 158 (1997).
- [45] J. Valatin, Phys. Rev. **122**, 1012 (1961).
- [46] D. Thouless and J. Valatin, Nuc. Phys. **31**, 211 (1962).
- [47] M. K. Armbruster, F. Weigend, C. van Wüllen, and W. Klopper, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 1748 (2008).
- [48] A. Baldes and F. Weigend, Mol. Phys. **111**, 2617 (2013).
- [49] W. Kutzelnigg and W. Liu, J. Chem. Phys. **123**, 241102 (2005).
- [50] W. Kutzelnigg and W. Liu, Mol. Phys. **104**, 2225 (2006).
- [51] W. Liu and D. Peng, J. Chem. Phys. **125**, 044102 (2006).
- [52] M. Iliaš and T. Saue, J. Chem. Phys. **126**, 064102 (2007).
- [53] W. Liu and W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. **126**, 114107 (2007).
- [54] A. V. Mitin and C. van Wüllen, J. Chem. Phys. **124**, 064305 (2006).
- [55] J. Sikkema, L. Visscher, T. Saue, and M. Iliaš, J. Chem. Phys. **131**, 124116 (2009).
- [56] W. Liu and D. Peng, J. Chem. Phys. **131**, 031104 (2009).
- [57] T. Saue, ChemPhysChem **12**, 3077 (2011).
- [58] D. Peng, N. Middendorf, F. Weigend, and M. Reiher, J. Chem. Phys. **138**, 184105 (2013).
- [59] Y. J. Franzke, N. Middendorf, and F. Weigend, J. Chem. Phys. **148**, 104110 (2018).
- [60] H. Kramers, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **33**, 959 (1930).
- [61] M. K. Armbruster, J. Chem. Phys. **147**, 054101 (2017).
- [62] J. Schwinger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **37**, 452 (1951).
- [63] J. Schwinger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **37**, 455 (1951).
- [64] E. N. Economou, *Green's functions in quantum physics* (Springer-Verlag Berlin ; New York, 1979).
- [65] G.-C. Wick, Phys. Rev. **80**, 268 (1950).

- [66] G. Chalasinski and M. Gutowski, Chem. Rev. **88**, 943 (1988).
- [67] B. Jeziorski, R. Moszynski, A. Ratkiewicz, S. Rybak, K. Szalewicz, and H. L. Williams, Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC **94**, 79 (1993).
- [68] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz, Chem. Rev. **94**, 1887 (1994).
- [69] K. Szalewicz, WIREs Comput. Mol. Sci. **2**, 254 (2012).
- [70] R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **18**, 67 (1973).
- [71] B. Jeziorski and W. Kolos, Int. J. Quantum Chem. **12**, 91 (1977).
- [72] H. B. G. Casimir and D. Polder, Phys. Rev. **73**, 360 (1948).
- [73] C. Holzer and W. Klopper, Mol. Phys. **115**, 2775 (2017).
- [74] M. J. van Setten, F. Caruso, S. Sharifzadeh, X. Ren, M. Scheffler, F. Liu, J. Lischner, L. Lin, J. R. Deslippe, S. G. Louie, C. Yang, F. Weigend, J. B. Neaton, F. Evers, and P. Rinke, J. Chem. Theory Comput. **11**, 5665 (2015).
- [75] B. Holm and U. von Barth, Phys. Rev. B **57**, 2108 (1998).
- [76] S. V. Faleev, M. Van Schilfgaarde, and T. Kotani, Phys. Rev. Lett. **93**, 126406 (2004).
- [77] M. Shishkin and G. Kresse, Phys. Rev. B **75**, 235102 (2007).
- [78] F. Caruso, P. Rinke, X. Ren, M. Scheffler, and A. Rubio, Phys. Rev. B **86**, 081102 (2012).
- [79] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, and S. V. Faleev, Phys. Rev. B **76**, 165106 (2007).
- [80] H. Lehmann, Nuovo cimento **11**, 342 (1954).
- [81] A. Bechler, Ann. Phys. **135**, 19 (1981).
- [82] F. Caruso, P. Rinke, X. Ren, A. Rubio, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **88**, 075105 (2013).
- [83] L. Hedin, Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. Sec. A **308**, 169 (1991).
- [84] F. Aryasetiawan, Phys. Rev. B **46**, 13051 (1992).
- [85] K. Knopp and F. Bagemihl, *Theory of functions : parts I and II*, dover edition ed. (Mineola, New York : Dover Publications, Inc, 1996).
- [86] F. Wang, T. Ziegler, E. van Lenthe, S. van Gisbergen, and E. J. Baerends, J. Chem. Phys. **122**, 204103 (2005).

- [87] M. Kühn and F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5341 (2013).
- [88] M. Kühn and F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 969 (2015).
- [89] M. Kühn, *Zweikomponentige Methoden im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie-Theorie, Implementierung und Anwendung*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2015).
- [90] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, 1st ed. (Dover Publications, Inc., Mineola, 2012).
- [91] F. Kaplan, M. E. Harding, C. Seiler, F. Weigend, F. Evers, and M. J. van Setten, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 2528 (2016).
- [92] F. Weigend and A. Baldes, *J. Chem. Phys.* **133**, 174102 (2010).
- [93] X. Ren, P. Rinke, V. Blum, J. Wieferink, A. Tkatchenko, A. Sanfilippo, K. Reuter, and M. Scheffler, *New J. Phys.* **14**, 053020 (2012).
- [94] P. Liu, M. Kaltak, J. Klimeš, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **94**, 165109 (2016).
- [95] J. Wilhelm, M. Del Ben, and J. Hutter, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 3623 (2016).
- [96] R. Godby, M. Schlüter, and L. Sham, *Phys. Rev. B* **37**, 10159 (1988).
- [97] X. Blase, C. Attaccalite, and V. Olevano, *Phys. Rev. B* **83**, 115103 (2011).
- [98] M. Govoni and G. Galli, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 2680 (2015).
- [99] D. Golze, J. Wilhelm, M. van Setten, and P. Rinke, *J. Chem. Theory Comput.* (2018).
- [100] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **49**, 16214 (1994).
- [101] H. Eshuis, J. E. Bates, and F. Furche, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1084 (2012).
- [102] M. Kühn, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 623 (2014).
- [103] J. Deslippe, G. Samsonidze, D. A. Strubbe, M. Jain, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Comp. Phys. Commun.* **183**, 1269 (2012).
- [104] H. Vidberg and J. Serene, *J. Low Temp. Phys.* **29**, 179 (1977).
- [105] P. García-González and R. W. Godby, *Phys. Rev. B* **63**, 075112 (2001).
- [106] S. Lebègue, B. Arnaud, M. Alouani, and P. Bloechl, *Phys. Rev. B* **67**, 155208 (2003).
- [107] S. Kohaut and M. Springborg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 28524 (2016).

- [108] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [109] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [110] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, and H. Stoll, *Chem. Phys.* **311**, 227 (2005).
- [111] K. Krause, M. E. Harding, and W. Klopper, *Mol. Phys.* **113**, 1952 (2015).
- [112] F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* **253**, 526 (2009).
- [113] L. Reining, V. Olevano, A. Rubio, and G. Onida, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 066404 (2002).
- [114] I. V. Tokatly, R. Stubner, and O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **65**, 113107 (2002).
- [115] F. Sottile, V. Olevano, and L. Reining, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 056402 (2003).
- [116] F. Bruneval, F. Sottile, V. Olevano, R. Del Sole, and L. Reining, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 186402 (2005).
- [117] M. Gatti, V. Olevano, L. Reining, and I. V. Tokatly, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 057401 (2007).
- [118] T. Saue and H. A. Jensen, *J. Chem. Phys.* **118**, 522 (2003).
- [119] J. Gao, W. Zou, W. Liu, Y. Xiao, D. Peng, B. Song, and C. Liu, *J. Chem. Phys.* **123**, 054102 (2005).
- [120] R. Bast, H. J. A. Jensen, and T. Saue, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2091 (2009).
- [121] J. J. Goings, J. M. Kasper, F. Egidi, S. Sun, and X. Li, *J. Chem. Phys.* **145**, 104107 (2016).
- [122] F. Egidi, S. Sun, J. J. Goings, G. Scalmani, M. J. Frisch, and X. Li, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 2591 (2017).
- [123] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **104**, 9047 (1996).
- [124] G. L. Sleijpen and H. A. Van der Vorst, *SIAM Rev.* **42**, 267 (2000).
- [125] D. Jacquemin, I. Duchemin, and X. Blase, *J. Chem. Phys. Lett.* **8**, 1524 (2017).
- [126] S. Van Gisbergen, J. Snijders, and E. Baerends, *J. Chem. Phys.* **103**, 9347 (1995).
- [127] M. Petersilka, U. Gossmann, and E. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1212 (1996).
- [128] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **17**, 87 (1975).
- [129] J. Olsen, H. J. A. Jensen, and P. Jørgensen, *J. Comp. Phys.* **74**, 265 (1988).

- [130] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen, *LAPACK Users' guide*, 3rd ed. (SIAM, Philadelphia, PA, 1999).
- [131] D. Thouless, *Nuc. Phys.* **21**, 225 (1960).
- [132] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 573 (1997).
- [133] M. Kühn and F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **142**, 034116 (2015).
- [134] A. Savin, C. J. Umrigar, and X. Gonze, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 391 (1998).
- [135] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).
- [136] E. Weintraub, T. M. Henderson, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 754 (2009).
- [137] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6615 (2008).
- [138] F. Wang and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **123**, 154102 (2005).
- [139] D. Peng, W. Zou, and W. Liu, *J. Chem. Phys.* **123**, 144101 (2005).
- [140] P. Nozieres and D. Pines, *Phys. Rev.* **111**, 442 (1958).
- [141] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- [142] N. E. Dahlen, R. van Leeuwen, and U. von Barth, *Phys. Rev. A* **73**, 012511 (2006).
- [143] G. E. Scuseria, T. M. Henderson, and D. C. Sorensen, *J. Chem. Phys.* **129**, 231101 (2008).
- [144] A. D. McLachlan and M. A. Ball, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 844 (1964).
- [145] W. Klopper, A. M. Teale, S. Coriani, T. B. Pedersen, and T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **510**, 147 (2011).
- [146] F. Furche, *J. Chem. Phys.* **129**, 114105 (2008).
- [147] I. Tamm, *J. Phys.(USSR)* **9**, 449 (1945).
- [148] S. Dancoff, *Phys. Rev.* **78**, 382 (1950).
- [149] L.-W. Wang, *Phys. Rev. B* **82**, 115111 (2010).

- [150] J. Paier, B. G. Janesko, T. M. Henderson, G. E. Scuseria, A. Grüneis, and G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **132**, 094103 (2010).
- [151] J. G. Ángyán, R.-F. Liu, J. Toulouse, and G. Jansen, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3116 (2011).
- [152] K. Krause and W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **139**, 191102 (2013).
- [153] J. Linderberg and Y. Öhrn, *Int. J. Quantum Chem.* **12**, 161 (1977).
- [154] A. Heßelmann and G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 778 (2003).
- [155] A. Heßelmann, G. Jansen, and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **122**, 014103 (2005).
- [156] A. J. Misquitta, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 033201 (2003).
- [157] A. J. Misquitta, R. Podeszwa, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **123**, 214103 (2005).
- [158] A. Heßelmann and G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 319 (2002).
- [159] M. Häser, R. Ahlrichs, H. Baron, P. Weis, and H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **83**, 455 (1992).
- [160] O. Treutler and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, 346 (1995).
- [161] F. Weigend, A. Köhn, and C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **116**, 3175 (2002).
- [162] C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 59 (2005).
- [163] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, and W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 587 (2007).
- [164] F. Weigend, *Phys. Chem Chem. Phys.* **8**, 1057 (2006).
- [165] D. Wickramasinghe and L. Ferrario, *Publ. Astron. Soc. Pac.* **112**, 873 (2000).
- [166] S. Stopkowicz, *Int. J. Quantum Chem.* **118**, e25391 (2018).
- [167] S. Stopkowicz, J. Gauss, K. K. Lange, E. I. Tellgren, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **143**, 074110 (2015).
- [168] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [169] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [170] W. Klopper, R. A. Bachorz, D. P. Tew, and C. Hättig, *Phys. Rev. A* **81**, 022503 (2010).

- [171] D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **130**, 164108 (2009).
- [172] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, and H. Stoll, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13877 (2006).
- [173] B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, and W. Liu, *Theor. Chem. Acc.* **104**, 22 (2000).
- [174] K. Huber and G. Herzberg, *Molecular structure and molecular spectra, Vol. 4. Constants of diatomic molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [175] W. F. Howard Jr and L. Andrews, *J. Raman Spectrosc.* **2**, 447 (1974).
- [176] M. Govoni and G. Galli, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 1895 (2018).
- [177] A. Bihlmeier, C. C. Samson, and W. Klopper, *ChemPhysChem* **6**, 2625 (2005).
- [178] M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3754 (2008).
- [179] M. S. Devadas, S. Bairu, H. Qian, E. Sinn, R. Jin, and G. Ramakrishna, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2752 (2011).
- [180] J. Jung, S. Kang, and Y.-K. Han, *Nanoscale* **4**, 4206 (2012).
- [181] X. Blase, I. Duchemin, and D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.* **47**, 1022 (2018).
- [182] C. Azarias, I. Duchemin, X. Blase, and D. Jacquemin, *J. Chem. Phys.* **146**, 034301 (2017).
- [183] L. Xia, J. Fan, W. Min, and M. Yuchen, *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **6**, 532 (2016), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/wcms.1265> .
- [184] D. Jacquemin, I. Duchemin, and X. Blase, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 5340 (2015).
- [185] T. Rangel, S. M. Hamed, F. Bruneval, and J. B. Neaton, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 2834 (2016).
- [186] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [187] M. Schreiber, M. R. Silva-Junior, S. P. Sauer, and W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **128**, 134110 (2008).
- [188] M. R. Silva-Junior, S. P. Sauer, M. Schreiber, and W. Thiel, *Mol. Phys.* **108**, 453 (2010).

- [189] M. R. Silva-Junior, M. Schreiber, S. P. Sauer, and W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **133**, 174318 (2010).
- [190] M. J. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, and D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **128**, 044118 (2008).
- [191] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **126**, 124101 (2007).
- [192] M. Repisky, L. Konecny, M. Kadek, S. Komorovsky, O. L. Malkin, V. G. Malkin, and K. Ruud, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 980 (2015).
- [193] J. Tellinghuisen, *J. Chem. Phys.* **58**, 2821 (1973).
- [194] K. Krause and W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **142**, 104109 (2015).
- [195] J. Tellinghuisen, *J. Chem. Phys.* **76**, 4736 (1982).
- [196] L. A. Kaledin, J. E. McCord, and M. C. Heaven, *J. Mol. Spec.* **173**, 37 (1995).
- [197] R. Heydovà, E. Gindensperger, R. Romano, J. Sýkora, A. Vlček Jr, S. Zàliš, and C. Daniel, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11319 (2012).
- [198] C. Holzer, A. Dupé, L. M. Peschel, F. Belaj, and N. C. Mösch-Zanetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 568 (2018).
- [199] C. Holzer, *Palladium Complexes with Mercaptoaryloxazoline Ligands: Synthesis and Activity in Suzuki-Miyaura Couplings*, Master's thesis, Technische Universität Graz (2015).
- [200] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [201] J. E. Bates and F. Furche, *J. Chem. Phys.* **139**, 171103 (2013).
- [202] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr, and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [203] K. A. Peterson and T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- [204] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997).
- [205] E. R. Davidson, S. A. Hagstrom, S. J. Chakravorty, V. M. Umar, and C. F. Fischer, *Phys. Rev. A* **44**, 7071 (1991).
- [206] M. E. Harding, J. Vázquez, B. Ruscic, A. K. Wilson, J. Gauss, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **128**, 114111 (2008).
- [207] F. Weigend, F. Furche, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **119**, 12753 (2003).

- [208] F. Furche and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **124**, 044103 (2006).
- [209] J. F. Stanton, J. Gauss, L. Cheng, M. E. Harding, D. A. Matthews, and P. G. Szalay, “CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package,” With contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, Y.J. Bomble, O. Christiansen, F. Engel, R. Faber, M. Heckert, O. Heun, M. Hilgenberg, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, T. Kirsch, K. Klein, W.J. Lauderdale, F. Lipparini, T. Metzroth, L.A. Mück, D.P. O’Neill, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowicz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [210] M. Pitoňák, P. Neogradý, J. Černý, S. Grimme, and P. Hobza, *ChemPhysChem* **10**, 282 (2009).
- [211] J. Rezac and P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2151 (2013).
- [212] M. Grüning, O. Gritsenko, S. Van Gisbergen, and n. E. Baerends, *J. Chem. Phys.* **114**, 652 (2001).
- [213] J. A. Frey, C. Holzer, W. Klopper, and S. Leutwyler, *Chem. Rev.* **116**, 5614 (2016).
- [214] T. Korona, *Mol. Phys.* **111**, 3705 (2013).
- [215] S. Karthikeyan and S. Nagase, *J. Phys. Chem. A* **116**, 1694 (2012).
- [216] S. Ahnen, A.-S. Hehn, K. D. Vogiatzis, M. A. Trachsel, S. Leutwyler, and W. Klopper, *Chem. Phys.* **441**, 17 (2014).
- [217] H. C. Gottschalk, A. Poblitzki, M. A. Suhm, M. M. Al-Mogren, J. Antony, A. A. Auer, L. Baptista, D. M. Benoit, G. Bistoni, F. Bohle, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **148**, 014301 (2018).
- [218] G. Maroulis, *J. Phys. Chem.* **100**, 13466 (1996).
- [219] R. Sedlák, J. Fanfrlík, D. Hnyk, P. Hobza, and M. Lepsík, *J. Phys. Chem. A* **114**, 11304 (2010).
- [220] R. M. Parrish and C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **141**, 044115 (2014).
- [221] R. M. Parrish, T. M. Parker, and C. D. Sherrill, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4417 (2014).

- [222] G. Jansen, WIREs Comput. Mol. Sci. **4**, 127 (2014).
- [223] O. A. Stasyuk, R. Sedlak, C. F. Guerra, and P. Hobza, J. Chem. Theory Comput. **14**, 3440 (2018).
- [224] S. Maity, R. Knochenmuss, C. Holzer, G. Féraud, J. Frey, W. Klopper, and S. Leutwyler, J. Chem. Phys. **145**, 164304 (2016).
- [225] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
- [226] J. M. Turney, A. C. Simmonett, R. M. Parrish, E. G. Hohenstein, F. A. Evangelista, J. T. Fermann, B. J. Mintz, L. A. Burns, J. J. Wilke, M. L. Abrams, *et al.*, WIREs: Comput. Mol. Sci. **2**, 556 (2012).
- [227] R. M. Parrish, L. A. Burns, D. G. Smith, A. C. Simmonett, A. E. DePrince III, E. G. Hohenstein, U. Bozkaya, A. Y. Sokolov, R. Di Remigio, R. M. Richard, *et al.*, J. Chem. Theory Comput. **13**, 3185 (2017).
- [228] M. Häser, J. Almlöf, and M. W. Feyereisen, Theor. Chim. Acta **79**, 115 (1991).
- [229] M. Häser, J. Chem. Phys. **95**, 8259 (1991).
- [230] M. Dupuis and H. F. King, Int. J. Quantum Chem. **11**, 613 (1977).
- [231] H. Eshuis, J. Yarkony, and F. Furche, J. Chem. Phys. **132**, 234114 (2010).
- [232] L. S. Blackford, A. Petitet, R. Pozo, K. Remington, R. C. Whaley, J. Demmel, J. Dongarra, I. Duff, S. Hammarling, G. Henry, *et al.*, ACM Trans. Math. Softw. **28**, 135 (2002).

Danksagung

Das Verfassen einer Dissertation stellt keine kleine Aufgabe dar, daher möchte ich mich zunächst bei meinem Doktorvater, Prof. Wim Klopper, für die zahlreichen wissenschaftlichen Hilfestellungen in den letzten Jahren bedanken. Vielen Dank auch für die großen Freiheiten die du mir bei der Wahl der Themen überlassen hast, sowie für deine kritischen und genauen Durchsichten unserer Manuskripte! Weiters möchte ich mich bei Priv.-Doz. Florian Weigend für die vielen wissenschaftlichen als auch unterhaltsamen Diskussionen, sowie auch für die Übernahme des Koreferats, bedanken.

Ein herzliches Dankeschön geht an meinen langjährigen Bürokollegen Kevin Reiter, für Diskussionen zu Wissenschaft, Lebenslagen & allgemeinen Befindlichkeiten. Die Tage hier wären ohne dich wohl weit weniger unterhaltsam und angenehm gewesen. Yannick Franzke und Stephan Kohaut möchte ich für die grandiosen Unterhaltungen und Donnerstagabende danken, die mich im Laufe der Jahre immer wieder erheiterten. Auch bei Priv.-Doz. Karin Fink und Michael Harding möchte ich mich für viele Unterhaltungen, Donnerstagabende und Mitfahrgelegenheiten bedanken. Aber auch den weiteren Mitgliedern des Instituts gilt mein aufrichtiger Dank für die schöne Zeit am KIT. Außerdem möchte ich mich bei Max Kehry, Yannick Franzke und Florian Rehak für die Durchsicht der Arbeit bedanken. Weiters möchte ich mich bei meinem Bruder, bei meinen Eltern und meiner Oma für die Unterstützung in den letzten Jahren bedanken.

Karlsruhe, im Oktober 2018

Christof Holzer