

Statische und dynamische Korrelation elektronisch angeregter Zustände unter Einfluss der
Umgebung

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

Nils Schieschke

1. Referent: PD Dr. Sebastian Höfener

2. Referent: Prof. Dr. Willem Klopper

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Oktober 2020

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Betreuer PD Dr. Sebastian Höfener danken. Er ermöglichte es mir, dieses spannende Thema zu bearbeiten und stand mir jederzeit mit viel Rat und Tat zur Seite. Seine Geduld, mich bei der Einarbeitung in das KOALA-Programmpaket und der Implementierungsarbeiten zu unterstützen, sind unersetzlich gewesen. Außerdem bedanke ich mich bei Prof. Dr. Willem Klopper für die Unterstützung in vielerlei Hinsicht und die Übernahme des Koreferats. PD Dr. Karin Fink danke ich für die Einführung in die MCSCF-Methoden und Dr. Tilmann Bodenstein für die vielen Gespräche über die Implementierungen der CI- und CASSCF-Methoden. Bei Dr. Johannes Heuser bedanke ich mich für die schöne Zeit zusammen im Büro und die fruchtbaren Diskussionen über Fortran, KOALA und die Welt(erbauung). Max Gross danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit. Ein großer Dank geht an meine Eltern, die mir das Chemie-Studium ermöglicht haben und mir stets unterstützend zur Seite standen. Meiner Partnerin Anna Schaberger gebührt ebenfalls großer Dank für die bedingungslose Unterstützung in den letzten Jahren. Der deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (SFB 1249).

Inhaltsverzeichnis

Liste der Veröffentlichungen	iii
Verwendete Abkürzungen und Symbole	v
1 Einleitung	1
2 Die Konfigurationswechselwirkung	5
2.1 Davidsons Unterraum-Verfahren	9
2.1.1 Die Berechnung des Matrix-Vektor-Produkts σ	11
2.1.2 Determinanten und Kopplungsmatrizen	13
2.1.3 Der geblockte CI-Algorithmus	18
2.1.4 Dichtematrizen	19
2.1.5 Der N-2-Ansatz	20
2.2 Der Einfluss dynamischer Korrelation auf molekulare Eigenschaften	22
3 Implementierung einer CASSCF-Methode	27
3.1 Die Fock-Operator CASSCF-Methode	29
3.1.1 Makro- und Mikroiterationen	33
3.1.2 Zustandspezifische gegen zustandsgemittelte Dichtematrizen	35
3.2 Der Einfluss des sekundären Orbitalraumes auf Eigenschaften elektronisch angeregter Zustände	37
3.3 Die Kalibrierung einer CASSCF-Rechnung	40
4 Untersuchung von intermolekularen Einflüssen auf Eigenschaften elektro- nischer Zustände	43
4.1 Abstandsabhängigkeit von gekoppelten Anregungsenergien	43
4.2 Der FDE-Ansatz	52
4.2.1 Die Wechselwirkungsenergie	53
4.2.2 Das FDE-Potential	54

4.2.3	Die <i>freeze-and-thaw</i> -Iterationen	55
4.2.4	Die Behandlung von offenschaligen Subsystemen mit FDE	56
4.3	Angeregte elektronische Zustände mit FDE	62
4.3.1	Die Verbindung von CI und CASSCF mit FDE	62
4.4	Der Einfluss von Umgebungseffekten und Korrelation auf elektronisch ange- regte Zustände	66
4.5	Umgebungseffekte in einem Rhodopsin-Modellsystem	70
5	Zusammenfassung	77
	Anhang	81
A	Diagonalisierung der Subraummatrix	83
B	Die Berechnung der Stringadressen über das GRMS-Adressierungsschema	85
C	Validierung des Codes	87
D	Der RVS-Ansatz	89
E	Die Durchführung einer CASSCF-Rechnung	91
F	Exzitonische Kopplungen von aromatischen Dimersystemen	93
G	Natürliche Übergangorbitale im Naphthalendimer	99
H	<i>Configuration interaction singles</i>	101
	Literaturverzeichnis	103

Liste der Veröffentlichungen

1. N. Schieschke, R. Di Remigio, L. Frediani, J. Heuser, S. Höfener, *Combining (wavefunction) frozen-density embedding with the conductor-like screening model using Lagrangian techniques for response properties*, J. Comput. Chem., **2017**, *38*, 1693-1703.
2. S. Höfener, N. Schieschke, W. Klopper, A. Köhn, *The extended explicitly-correlated second-order approximate coupled cluster singles-and-doubles ansatz suitable for response theory*, J. Chem. Phys., **2019**, *150*, 184110.
3. N. Schieschke, T. Bodenstein, S. Höfener, *Frozen-density embedding employing configuration interaction as a subsystem method*, Mol. Phys., **2020**, *118*, e1665726.

Verwendete Abkürzungen und Symbole

HF	Hartree-Fock
CI	<i>Configuration interaction</i> (Konfigurationswechselwirkung)
CASSCF	<i>Complete active-space self-consistent-field</i>
MO	Molekülorbital
AO	Atomorbital
DF	<i>density-fitting</i>
RI	<i>resolution-of-the-identity</i>
FDE	<i>frozen-density embedding</i>
p, q, r, s, \dots	komplette MO-Basis
i, j, k, l, \dots	inaktive Kern-MO
t, u, v, w, \dots	aktive MO
a, b, c, d, \dots	sekundäre MO
$ P\rangle, Q\rangle, \dots$	Auxiliarbasis
μ, ν, \dots	Basisfunktionen in AO Basis
α, β	Spinindizes
τ, η	allgemeine Spinindizes
M	Anzahl der aktiven Raumorbitale in MO-Basis
N_α, N_β	Anzahl der aktiven Elektronen pro Spin
M	Matrix
M_{pq}	Matrixelement
v	Vektor
v_p	Vektorelement

$ I\rangle$	Slater-Determinante
$ \text{CI}_k\rangle$	CI Wellenfunktion des k-ten elektronischen Zustandes
\hat{O}	Operator
$\hat{a}_{p\tau}^\dagger$	Erzeugungs-Operator in zweiter Quantisierung
$\hat{a}_{q\tau}$	Vernichtungs-Operator in zweiter Quantisierung
$(pq rs)$	Spinsummiertes Zweielektronen-Coulombintegral in MO-Basis
$(pq; \tau rs; \nu)$	Spinabhängiges Zweielektronen-Coulombintegral in MO-Basis
$(pq rs)_{\text{DF}}$	<i>density-fitting</i> Zweielektronen-Coulombintegral in MO-Basis

Kapitel 1

Einleitung

Um chemische und physikalische Prozesse zu verstehen oder Eigenschaften von molekularen Systemen vorherzusagen, sind quantenmechanische Rechnungen von Bedeutung. In der Natur finden solche Prozesse selten im Vakuum statt. Die Eigenschaften von Molekülen und deren Zustände wie Dipolmomente und elektronische Anregungen in Systemen in komplexen Umgebungen werden stark durch diese beeinflusst [1–3]. Zum Beispiel sind die Berechnungen von exzitonischen Kopplungen von Anregungsenergien in konjugierten π -Systemen relevant für die Verwendung aromatischer Systeme in Materialien für organische Photovoltaik-Systeme [4–6]. Auch die Eigenschaften und damit die Wirkungsweise von Chromophoren wie dem Rhodopsin sind von der molekularen Umgebung des aktiven Moleküls abhängig [7, 8]. Chemische Prozesse wie die enzymatische Katalyse [9, 10] sind nur durch Umgebungseffekte, in diesem Fall durch die struktur- und funktionsgebende enzymatische Umgebung des aktiven Kerns, überhaupt möglich. Um eine möglichst genaue Reproduktion oder Vorhersage von Eigenschaften und Prozessen mit quantenmechanischen Rechnungen zu ermöglichen, ist das Einbeziehen von Umgebungseffekten für viele Untersuchungen daher essentiell.

Die Untersuchung solcher Systeme mittels konventioneller *ab-initio*-Methoden ist für die meisten Anwendungen durch die Skalierung dieser Methoden nicht möglich. Um solche komplexen Systeme behandeln zu können, wurden Subsystem-Methoden entwickelt, die den Rechenzeitaufwand eines supermolekularen Systems durch eine Unterteilung in miteinander wechselwirkende Subsysteme verringern. Die ersten dieser Methoden sind die von Levitt und Warshel in den 1970er Jahren entwickelten QM/MM-Methoden [11, 12]. Zusammen mit Karplus wurden ihnen für ihre Leistungen 2013 der Nobelpreis verliehen [13–15]. In diesen Methoden wird das aktive Subsystem über quantenmechanische Methoden berechnet, während die Umgebung mittels klassischer Kraftfeldmethoden genähert wird.

Ansätze, in denen alle Subsysteme über quantenmechanische Methoden berechnet werden, werden QM/QM-Ansätze genannt. Ein solcher QM/QM-Ansatz ist der *frozen-density*

embedding-Ansatz (FDE) [16]. Für diesen Ansatz erfolgt die Unterteilung eines supermolekularen Systems in mehrere Subsysteme, meist in einzelne Moleküle. Durch diese Unterteilung skalieren FDE-Rechnungen quasi linear mit der Anzahl der Subsysteme [17–19], da die Berechnungen der einzelnen Subsysteme nur mit der Größe des Subsystems skalieren. Die ersten Entwicklungen des FDE-Ansatzes waren auf DFT-in-DFT-Ansätze beschränkt. Ende der 1990er Jahre wurden auch Wellenfunktion-in-DFT-Ansätze veröffentlicht [20, 21]. Die Verwendung von QM/MM-Methoden ist trotz der nötigen Parametrisierung der klassischen Kraftfelder [22] für sehr große Systeme, für die selbst DFT nicht ausreichend ist, auch weiterhin interessant.

Die Beschreibung elektronischer Zustände und ihrer Eigenschaften wie Anregungsenergien oder Dipolmomente erfordert neben einer möglichst genauen Betrachtung der Umgebung Methoden, die die Wellenfunktion eines solchen Zustands möglichst genau beschreiben. Dafür ist die korrekte Behandlung der Elektronenkorrelation von großer Bedeutung. Die Korrelation von Elektronen beschreibt grundlegend die Wechselwirkung dieser. Während die Korrelation von Elektronen einen betragsmäßig kleinen Beitrag zur Gesamtenergie eines molekularen Systems leistet, ist sie für ein qualitativ und quantitativ korrektes Bild eines Systems von enormer Bedeutung, da zum Beispiel kovalente Bindungen von Korrelationseffekten abhängig sind [23]. Die aus diesen Effekten resultierende Energie ist die sogenannte Korrelationsenergie [24].

Einige der ältesten und auch die in dieser Arbeit verwendeten Methoden sind die *configuration interaction*-Methoden (CI) [25, 26]. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, diese Methoden auf eine Problemstellung anzupassen, was sie für die Untersuchungen, die in dieser Arbeit angestellt werden, interessant machen. Die Korrelation von Elektronen kann in zwei Beiträge aufgeteilt werden: Die dynamische und die statische Korrelation [27]. Verschiedene CI-Methoden behandeln dynamische und statische Korrelation unterschiedlich. So wird mit CI(n)-Methoden [28, 29] vorrangig die dynamische Korrelation und mit CASCI-Methoden [30] die statische Korrelation berechnet. Methoden wie RASCI versuchen, ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen der Berechnung von dynamischer und statischer Korrelation zu erreichen [29].

Eine logische Weiterentwicklung der CI-Methoden sind die multikonfiguralen MCSCF-Methoden, mit denen multireferente Zustände berechnet werden können. Als multireferent werden solche Zustände bezeichnet, deren Wellenfunktion von mehreren Konfigurationen abhängt. Diese können mit Wellenfunktionen, die auf einer einzelnen Referenz basieren, nicht adäquat beschrieben werden. Schon 1934 wurden von Frenkel MCSCF-Methoden erwähnt, die multireferente Systeme beschreiben können [31]. In diesen Methoden werden die Molekülorbital-Koeffizienten gleichzeitig mit den CI-Koeffizienten optimiert. Die Entwicklung

von MCSCF-Methoden schritt vor allem in den 1980er Jahren voran [32–39]. Als Weiterentwicklung der CASCI-Methode ist dabei die CASSCF-Methode zu nennen, in der eine CASCI-Wellenfunktion verwendet wird, um die Optimierung der Molekülorbital-Koeffizienten vorzunehmen [30]. Außerdem kann auch die erwähnte RAS-Methode im Rahmen einer MCSCF-Rechnung verwendet werden [29, 40, 41]. Die Verwendung dieser Methoden in Verbindung mit dem FDE-Ansatz erlaubt die Betrachtung von Umgebungseffekten auf die dynamische und statische Korrelation, beispielsweise von elektronisch angeregten Zuständen. Ein weiterer mit den CI-Methoden verwandter Ansatz ist der DMRG-Ansatz [42]. Für einen allgemeinen Überblick wird auf einen Übersichtsartikel von Hallberg in Referenz [43] verwiesen. Eine kurze Einführung kann der Referenz [44] entnommen werden. Der Anwendungsbereich für DMRG beschränkt sich auf Systeme mit niedriger Dimension, wie eindimensionale Ketten fermionischer Teilchen oder auf periodische zweidimensionale Systeme wie kondensierte Phasen, findet aber auch Anwendung in quantenmechanischen Systemen [43]. Es wurden auch DMRG-Wellenfunktionen in FDE-Ansätzen verwendet [45]. Für die in dieser Arbeit untersuchten komplexen dreidimensionalen Systeme ist der Ansatz jedoch wegen seiner Konstruktion ungeeignet.

Eine weitere Methode, das CAS-DFT, wurde für die Implementierung im Rahmen dieser Dissertation in Betracht gezogen, jedoch nicht weiter verfolgt, da eine Implementierung mit dem verwendeten direkten CI-Algorithmus nicht ohne weiteres möglich ist [46, 47]. Hedegard und andere entwickelten in den letzten Jahren MCSCF/MM-Methoden [48, 49] und in Kraftfeldmethoden eingebettete zeitabhängige CASCI-Methoden [50]. Die Verwendung einer multikonfiguralen Referenz aus einer MCSCF-Rechnung gefolgt von einer CI(n)-Rechnung, um sowohl statische als auch dynamische Korrelationsbeiträge zu berechnen, führt zur MRCI-Methode [51].

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von Umgebungseffekten auf statische und dynamische Korrelation angeregter Zustände zu untersuchen. Dabei ist die Betrachtung von intermolekularen Wechselwirkungen in supermolekularen Systemen und deren Einfluss auf Eigenschaften von elektronisch angeregten Zuständen Hauptgegenstand.

Um dieses Ziel zu erreichen wird eine Implementierung von CI-Methoden sowie einer CASSCF-Methode im KOALA-Programmpaket [52] durchgeführt. Das KOALA-Programmpaket ist unter anderem auf die Verwendung von FDE-Methoden spezialisiert, weshalb es für die Aufgabenstellung geeignet ist. Die Implementierungsarbeiten umfassen dabei einen Algorithmus für die direkte CI-Methode [26] sowie die Erweiterung um eine Fock-Operator

CASSCF-Methode [32, 53] und die Verbindung dieser mit dem FDE-Ansatz.

Der gewählte Algorithmus der CI-Methoden erlaubt eine flexible Untersuchung der Korrelationseffekte und eine möglichst getrennte Untersuchung von dynamischer und statischer Korrelation. In Verbindung mit dem FDE-Ansatz lässt sich so aufschlüsseln, inwiefern intermolekulare Wechselwirkungen Einfluss auf sowohl statische als auch auf dynamische Korrelationseffekte von elektronischen Zuständen nehmen. Die Verwendung des RVS-Ansatzes erlaubt eine Verkleinerung des virtuellen Orbitalraumes zur Verringerung des Rechenzeitaufwandes ohne signifikanten Genauigkeitsverlust. Die Auswirkungen dieses Ansatzes auf die Behandlung der Korrelationseffekte wird an verschiedenen Testsystemen gezeigt.

Die Dissertation ist wie folgt strukturiert: Nach dieser Einleitung wird in Kapitel 2 der implementierte direkte CI Algorithmus vorgestellt und erste Betrachtungen bezüglich der Behandlung der Korrelationseffekte angestellt. Darauf folgend wird in Kapitel 3 die implementierte CASSCF-Methode erläutert. In Kapitel 4 wird anhand der durch die Implementierungsarbeiten ermöglichten Berechnungen auf den Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung auf Anregungsenergien und andere Eigenschaften eingegangen. Es findet ein Abgleich mit Vergleichswerten auch zur Verifikation der in der Arbeit implementierten Verfahren statt. Die Dissertation schließt mit einer Zusammenfassung in Kapitel 5.

Kapitel 2

Die Konfigurationswechselwirkung

Es gibt zwei Arten von Korrelation, die Fermi- und die Coulomb-Korrelation [54]. Die Fermi-Korrelation beschreibt die Korrelation zweier Elektronen mit parallelem Spin. Diese Art der Korrelation wird Austausch genannt und ist über den Austausch-Term in der Hartree-Fock-Theorie komplett enthalten. Sie wird exakt berechnet und verhindert, dass zwei Elektronen mit parallelem Spin am selben Ort aufzufinden sind.

Die Coulomb-Korrelation [54] beschreibt die Wechselwirkung zweier Elektronen untereinander über die abstandsabhängige Coulomb-Abstoßung. Die Hartree-Fock-Methode behandelt diese Art der Korrelation nicht. Sie ist eine sogenannte *mean-field*-Theorie, in der ein Elektron die Wechselwirkung mit allen anderen Elektronen nur über ein gemittelttes Feld erfährt [55]. Die Verwendung von post-Hartree-Fock-Methoden, wie die in dieser Arbeit verwendeten CI-Methoden, erlaubt die Berechnung dieser Korrelation.

Die Energie eines molekularen Systems wird in quantenmechanischen Methoden mit dem Hamilton-Operator und der Wellenfunktion des Systems berechnet. Der Erwartungswert des Hamilton-Operators angewendet auf die Wellenfunktion eines Systems ergibt die Energie:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle . \quad (2.1)$$

Die Korrelationsenergie ist definiert als die Differenz zwischen der exakten (nicht-relativistischen) Energie und der Energie, die durch Hartree-Fock errechnet wird:

$$E_{\text{Korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}} . \quad (2.2)$$

Dementsprechend behandeln Korrelationsbeiträge die Effekte, die von Hartree-Fock nicht

beschrieben werden.

Die elektronische Wellenfunktion Ψ wird oft über Slater-Determinanten dargestellt [56–58]. Die akkurate Beschreibung eines elektronischen Zustandes kann von mehr als einer Slater-Determinante abhängig sein. Dabei lässt sich die Wellenfunktion Ψ nicht mehr nur durch die Hartree-Fock Determinante Φ_0 beschreiben und es müssen weitere Determinanten aufgenommen werden:

$$\Psi = C_0\Phi_0 + \sum_I C_I\Phi_I. \quad (2.3)$$

Methoden, in denen die Wellenfunktion mit Hilfe mehrerer verschieden angeregter Determinanten konstruiert wird, werden Konfigurationswechselwirkungsmethoden (engl. *configuration interaction*, kurz CI) genannt [25]. Sie berechnen die Korrelationseffekte über einen Multi-Determinantenansatz, in dem die Wellenfunktion über verschieden angeregte Determinanten expandiert wird. Die dynamische Korrelation wird in den CI-Methoden vor allem über möglichst hohe Anregungsgrade der Slater-Determinanten im kompletten Molekülorbitalraum (MO-Raum) berechnet. Wenn für einen elektronischen Zustand der Koeffizient C_0 fast gleich 1 ist und alle Koeffizienten C_I sehr klein sind, dann wird von einem System gesprochen, das von dynamischer Korrelation dominiert ist. Wenn aber einige wenige Koeffizienten C_I einen ähnlich großen Wert wie der Koeffizient der Hartree-Fock-Determinante besitzen, spricht man von einem System, das von statischer Korrelation dominiert wird. Da sowohl statische als auch dynamische Korrelation aus dem selben physikalischen Prozess, der Coulomb-Abstoßung zweier Elektronen, stammen, sind beide nicht direkt voneinander zu trennen. In einer *full* CI-Wellenfunktion (FCI), in der die Wellenfunktion aus allen möglichen Slater-Determinanten konstruiert ist, sind alle Elektronen voll korreliert und der Erwartungswert über den nicht-relativistischen, zeitunabhängigen Hamilton-Operator ergibt die exakte, nicht-relativistische Energie im Basissatzlimit. In einer FCI-Wellenfunktion werden sowohl alle Anregungen im kompletten Orbitalraum als auch alle möglichen Konfigurationen beachtet, weshalb sowohl die statische als auch die dynamische Korrelation voll berechnet werden.

Eine Rechnung mit einer FCI-Wellenfunktion ist für alle außer den kleinsten Beispielen unmöglich. Aus dem Konzept der CI-Theorie lassen sich jedoch verschiedene Methoden ableiten, die Näherungen in der Expansion der Wellenfunktion hinnehmen, um eine Verringerung der Skalierung und des Rechenzeitaufwandes zu erreichen. Ein Ansatz ist, eine FCI-Wellenfunktion in einem kleinen aktiven Raum, der nur einen Teil der besetzten und virtuellen MO einschließt, zu konstruieren [30]. Diese Methode wird als *complete active space* CI (CASCI) bezeichnet. Mit diesem Ansatz wird vorrangig die statische Korrelation berech-

net.

Um eine ausgeglichene Behandlung von statischer und dynamischer Korrelation zu erreichen, kann der *restricted active space* verwendet werden, in dem der aktive Raum in drei Unterräume, RAS1 bis RAS3, unterteilt wird [29]. Es gelten dann unterschiedliche Bestimmungen über die maximale Anzahl der Elektronen in RAS1 und RAS3, während für den mittleren RAS2 wie in einem CAS Ansatz keine Beschränkungen gelten.

Die gekürzten CI-Methoden (engl. *truncated CI*, im Folgenden CI(n)-Methoden), schränken die Anregungsgrade der Slater-Determinanten ein, aus denen die Wellenfunktion konstruiert wird [59]. Der Grundgedanke dahinter ist, dass höhere Anregungsgrade weniger zur Gesamtwellenfunktion beitragen. Die CI(n)-Methoden behandeln vor allem dynamische Korrelation, da sie eine *single-reference*-Methode sind.

Im folgenden Kapitel wird der konzeptuelle Aufbau und die Implementierung einer direkten Konfigurationswechselwirkungsmethode (CI) dargestellt [26]. Die Art der in der Arbeit verwendeten Implementierung wird *open-ended* Implementierung genannt. In den letzten Jahren wurden einige solche Implementierungen veröffentlicht, die dabei nicht nur auf CI-Methoden beschränkt sind, sondern auch offene Implementierungen von *coupled-cluster*-Methoden enthalten [60–71].

Bei der CI werden zur Beschreibung eines Systems mehrere Determinanten verwendet. Die Wellenfunktion $|\text{CI}\rangle$ wird als Linearkombination von verschiedenen elektronisch angeregten Slater-Determinanten $|I\rangle$ erweitert:

$$|\text{CI}_k\rangle = \sum_I C_{Ik} |I\rangle. \quad (2.4)$$

Die CI-Koeffizienten C_{Ik} sind dabei Gewichtungskoeffizienten der einzelnen Slater-Determinanten $|I\rangle$, mit denen die Wellenfunktion erweitert wird. Der Index k bezeichnet einen elektronischen Zustand. Der Erwartungswert des Hamilton-Operators angewendet auf die CI-Wellenfunktion des k -ten Zustandes ergibt die CI-Energie des k -ten Zustandes:

$$E_k = \sum_{IJ} C_{Ik} \langle I | \hat{H}^{(0)} | J \rangle C_{Jk}. \quad (2.5)$$

Der Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung lautet:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{X}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pq|rs) (\hat{X}_{pq} \hat{X}_{rs} - \delta_{qr} \hat{X}_{ps}), \quad (2.6)$$

$$\hat{X}_{pq} = \hat{a}_{p\alpha}^\dagger \hat{a}_{q\alpha} + \hat{a}_{p\beta}^\dagger \hat{a}_{q\beta}. \quad (2.7)$$

Die CI-Koeffizienten \mathbf{C} , die die CI-Energie minimieren, werden über ein lineares Gleichungssystem,

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC}, \quad (2.8)$$

berechnet.

Welche Determinanten für die Entwicklung der Wellenfunktion verwendet werden, ist abhängig von der Methode. Für eine FCI-Wellenfunktion, bei der alle im Orbitalraum möglichen Determinanten verwendet werden, skaliert die Anzahl der Determinanten mit $\binom{M}{N_\alpha} \cdot \binom{M}{N_\beta}$. M bezeichnet die Anzahl der Raumorbitale, N_α und N_β bezeichnen die Elektronen pro Spin. Dies bedeutet, dass die Anzahl der Determinanten, wie in Tabelle 2.1 zu sehen, mit zunehmender Zahl der Elektronen und Raumorbitale stark steigt.

Die direkte CI skaliert formal mit $\mathcal{O}(N_{\text{det}} \cdot M^4)$. Sie ist somit durch die Anzahl der Determinanten für alle außer den kleinsten Beispielen nicht praktikabel. Es existieren verschiedene Ansätze die Anzahl der Determinanten, die die Wellenfunktion ausmachen, zu verringern. Zwei davon, die CI(n)-Methoden und die CASCI-Methode, werden im späteren Verlauf des Kapitels vorgestellt und in den Rechenbeispielen behandelt.

Tabelle 2.1: Anzahl der Slater-Determinanten N_{det} bei einer gleichmäßigen Verteilung von k Elektronen in k Raumorbitalen.

k	N_{det}
2	4
4	36
8	4900
16	165636900

2.1 Davidsons Unterraum-Verfahren

Eine direkte Diagonalisierung der vollen CI-Matrix nach Gleichung (2.8) ist nur für kleinste Beispiele möglich. Dies liegt an der $\sim \mathcal{O}(N_{\text{det}}^3)$ Skalierung der Diagonalisierung mit der verwendeten `lapack` Routine `dsyev` [72]. Dadurch ist die direkte Diagonalisierung für alle außer den kleinsten Determinantenräumen mit ca. 10000 Determinanten auf durchschnittlichen Rechenknoten nicht praktikabel. Es wird daher auf ein iteratives Unterraum-Verfahren zurückgegriffen [73], um eine determinantenbasierte CI-Methode nach Knowles und Handy zu implementieren [74].

In dem verwendeten Block-Davidson-Verfahren [73, 75] wird ein Matrix-Vektor-Produkt $\boldsymbol{\sigma}$ gebildet:

$$\sigma_{Ik} = \sum_J \langle I | \hat{H}^{(0)} | J \rangle R_{Jk} . \quad (2.9)$$

Die hier eingeführten Vektoren \mathbf{R} sind Versuchsvektoren, die rotiert werden, um die Energie zu minimieren. Dafür wird aus dem Matrix-Vektor-Produkt und den Versuchsvektoren eine Unterraum-Matrix

$$\tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{R}^T \boldsymbol{\sigma} \quad (2.10)$$

gebildet, welche dann analog zu den transformierten Roothan-Gleichungen [76] diagonalisiert wird, siehe Anhang A. Aus der Diagonalisierung erhält man Eigenvektoren $\boldsymbol{\alpha}$ und Eigenwerte $\boldsymbol{\lambda}$, die in Näherung den tatsächlichen Eigenwerten der vollständigen CI-Matrix entsprechen. Mithilfe der erhaltenen Eigenvektoren und Eigenwerte wird eine Rotation der Versuchsvektoren durchgeführt. Hierzu werden Residuumsvektoren

$$\mathbf{r}_k = \sum_i (\lambda_k \mathbf{R}_i - \boldsymbol{\sigma}_i) \alpha_{ki} \quad (2.11)$$

berechnet. Aus diesen werden dann neue Versuchsvektoren

$$\bar{\boldsymbol{\delta}}_{Ik} = r_{Ik} (H_{II} - \lambda_k) , \quad (2.12)$$

$$\boldsymbol{\delta}_k = \frac{1}{|\bar{\boldsymbol{\delta}}_k|} \bar{\boldsymbol{\delta}}_k \quad (2.13)$$

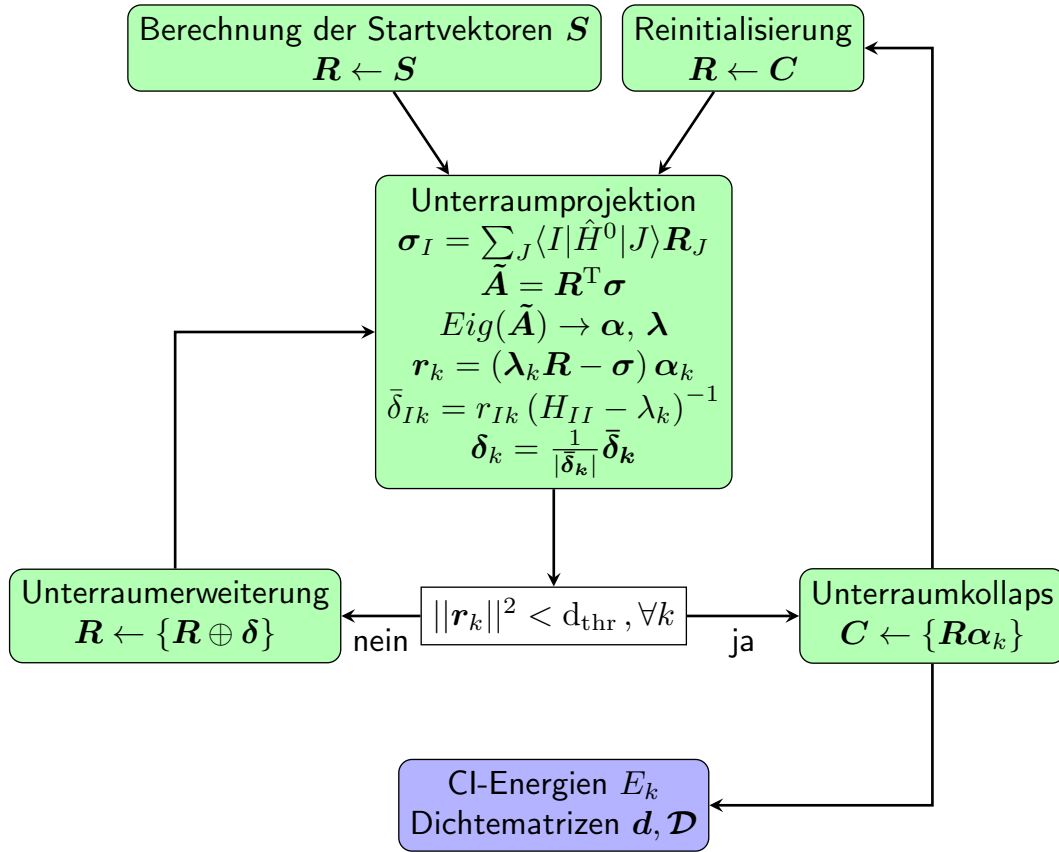


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des implementierten Davidson-Algorithmus.

gebildet, mit denen der Unterraum erweitert wird. Wenn die Norm der Residuumvektoren \mathbf{r}_k unter einen Grenzwert fällt, gilt die Rechnung als konvergiert. Der Unterraum wird zu den Lösungsvektoren \mathbf{C}_k kollabiert. Die Eigenwerte λ_k , berechnet aus den konvergierten Lösungsvektoren, ergeben dann die Energieeigenwerte des untersuchten Systems. Der schematische Ablauf des implementierten Block-Davidson-Algorithmus ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Um die Größe des Unterraums zu kontrollieren, wird ein Zusammenspiel aus Makro- und Mikroiterationen eingeführt. Dabei wird in den Makroiterationen der Grenzwert der CI-Rechnung verändert. Zu Beginn der Rechnung wird der Grenzwert der Konvergenz d_{thr} auf $1.0 \cdot 10^0$ gesetzt. Innerhalb einer Makroiteration wird dann eine CI-Rechnung bis zu diesem Teil-Konvergenzkriterium $\mathbf{r}_k < d_{\text{thr}}, \forall k$ durchgeführt. Die erhaltenen Lösungsvektoren werden als Startvektoren für die folgende Makroiteration verwendet, für die der Grenzwert um einen Faktor verringert wird. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis der Grenzwert den vorgegeben endgültigen Grenzwert d_{CI} erreicht hat.

Die Erzeugung der Startvektoren \mathbf{S} erfolgt über die kleine CI. Dabei wird eine dynamisch wählbare Zahl von Determinanten verwendet ($N_{\text{kleine CI}} \approx \log(3)$), um eine kleine CI-Matrix zu konstruieren, die direkt diagonalisierbar ist. Die dafür zu verwendenden Determinan-

ten werden über die Diagonalelemente $\langle I_\alpha I_\beta | \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} | I_\alpha I_\beta \rangle$ bestimmt. Es werden die $N_{\text{kleine CI}}$ Determinanten mit dem größten Betrag gewählt. Anschließend wird mit diesen Determinanten die CI-Matrix $\mathbf{H}_{\text{kleine CI}}$ konstruiert und direkt diagonalisiert. Die daraus resultierenden Lösungsvektoren $\mathbf{C}_{\text{kleine CI}}$ werden dann auf die Startvektoren \mathbf{S} projiziert.

2.1.1 Die Berechnung des Matrix-Vektor-Produkts σ

Der zeitbestimmende Schritt eines solchen Unterraum-Verfahrens ist die Berechnung des Matrix-Vektor-Produkts σ der Hamilton-Matrix $\langle I | \hat{H}^{(0)} | J \rangle$ mit dem Versuchsvektor \mathbf{R} .

$$\sigma_{Ik} = \sum_J \langle I | (\hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \delta_{IJ} E_{\text{inakt}}) | J \rangle R_{Jk}. \quad (2.14)$$

Der Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{act}}^{(0)}$, der in den CI-Iterationen verwendet wird, ist ein 'aktiver' Hamilton-Operator. Das bedeutet, dass nur Anregungen im aktiven Raum explizit berechnet werden. Anregungsbeiträge aus inaktiven Kernorbitalen sind implizit über den inaktiven Fock-Operator und die inaktive Energie enthalten:

$$\hat{H}_{\text{act}}^{(0)} = \sum_{tu} F_{tu}^{\text{inakt}} \hat{X}_{tu} + \frac{1}{2} \sum_{tuvw} (tu|vw) \hat{X}_{tu} \hat{X}_{vw}, \quad (2.15)$$

$$F_{tu}^{\text{inakt}} = h_{tu} + \sum_i ((tu|ii) - (ti|iu)) - \frac{1}{2} \sum_v (tv|vu), \quad (2.16)$$

$$E_{\text{inakt}} = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij} ((ii|jj) - (ij|ji)) + V_{\text{nn}}. \quad (2.17)$$

V_{nn} ist das Kern-Kern Abstoßungspotential. Die Berechnung der Vektoren σ erfolgt in verschiedenen Termen, wobei Ein- und Zweielektronenterme voneinander getrennt berechnet werden:

$$\sigma_{Ik}^{(1)} = \sum_{tu,J} F_{tu}^{\text{inakt}} \langle I | \hat{X}_{tu} | J \rangle C_{Jk}, \quad (2.18)$$

$$\sigma_{Ik}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{tu,J} (tu|vw) \langle I | \hat{X}_{tu} \hat{X}_{vw} | J \rangle C_{Jk}. \quad (2.19)$$

Die effiziente Berechnung der Zweielektronenterme erfordert verschiedene Konzepte, von denen zwei essentielle erwähnt werden sollen. Zum einen wird eine *resolution-of-the-identity*

(RI) verwendet, bei der eine Identität,

$$1 \equiv \sum_{K \in \mathcal{H}} |K\rangle\langle K|, \quad (2.20)$$

eingeführt wird [77]. \mathcal{H} bezeichnet hier den vollen Konfigurationsraum in der gegebenen Basis. Im Folgenden wird aus Übersichtsgründen auf den Zustandsindex k verzichtet. Mit Hilfe dieser können die Zweiteilchenkopplungen als Einteilchenkopplungen entwickelt werden:

$$\sigma_I^{(2)} \approx {}^{\text{RI}}\sigma_I^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{tuvw} (tu|vw) \sum_J \sum_{K \in \mathcal{H}} \langle I|\hat{X}_{tu}|K\rangle \langle K|\hat{X}_{vw}|J\rangle R_J. \quad (2.21)$$

Weiterhin werden die Siegbahn-Intermediate [77] und weitere Entwicklungen [74, 78] verwendet. Diese in Verbindung mit dem *density-fitting*-Ansatz (DF)[79, 80]

$$(tu; \tau|vw; \eta)_{\text{DF}} = \sum_P T_{tu}^{P,\tau} T_{vw}^{P,\eta}, \quad (2.22)$$

$$T_{tu}^{P,\tau} = \sum_Q \left(P \left| \frac{1}{r_{12}} \right| Q \right)^{-\frac{1}{2}} \left(Q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| tu; \tau \right) \quad (2.23)$$

angewendeten Intermediate werden wie folgt berechnet:

$$D_{vw}^K = \sum_J \langle K|\hat{X}_{vw}|J\rangle R_J, \quad (2.24)$$

$$\bar{E}_P^K = \sum_{vw} T_{vw}^P D_{vw}^K, \quad (2.25)$$

$$E_{tu}^K = \sum_P T_{tu}^P \bar{E}_P^K. \quad (2.26)$$

Dabei bezeichnet $(P|\frac{1}{r_{12}}|Q)^{-\frac{1}{2}}$ die Quadratwurzel der Matrixinversen, nicht des Inversen eines Matrixelements. Der Zweielektronenterm wird dann aus den Intermediaten berechnet:

$${}^{\text{RI}}\sigma_I^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{K,tu} \langle I|\hat{X}_{tu}|K\rangle E_{tu}^K. \quad (2.27)$$

Der DF-Ansatz wird auch bei der Berechnung der Zweielektronenintegrale für den inaktiven

Fock-Operator F^{inakt} und die inaktive Energie E_{inakt} in Gleichung (2.17) verwendet. Der Vorteil der Verwendung der Siegbahn-Intermediate ist, dass die Skalierung der Berechnung der Vektoren σ von $\mathcal{O}(N_{\text{det}} \cdot M^4)$ auf $\mathcal{O}(2 \cdot N_{\text{det}} \cdot M^2)$ verringert werden kann. Zusätzlich kann mit Hilfe der Antikommutatorregeln in der zweiten Quantisierung der Determinantenraum, im dem $|K\rangle$ aufgespannt ist, signifikant gekürzt werden. Diese sogenannte N-2-Methode wird in Abschnitt 2.1.5 erläutert.

2.1.2 Determinanten und Kopplungsmatrizen

Durch die große Anzahl der Determinanten und der Kopplungselemente, die zwischen diesen Determinanten berechnet werden müssen, ist es wichtig, eine effiziente Ordnung dieser Determinanten zu finden. Zusätzlich ist es von Vorteil, möglichst nur solche Kopplungselemente zu berechnen, die ungleich null sind, um die Beiträge zu σ möglichst effizient berechnen zu können.

Aufgrund der Orthogonalität der Spinorbitale α und β können die Stringlisten in sogenannte Spinstrings aufgeteilt werden. Eine Determinante, zum Beispiel $|I\rangle = |\bar{1}\bar{1}24\rangle$, lässt sich durch eine Abfolge von Erzeugungsoperatoren generieren [81] und in ihre Spinstrings aufteilen:

$$|\bar{1}\bar{1}24\rangle = |124\rangle \otimes |\bar{1}\rangle \equiv |I_\alpha\rangle \otimes |I_\beta\rangle. \quad (2.28)$$

Im Programm werden die Spinstrings $|I_\alpha\rangle$ und $|I_\beta\rangle$ dann als Vektoren der Länge N_α und N_β abgespeichert, im gezeigten Fall aus Gleichung (2.28) in einem Vektor mit den Werten $|I_\alpha\rangle = (1, 2, 4)$ und $|I_\beta\rangle = (1)$. Ein Element des CI-Vektors \mathbf{R} lässt sich durch die Aufteilung in Spinstrings als zweidimensionales Vektorelement $R_{I_\alpha I_\beta}$ ansteuern. Analog gilt dies für Elemente des Matrix-Vektor-Produktes σ . Durch die Aufteilung in Spinstrings lassen sich die Terme, die zu σ beitragen, weiter aufteilen [81]. Dies führt dazu, dass alle Beiträge zu σ über Einteilchenkopplungen berechnet werden können:

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta}^{(1),\alpha} = \sum_{J_\alpha J_\beta, tu} F_{tu}^{\text{inakt},\alpha} \langle I_\alpha | \hat{X}_{tu}^\alpha | J_\alpha \rangle \langle I_\beta | J_\beta \rangle R_{J_\alpha I_\beta}, \quad (2.29)$$

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta}^{(1),\beta} = \sum_{J_\alpha J_\beta, tu} F_{tu}^{\text{inakt},\beta} \langle I_\beta | \hat{X}_{tu}^\beta | J_\beta \rangle \langle I_\alpha | J_\alpha \rangle R_{I_\alpha J_\beta}. \quad (2.30)$$

```

Permutation ( $\mathbf{I}_\tau, M, N_\tau$ )
Data : Spinsting  $\mathbf{I}_\tau$ 
Anzahl Raumorbitale  $M$ 
Anzahl Elektronen  $N_\tau$ 

für jedes  $i = N_\tau, 1, -1$ 
    wenn  $I(i) < (M + i - N_\tau)$ 
         $I(i) = I(i) + 1$ 
        für jedes  $j = i + 1, N_\tau$ 
             $I(j) = I(i) + j - 1$ 
        Ende
    Beende Schleife über i
Ende
Ende
    
```

Algorithmus 1: Umwandlung eines Spinstings \mathbf{I}_τ zu dem in streng steigender Reihenfolge nächsten String mit N_τ Elektronen in M Raumorbitalen.

Dies gilt ebenso für die Zweielektronenterme in Verbindung mit der in Gleichung (2.20) eingeführten Identität:

$$\text{RI} \sigma_{I_\alpha J_\beta}^{(2), \alpha\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{J_\alpha K_\alpha J_\beta \\ tuvw}} (tu; \alpha | vw; \alpha)_{\text{DF}} \langle I_\alpha | \hat{X}_{tu}^\alpha | K_\alpha \rangle \langle K_\alpha | \hat{X}_{vw}^\alpha | J_\alpha \rangle \langle I_\beta | J_\beta \rangle R_{J_\alpha J_\beta}, \quad (2.31)$$

$$\text{RI} \sigma_{I_\alpha J_\beta}^{(2), \beta\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{J_\alpha J_\beta K_\beta \\ tuvw}} (tu; \beta | vw; \beta)_{\text{DF}} \langle I_\beta | \hat{X}_{tu}^\beta | K_\beta \rangle \langle K_\beta | \hat{X}_{vw}^\beta | J_\beta \rangle \langle I_\alpha | J_\alpha \rangle R_{I_\alpha J_\beta}, \quad (2.32)$$

$$\text{RI} \sigma_{I_\alpha J_\beta}^{(2), \alpha\beta} = \sum_{\substack{J_\alpha J_\beta \\ tuvw}} (tu; \alpha | vw; \beta)_{\text{DF}} \langle I_\alpha | \hat{X}_{tu}^\alpha | J_\alpha \rangle \langle I_\beta | \hat{X}_{vw}^\beta | J_\beta \rangle R_{J_\alpha J_\beta}. \quad (2.33)$$

Hier ist $\hat{X}_{tu}^\tau = \hat{a}_{t\tau}^\dagger \hat{a}_{u\tau}$. Die Spinstings werden in einer lückenlosen Ordnung berechnet. Dabei wird jeder String direkt aus seinem Vorgänger erzeugt, siehe Algorithmus 1.

Um nicht in jeder Iteration die Spinstings und ihre Kopplungen zueinander explizit berechnen zu müssen, werden Kopplungsmatrizen γ eingeführt. Ein Kopplungselement $\gamma_{pq}^{I_\tau J_\tau}$ wird definiert als:

$$\gamma_{tu}^{I_\tau J_\tau} = \langle I_\tau | \hat{X}_{tu}^\tau | J_\tau \rangle. \quad (2.34)$$

Da gilt, dass $\langle I_\beta | J_\beta \rangle = \delta_{I_\beta J_\beta}$ ist, kann die Berechnung der Beiträge zum Beispiel zu $\sigma^{(1), \alpha}$

wie folgt umgeschrieben werden:

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta}^{(1),\alpha} = \sum_{J_\alpha, tu} F_{tu}^{\text{inakt},\alpha} \gamma_{tu}^{I_\alpha J_\alpha} R_{J_\alpha I_\beta}. \quad (2.35)$$

Diese Kopplungsmatrizen ändern sich im Laufe einer CI-Rechnung nicht und können daher zu Beginn einmal berechnet und abgelegt werden.

Für die Berechnung der Kopplungsmatrizen muss jedem Spinstring eine eindeutige Adresse zugewiesen werden. Hierfür gibt es verschiedene Möglichkeiten. Bei der Implementierung im KOALA-Programmpaket wurde auf die Adressberechnung mit Hilfe der *Graphical Representation of Model Spaces* (GRMS) [82] zurückgegriffen, auch um die Implementierung von CI(n)-Methoden zu vereinfachen [28, 29].

Wie in Gleichung (2.28) beschrieben, lassen sich die Spinstrings durch eine Abfolge von Erzeugungsoperatoren berechnen:

$$|I_\tau\rangle = \prod_p^M \epsilon_p^{I_\tau} \hat{a}_{p\tau}^\dagger |\text{vac}\rangle, \quad \epsilon_p^{I_\tau} \in 0, 1. \quad (2.36)$$

Ein Spinstring $|I_\tau\rangle$ kann durch einen Pfad \mathbf{P}_τ^I über verschiedene Gitterpunkte in einem Gitter definiert werden. Über Gewichtungen der Gitterpunkte und Verbindungen werden dann einzigartige Adressen zur Ansteuerung der Determinanten generiert. Die genaue Berechnung der Adressen mit dieser Methode ist in Anhang B beschrieben. Mit Hilfe des Algorithmus 1 und der Berechnung der Adressen nach der GRMS lassen sich die Kopplungsmatrizen γ dann nach Algorithmus 2 berechnen. Dabei werden einmal alle Spinstrings I_τ nach Algorithmus 1 erzeugt. Von nun an wird der Einfachheit wegen $A(I_\tau)$ mit I_τ gleichgesetzt, da eine Unterscheidung im weiteren Verlauf nicht notwendig ist. Über Einfachanregungen der Form $\hat{a}_t^\dagger \hat{a}_u$ werden dann alle zu diesem Spinstring koppelnden Spinstrings $|J_\tau\rangle$ erzeugt. Das Vorzeichen der Kopplung wird dann durch die N_τ Paarvertauschungen, die nötig sind, um den generierten String für die Adressberechnung zu ordnen, berechnet.

Somit entspricht der Wert eines Elementes der Kopplungsmatrix der Adresse des zu I_τ koppelnden Strings und das Vorzeichen dem Vorfaktor der Kopplung. Eine Einteilchenkopplung der zwei Spinstrings $I_\alpha = |1234\rangle$ und $J_\alpha = |1345\rangle$ ist wie folgt zu berechnen:

$$\langle 1234 | \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{5\alpha} | 1345 \rangle = \langle 1234 | 1342 \rangle \equiv -\langle 1234 | 1324 \rangle \equiv \langle 1234 | 1234 \rangle = 1. \quad (2.37)$$

Kopplungsmatrix $(I_\tau, M, \gamma^{I_\tau}, n_{\text{coup}}^{I_\tau})$

Data : Spinsting I_τ

Anzahl Raumorbitale M

Anzahl der Kopplungen $n_{\text{coup}}^{I_\tau}$

$i = 1$

für jedes $t = 1, M$

für jedes $u = 1, M$

 Berechne $J_\tau = \hat{X}_{pq}|I_\tau\rangle$

 Berechne N_T

 Berechne Adresse $A(J_\tau)$

$\gamma(1, i) = (-1)^{N_T} A(J_\tau)$

$\gamma(2, i) = u$

$\gamma(3, i) = t$

$i = i + 1$

Ende

Ende

$n_{\text{coup}}^{I_\tau} = i - 1$

Algorithmus 2: Berechnung der Kopplungsmatrix zu einem Spinsting I_τ .

Es sind zwei Paarvertauschungen vonnöten, um $|1342\rangle$ zu ordnen. Die Kopplungsmatrix γ^{I_α} hätte damit einen Eintrag $\gamma_i^{I_\alpha} = (J_\alpha, 2, 5)$. Eine Speicherung der Kopplungselemente wie in Algorithmus 2 in einer dicht gepackten Kopplungsmatrix anstelle einer konventionellen dreidimensionalen Matrix mit $\gamma_{tu}^{I_\alpha} = (-1)^{N_T} J_\alpha$ hat dabei mehrere Vorteile. Zum einen sind die daraus resultierenden Kopplungsmatrizen deutlich kleiner, da keine Elemente der Matrizen 0 sind. Zum anderen lassen sich so die Schleifen, die die Beiträge zu σ berechnen, ohne Wenn-Bedingungen schreiben, da nur auf Kopplungen zugegriffen wird, die nicht 0 sind. Außerdem skalieren die inneren Schleifen der Berechnung der σ Beiträge nicht mit M^2 , sondern nur mit der Anzahl der tatsächlich vorhandenen Kopplungen einer Determinante, das heißt der Anzahl der im aktiven Raum besetzten und virtuellen Orbitale $N_{\text{bes.}} \cdot N_{\text{virt.}}$. In Algorithmus 3 ist die Berechnung der Beiträge zu $\sigma^{(1),\alpha}$ mit der konventionellen Kopplungsmatrix aufgeführt. Als Vergleich ist in Algorithmus 4 die Implementierung unter Verwendung der dicht gepackten Kopplungsmatrix dargestellt. Im Vergleich der zwei Algorithmen miteinander ist zu erkennen, dass Algorithmus 4 keine konditionalen Abfragen bezüglich der Kopplungen enthält, da in den Kopplungsmatrizen keine Elemente null sind. Außerdem ist nur eine Schleife über $n_{\text{coup}} = N_{\text{bes.}} \cdot N_{\text{virt.}}$ von Nöten und nicht über M^2 .

```

GammaKonv ( $I_\alpha, I_\beta, M, \gamma, h$ )
Data : Adressen der Spinstrings  $I_\alpha, I_\beta$ 
Anzahl Raumorbitale  $M$ 
Kopplungsmatrix  $\gamma$ 
Einelektronenoperator  $h$ 

für jedes  $t = 1, M$ 
|   für jedes  $u = 1, M$ 
|   |   wenn  $\gamma(u, t, \text{abs}(I_\alpha)) \neq 0$ 
|   |   |    $\sigma(I_\alpha, I_\beta) \leftarrow h(t, u) \cdot \gamma(u, t, \text{abs}(I_\alpha)) \cdot \text{sign}(\gamma(u, t, \text{abs}(I_\alpha)))$ 
|   |   Ende
|   Ende
Ende

```

Algorithmus 3: Berechnung der Beiträge zu $\sigma^{(1),\alpha}$ mittels der konventionellen Kopplungsmatrix.

```

GammaDicht ( $I_\alpha, I_\beta, \gamma, h, n_{\text{coup}}$ )
Data : Adressen der Spinstrings  $I_\alpha, I_\beta$ 
Kopplungsmatrix  $\gamma$ 
Einelektronenoperator  $h$ 
Anzahl Kopplungen  $n_{\text{coup}}$ 

für jedes  $i = 1, n_{\text{coup}}$ 
|    $J_\alpha = \gamma(1, i)$ 
|    $\sigma(I_\alpha, I_\beta) \leftarrow h(\gamma(2, i), \gamma(3, i)) \cdot \text{sign}(\gamma(1, i))$ 
Ende

```

Algorithmus 4: Berechnung der Beiträge zu $\sigma^{(1),\alpha}$ mittels der dicht gepackten Kopplungsmatrix.

2.1.3 Der geblockte CI-Algorithmus

Die verschiedenen Determinanten einer CI-Wellenfunktion können mittels der unterschiedlichen Grade der Anregung in Blöcke unterteilt werden. In Abbildung 2.2 sind die Blöcke der Anregung nullten Grades, die HF-Determinante, sowie des ersten und zweiten Anregungsgrades dargestellt. Die Gewichte W und Y (s. Anhang B), sowie die Adressen der Determinanten werden dann innerhalb ihrer Blöcke berechnet. In Abbildung 2.2c sind die Gewichte für den Block der doppelt angeregten Determinanten aufgetragen.

Das Matrix-Vektor-Produkt $\boldsymbol{\sigma}$ und analog die Versuchsvektoren \mathbf{R} und die Lösungsvektoren \mathbf{C} können dann in Blöcken von bis zu d und e Anregungsgrade je Spin unterteilt werden:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma}^{00} & \dots & \boldsymbol{\sigma}^{0e} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \boldsymbol{\sigma}^{d0} & \dots & \boldsymbol{\sigma}^{de} \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

Die Beiträge zu diesen Unterraum-Matrizen können dann, zum Beispiel für die Einelektronenterme, unter der Verwendung der Kopplungsmatrizen analog zu der Gleichung (2.35) berechnet werden [83]:

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta}^{(1),de} = \sum_{fg} \sum_{J_\alpha^f J_\beta^g} \sum_{tu} F_{tu}^{\text{inakt}} \left(\gamma_{tu}^{I_\alpha^d J_\alpha^f} R_{J_\alpha^f I_\beta^e}^{fe} + \gamma_{tu}^{I_\beta^e J_\beta^g} R_{I_\alpha^d J_\beta^g}^{dg} \right). \quad (2.39)$$

Diese Unterteilung hat mehrere Vorteile: Die Verwendung der Unterraum-Matrizen führt dazu, dass die Vektoren $\boldsymbol{\sigma}$, \mathbf{R} und $\boldsymbol{\gamma}$ nicht komplett allokiert werden müssen und somit weniger Arbeitsspeicher benötigt wird. Außerdem können einige Blockkombinationen direkt übersprungen werden. Determinanten aus Blöcken, die sich um mehr als zwei Anregungen unterscheiden, haben keine Kopplungen untereinander. Determinanten aus Blöcken, die sich um zwei Anregungen unterscheiden, haben nur Kopplungen für die Beiträge zu den spinreinen Zweielektronentermen $\boldsymbol{\sigma}^{(2),\alpha\alpha}$ und $\boldsymbol{\sigma}^{(2),\beta\beta}$. Demnach müssen, beispielsweise für die Einelektronenterme, nur solche Matrix-Vektor-Produkte berechnet werden, für die gilt:

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta}^{(1),de} = \sum_{tu} \left\{ F_{tu}^{\text{inakt}} \sum_{f=d-1}^{d+1} \left[\sum_{J_\alpha^f} \gamma_{tu}^{I_\alpha^d J_\alpha^f} R_{J_\alpha^f I_\beta^e} \right] + \sum_{g=e-1}^{e+1} \left[\sum_{J_\beta^g} \gamma_{tu}^{I_\beta^e J_\beta^g} R_{I_\alpha^d J_\beta^g} \right] \right\}. \quad (2.40)$$

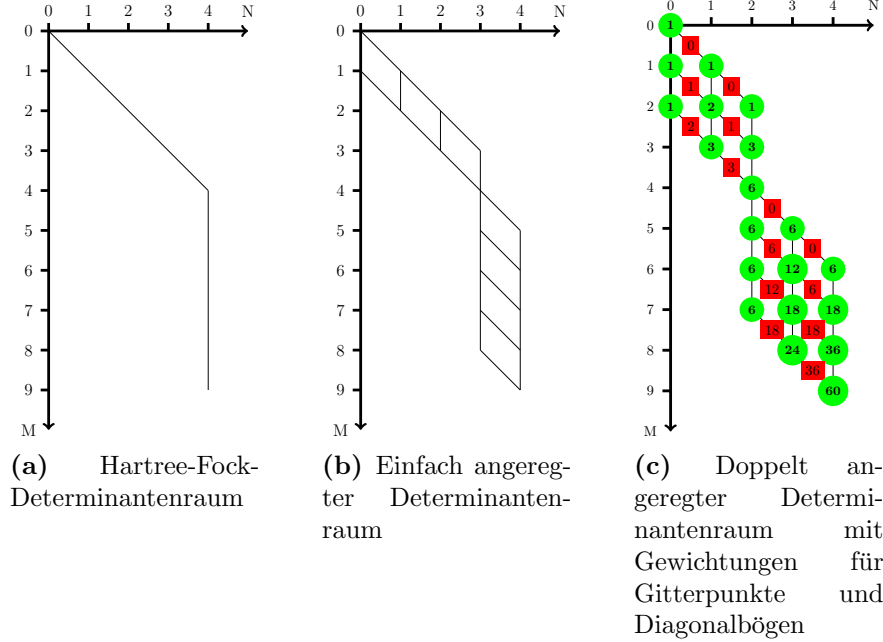


Abbildung 2.2: Graphische Abbildung eines exemplarischen Determinantenraumes aus 4 Elektronen in 9 Orbitalen.

Die Berechnung der Zweielektronenterme erfolgt analog. Die Blockstruktur ermöglicht außerdem die Verwendung von CI(n)-Methoden, bei denen nicht der aktive Raum, sondern der maximale Anregungsgrad der Determinanten in der Wellenfunktion eingeschränkt wird. Hier bezeichnet n den höchsten Anregungsgrad einer Determinante, CI(3) entspricht zum Beispiel CISDT.

2.1.4 Dichtematrizen

Aus den Lösungsvektoren \mathbf{C} der CI-Rechnung können die unrelaxierten Eielektronendichtematrizen \mathbf{d}^{kl} sowie die Zweielektronendichtematrizen \mathbf{D}^{kl} berechnet werden:

$$d_{tu}^{kl,\alpha} = \sum_{I_\alpha I_\beta J_\alpha} C_{I_\alpha I_\beta k} \langle I_\alpha | \hat{X}_{tu}^\alpha | J_\alpha \rangle C_{J_\alpha I_\beta l}, \quad (2.41)$$

$$\mathcal{D}_{tuvw}^{kl,\alpha\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{I_\alpha J_\alpha \\ I_\beta K_\alpha}} C_{I_\alpha I_\beta k} \left(\langle I_\alpha | \hat{X}_{tu}^\alpha | K_\alpha \rangle \langle K_\alpha | \hat{X}_{vw}^\alpha | J_\alpha \rangle - \delta_{uv} \langle I_\beta | \hat{X}_{tw}^\alpha | J_\alpha \rangle \right) C_{J_\alpha I_\beta l}, \quad (2.42)$$

$$\mathcal{D}_{tuvw}^{kl,\alpha\beta} = \sum_{\substack{I_\alpha J_\alpha \\ I_\beta J_\beta}} C_{I_\alpha I_\beta k} \langle I_\alpha | \hat{X}_{tu}^\alpha | J_\alpha \rangle \langle I_\beta | \hat{X}_{vw}^\beta | J_\beta \rangle C_{J_\alpha J_\beta l}. \quad (2.43)$$

Die spinreinen Dichtematrizen $\mathbf{d}^{kl,\beta}$ und $\mathbf{D}^{kl,\beta\beta}$ erhält man analog wie in den Gleichun-

gen (2.41) und (2.42) gezeigt. Die Einelektronendichte $\rho_k^{\text{CI}}(\mathbf{r})$ kann für einen Zustand k am Ort \mathbf{r} berechnet werden:

$$\rho_k^{\text{CI}}(\mathbf{r}) = \sum_{tu} d_{tu}^{kk} \phi_t(\mathbf{r}) \phi_u(\mathbf{r}) + \sum_i \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.44)$$

Die Dichten sind für die Verwendung von CI-Methoden im Rahmen von Subsystem-Ansätzen, wie dem in dieser Arbeit verwendeten und in Abschnitt 4.2 behandelten FDE-Ansatz, relevant. Die Dichtematrix \mathbf{d}^{kk} ist die spinsummierte Gesamtdichtematrix $\mathbf{d}^{kk} = \mathbf{d}^{kk,\alpha} + \mathbf{d}^{kk,\beta}$. Der zweite Term ist dabei der Beitrag aus dem inaktiven Teil der SCF-Dichte. Die Übergangsdichtematrizen können außerdem verwendet werden, um beispielsweise die Längenspur der Oszillatorstärke von Zustand k nach Zustand l zu berechnen:

$$f_{kl} = \frac{2}{3} |E_k - E_l| \sum_{m=x,y,z} \left| \sum_{tu} d_{tu}^{kl} \langle t | \hat{\mu}_m | u \rangle \right|^2. \quad (2.45)$$

Hierbei ist $\hat{\mu}$ der Dipoloperator. Die Spinintegration erfolgt dabei automatisch. Dies führt dazu, dass die Oszillatorstärken verschwinden, wenn die Zustände k und l verschiedene Spinmultiplizitäten besitzen, da keine Spin-Bahn-Kopplungen enthalten sind. Die Dichtematrizen werden des Weiteren für die Orbitaloptimierungsschritte im CASSCF-Verfahren benötigt, siehe Kapitel 3.

2.1.5 Der N-2-Ansatz

Unter Verwendung des N-2-Ansatzes [84], bei dem die Determinanten $|K\rangle$ der Identität aus Gleichung (2.20) in einem Raum \mathcal{H}_{N-4} aufgespannt werden, der zwei Elektronen pro Spin weniger enthält als \mathcal{H} , lassen sich die spinreinen Zweielektronenterme deutlich schneller berechnen.

Da durch die Antikommutatorbeziehungen der Anregungs- und Vernichtungsoperatoren in der zweiten Quantisierung gilt, dass

$$a_t^\dagger a_u a_v^\dagger a_w = a_t^\dagger (\delta_{vu} - a_v^\dagger a_u) a_w, \quad (2.46)$$

können z.B. die Beiträge zu $\sigma^{(2),\alpha\alpha}$,

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta}^{(2),\alpha\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{J_\alpha, tuvw} (tu; \alpha | vw; \alpha)_{\text{DF}} \langle I^\alpha | \hat{a}_{t\alpha}^\dagger \hat{a}_{u\alpha} \hat{a}_{v\alpha}^\dagger \hat{a}_{w\alpha} | J^\alpha \rangle R_{J_\alpha I_\beta}, \quad (2.47)$$

umformuliert werden:

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta}^{(2),\alpha\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{J_\alpha, tuvw} (tu; \alpha | vw; \alpha)_{\text{DF}} \langle I_\alpha | \hat{a}_{t\alpha}^\dagger (\delta_{vu} - \hat{a}_{v\alpha}^\dagger \hat{a}_{u\alpha}) \hat{a}_{w\alpha} | J_\alpha \rangle R_{J_\alpha I_\beta}. \quad (2.48)$$

Durch Umsortierung ergibt sich ein Ausdruck des Beitrags durch zwei Terme:

$$\begin{aligned} \sigma_{I_\alpha I_\beta}^{(2),\alpha\alpha} &= \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{J_\alpha, tuw} (tu; \alpha | uw; \alpha)_{\text{DF}} \langle I_\alpha | \hat{a}_{t\alpha}^\dagger \hat{a}_{w\alpha} | J_\alpha \rangle R_{J_\alpha I_\beta}}_{\text{Diagonalterm}} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{J_\alpha, tuvw} (tu; \alpha | vw; \alpha)_{\text{DF}} \langle I_\alpha | \hat{a}_{t\alpha}^\dagger \hat{a}_{v\alpha}^\dagger | K_\alpha^{N-2} \rangle \langle K_\alpha^{N-2} | \hat{a}_{u\alpha} \hat{a}_{w\alpha} | J_\alpha \rangle R_{J_\alpha I_\beta}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Aus Gleichungen (2.14), (2.17) und (2.33) is herleitbar, dass die Eielektronenterme für beispielsweise den α -Spin umformuliert wie folgt erhalten werden:

$$\begin{aligned} \sigma_{I_\alpha I_\beta}^{(1),\alpha} &= \sum_{J_\alpha, tu} \left[h_{tu}^\alpha + \sum_i ((tu; \alpha | ii; \alpha)_{\text{DF}} - (ti; \alpha | iu; \alpha)_{\text{DF}}) \langle I_\alpha | \hat{X}_{tu}^\alpha | J_\alpha \rangle R_{J_\alpha I_\beta} \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{J_\alpha, tu} \left[\sum_v (tv; \alpha | vu; \alpha)_{\text{DF}} \right] \langle I_\alpha | \hat{X}_{tu}^\alpha | J_\alpha \rangle R_{J_\alpha I_\beta}}_{\text{Diagonalterm}} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Die beiden als 'Diagonalterm' bezeichneten Terme aus Gleichung (2.49) und Gleichung (2.50) kürzen sich gegenseitig. Es ergeben sich somit zwei Vorteile aus der Verwendung dieses Ansatzes. Zum einen entfällt die doppelte Berechnung der 'Diagonalterme'. Dadurch müssen insgesamt weniger Kopplungen berechnet werden. Außerdem ist die Dimension des Determinantenraumes \mathcal{H}_{N-4} für $N \leq (M - N)$ kleiner als der für \mathcal{H}_N , wie in Tabelle 2.2 zu erkennen ist. Es ist jedoch auch aus Tabelle 2.2 deutlich zu erkennen, dass der N-2-Ansatz nur für solche aktiven Räume sinnvoll ist, in denen die Anzahl der besetzten Orbitale kleiner oder gleich der Anzahl der unbesetzten Orbitale ist. Besonders effizient ist er bei Berechnungen der dynamischen Korrelation mittels CI(n)-Methoden, bei denen die Anzahl der virtuellen Orbitale die der besetzten weit übersteigt.

Tabelle 2.2: Anzahl der Spinstrings $|K_\alpha\rangle$ und $|K_\alpha^{N_\alpha-2}\rangle$ für den RI-Ansatz für N_α Elektronen und $M = 10$ Raumorbitale. Die doppelte Linie grenzt den oberen Bereich, in dem der N-2-Ansatz vorteilhaft ist, vom unteren Bereich ab, in dem er keinen Vorteil bezüglich der Berechnungskosten zur Folge hat.

N_α	Anzahl $ K_\alpha\rangle$	Anzahl $ K_\alpha^{N_\alpha-2}\rangle$
3	120	10
4	210	45
5	252	120
6	210	210
7	120	252
8	45	210
9	10	120
10	1	45

Die Berechnung im Programm erfolgt dann analog zur Verwendung der Siegbahn-Intermediate in Gleichungen (2.24) bis (2.26):

$$I_\alpha D_{uw}^{K_\alpha^{N_\alpha-2}} = \sum_{J_\alpha} \langle K_\alpha^{N_\alpha-2} | \hat{a}_{u\alpha} \hat{a}_{w\alpha} | J_\alpha \rangle R_{I_\alpha J_\alpha}, \quad (2.51)$$

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta}^{(2),\alpha\alpha} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{tuw \\ K_\alpha^{N_\alpha-2}}} (tu|vw)_{\text{DF}} \langle I_\alpha | \hat{a}_{t\alpha}^\dagger \hat{a}_{v\alpha}^\dagger | K_\alpha^{N_\alpha-2} \rangle I_\alpha D_{uw}^{K_\alpha^{N_\alpha-2}}. \quad (2.52)$$

Durch diese Formulierung können zwar die Vorteile des DF-Ansatzes nicht mehr genutzt werden, da die Zweielektronenintegrale explizit berechnet werden müssen. Jedoch überwiegt der Gewinn durch die signifikant kleinere Anzahl der Determinanten $|K_\alpha^{N_\alpha-2}\rangle$ in \mathcal{H}_{N-4} . Die zur Zweielektronendichtematrix gleichwertige Matrix wird dann wie folgt erhalten:

$${}^{N_\alpha-2} \mathcal{D}_{tuw}^{kl,\alpha\alpha} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{I_\alpha J_\alpha I_\beta \\ K_\alpha^{N_\alpha-2}}} C_{I_\alpha I_\beta k} \langle I_\alpha | \hat{X}_{tv} | K_\alpha^{N_\alpha-2} \rangle \langle K_\alpha^{N_\alpha-2} | \hat{X}_{uw} | J_\alpha \rangle C_{J_\alpha I_\beta l}. \quad (2.53)$$

2.2 Der Einfluss dynamischer Korrelation auf molekulare Eigenschaften

Für die Validierung der neuen Implementierung werden in Anhang C mit KOALA und MRCC [62] Anregungsenergien eines HF-Moleküls verglichen. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Wellenfunktion und des Orbitalraumes auf die molekularen Eigenschaften elektronischer Zustände anhand des HF-Moleküls betrachtet. Dabei wird auch der Einfluss der

Tabelle 2.3: Korrelationsenergie des Grundzustandes des HF-Moleküls in mE_h , Abstand H-F 0.91996 Ångstrom, cc-pVDZ Basis.

Methodik	Bes. ^a	Vir. ^b	CI(2)	CI(3)	CI(4)	CI(5)	CI(6)	CI(7)	CI(8)
CAS ^c (4,4)	4 (6)	4 (24)	×	×	-2.0	×	×	×	×
CAS ^c (6,8)	6 (4)	10 (18)	×	×	×	×	-73.3	×	×
CAS ^c (8,9)	8 (2)	10 (18)	×	×	×	×	×	×	-85.3
RVS ($1 \cdot 10^{-3}$) ^d	8 (2)	18 (10)	-156.4	-157.3	-162.7	-162.8	-162.8	-162.8	-162.8
RVS ($5 \cdot 10^{-4}$) ^d	8 (2)	22 (6)	-193.0	-194.1	-200.8	-200.8	-200.9	-200.9	-200.9
RVS ($1 \cdot 10^{-4}$) ^d	8 (2)	24 (4)	-195.3	-196.6	-203.3	-203.4	-203.5	-203.5	-203.5
RVS ($1 \cdot 10^{-5}$) ^d	8 (2)	26 (2)	-198.3	-199.8	-206.6	-206.7	-206.8	-206.8	-206.8
Konv. ^e	8 (2)	28 (0)	-202.1	-203.9	-210.8	-210.9	-211.0	-211.0	-211.0
Konv. ^e	10 (0)	28 (0)	-204.0	-205.8	-212.7	-212.8	-212.9	-212.9	-212.9

^a Aktive besetzte Spinorbitale; eingefrorene Orbitale in Klammern.

^b Aktive virtuelle Spinorbitale; sekundäre Orbitale in Klammern.

^c Kompletter aktiver Raum: Elektronen in aktiven kanonischen Raumorbitalen des HF.

^d Schwellenwert der MP2-Dichte im Rahmen des RVS-Ansatzes.

^e Konventioneller Ansatz mit kanonischen SCF-Orbitalen und dem vollen virtuellen Raum.

dynamischen Korrelation auf die molekularen Eigenschaften analysiert. Alle Berechnungen wurden mit im KOALA-Programmpaket Dunning's cc-pVDZ Basis [85] durchgeführt und können mit Referenzwerten verglichen werden [66]. Die in diesem Kapitel aufgeführten Ergebnisse sind in der Referenz [3] bereits veröffentlicht worden. Die Methodenbezeichnung 'CAS' bezieht sich auf CASCI-Rechnungen. Bei Tabelleneinträgen, die mit 'RVS' bezeichnet sind, handelt es sich um CI(n)-Rechnungen, bei denen der *restricted virtual space* Ansatz angewendet wurde [86]. Im RVS-Ansatz wird über die Diagonalisierung der MP2-Dichte ein Satz virtueller MO generiert, der kleiner als der konventionelle Orbitalraum und so gewählt ist, dass möglichst wenig Information verloren geht (s. Anhang D). Konventionelle Rechnungen sind CI(n)-Rechnungen im vollen Orbitalraum ohne Einschränkungen des sekundären Orbitalraumes. Neben dem vorher erwähnten DF-Ansatz muss dabei beachtet werden, dass hier *frozen-core*-Näherungen in fast allen Berechnungen verwendet wurden.

In Tabelle 2.3 sind Ergebnisse für die Grundzustandskorrelationsenergie aufgetragen. Darin ist zu erkennen, dass bei Rechnungen, die mit CI(n)-Methoden durchgeführt werden, signifikant mehr Korrelationsenergie berechnet wird als bei solchen, die mit CASCI-Methoden durchgeführt werden. Bei Rechnungen in einem CAS(4,4) mit vier Elektronen in vier Raumorbitalen beträgt die berechnete Korrelationsenergie lediglich $-2.0 mE_h$. Dies entspricht weniger als 1 % der Korrelationsenergie, die bei der konventionellen *frozen-core*-Berechnung mittels CI(4) berechnet wird ($-210.8 mE_h$). Bei einer CASCI-Rechnung mit einem CAS(8,9)-Raum beträgt die berechnete Korrelationsenergie $-85.3 mE_h$, was ungefähr 40 % der Energie der

Tabelle 2.4: Gesamtdipolmoment des Grundzustandes des HF-Moleküls in ea_0 , Abstand H-F 0.91996 Ångstrom, cc-pVDZ Basis. Hartree-Fock Dipolmoment ist $0.7694 ea_0$.

Methodik	Bes. ^a	Vir. ^b	CI(2)	CI(3)	CI(4)	CI(5)	CI(6)	CI(7)	CI(8)
CAS ^c (4,4)	4 (6)	4 (24)	×	×	0.7682	×	×	×	×
CAS ^c (6,8)	6 (4)	10 (18)	×	×	×	×	0.6815	×	×
CAS ^c (8,9)	8 (2)	10 (18)	×	×	×	×	×	×	0.6916
RVS ($1 \cdot 10^{-3}$) ^d	8 (2)	18 (10)	0.7290	0.7299	0.7251	0.7254	0.7253	0.7252	0.7252
RVS ($5 \cdot 10^{-4}$) ^d	8 (2)	22 (6)	0.7308	0.7305	0.7251	0.7253	0.7252	0.7252	0.7252
RVS ($1 \cdot 10^{-4}$) ^d	8 (2)	24 (4)	0.7257	0.7249	0.7192	0.7195	0.7194	0.7194	0.7194
RVS ($1 \cdot 10^{-5}$) ^d	8 (2)	26 (2)	0.7268	0.7256	0.7201	0.7203	0.7202	0.7202	0.7202
Konv. ^e	8 (2)	28 (0)	0.7245	0.7226	0.7168	0.7170	0.7169	0.7169	0.7169
Konv. ^e	10 (0)	28 (0)	0.7249	0.7228	0.7171	0.7173	0.7172	0.7172	0.7172

^a Aktive besetzte Spinorbitale; eingefrorene Orbitale in Klammern.

^b Aktive virtuelle Spinorbitale; sekundäre Orbitale in Klammern.

^c Kompletter aktiver Raum: Elektronen in aktiven kanonischen Raumorbitalen des HF.

^d Schwellenwert der MP2-Dichte im Rahmen des RVS-Ansatzes.

^e Konventioneller Ansatz mit kanonischen SCF-Orbitalen und dem vollen virtuellen Raum.

konventionellen *frozen-core* CI(8)-Rechnung entspricht. Die Gründe hierfür sind bekannt: Durch den kleinen aktiven Raum einer CASCI-Rechnungen kann die dynamische Korrelation nicht beschrieben werden, die im HF-Molekül im Vergleich zur statischen Korrelation den größten Anteil zur Korrelationsenergie beiträgt. Dies gilt vor allem für kleine Systeme mit kleinen Basissätzen, da der durch die virtuellen Orbitale aufgespannte Raum kaum Redundanzen enthält.

Bei der Berechnung von Grundzustandsdipolmomenten, siehe Tabelle 2.4, ist die Beobachtung ähnlich wie bei der Grundzustandskorrelationsenergie. Die Werte der Dipolmomente in Tabelle 2.4 enthalten den unkorrelierten SCF-Beitrag, dessen Einfluss in diesem Molekül signifikant höher ist als der Korrelationsbeitrag. Dabei wird bei CAS(4,4)-Rechnungen ein Korrelationsbeitrag von ungefähr $-0.001 ea_0$ berechnet. Dies entspricht ungefähr 2 % des Korrelationsbeitrags, der bei der konventionellen *frozen-core* CI(4)-Rechnung berechnet wurde. Wenn der CAS-Raum auf acht Elektronen in neun Raumorbitalen, CAS(8,9), erweitert wird, steigt der berechnete Korrelationsbeitrag auf $-0.0967 ea_0$, was ungefähr 40 % mehr als der Beitrag ist, der bei der konventionellen *frozen-core* CI(8)-Rechnung berechnet wird.

Bei der Berechnung der Triplett-Anregungsenergie T_1 fällt vor allem auf, dass die mit CI(2) berechneten Anregungsenergien um ungefähr $100 mE_h$ höher sind, als die mit CI(3) berechneten. Der Unterschied zwischen Anregungsenergien die mit CI(3) berechnet wurden, zu solchen, die mit CI(4) berechnet wurden, fällt mit $5 mE_h$ deutlich geringer aus. Generell sind die Eigenschaften und Energien der Zustände für CI(5), auch CISDTQ5, konvergiert.

Tabelle 2.5: Niedrigste Triplett Anregungsenergie ω_{T_1} des HF-Moleküls in mE_h , Abstand H-F 0.91996 Ångstrom, cc-pVDZ Basis.

Methodik	Bes. ^a	Vir. ^b	CI(2)	CI(3)	CI(4)	CI(5)	CI(6)	CI(7)	CI(8)
CAS ^c (4,4)	4 (6)	4 (24)	×	×	419.3	×	×	×	×
CAS ^c (6,8)	6 (4)	10 (18)	×	×	×	×	382.98	×	×
CAS ^c (8,9)	8 (2)	8 (20)	×	×	×	×	×	×	383.8
RVS ($1 \cdot 10^{-3}$) ^d	8 (2)	18 (10)	448.3	374.9	371.4	370.6	370.4	370.4	370.4
RVS ($5 \cdot 10^{-4}$) ^d	8 (2)	22 (6)	477.5	380.3	377.0	375.8	375.7	375.7	375.7
RVS ($1 \cdot 10^{-4}$) ^d	8 (2)	24 (4)	478.5	379.7	376.3	375.1	375.0	375.0	375.0
RVS ($1 \cdot 10^{-5}$) ^d	8 (2)	26 (2)	480.7	379.2	375.8	374.6	374.5	374.5	374.5
Konv. ^e	8 (2)	28 (0)	483.3	379.2	375.8	374.5	374.4	374.4	374.4
Konv. ^e	10 (0)	28 (0)	484.9	379.3	375.9	374.6	374.5	374.5	374.5

^a Aktive besetzte Spinorbitale; eingefrorene Orbitale in Klammern.

^b Aktive virtuelle Spinorbitale; sekundäre Orbitale in Klammern.

^c Kompletter aktiver Raum: Elektronen in aktiven kanonischen Raumorbitalen des HF.

^d Schwellenwert der MP2-Dichte im Rahmen des RVS-Ansatzes.

^e Konventioneller Ansatz mit kanonischen SCF Orbitalen und dem vollen virtuellen Raum.

Die CASCI-Rechnungen zeigen, dass bereits CAS(6,8)- und CAS(8,9)-Rechnungen Anregungsenergien ergeben, die im Bereich der Genauigkeit liegen, die mit CI(3) erreicht wird. Die Anregungsenergien, die mit CASCI berechnet werden, sind deutlich genauer als die Grundzustandskorrelationsenergien. Jedoch sind sie auch stark abhängig vom verwendeten CAS-Raum. Für die verschiedenen RVS-Schwellenwerte zeigt sich, dass in diesem Beispiel einzelne MO großen Einfluss auf die Eigenschaften ausüben können. Dies ist jedoch vor allem dem Beispielmolekül und der gewählten Basis geschuldet, die wenig Redundanzen aufweist. Auch zeigt sich zum Beispiel für den RVS-Schwellenwert von $1.0 \cdot 10^{-3}$, bei dem fünf virtuelle Raumorbitale eingefroren wurden, dass ein deutlich größerer Teil der Korrelationsenergie berechnet wird, als mit der Verwendung von CAS(8,9). Für größere Anwendungen und für CASSCF ist der RVS-Ansatz besonders interessant, da ohne großen Genauigkeitsverlust die Kosten einer Rechnung deutlich verringert werden können. Dies gilt verstärkt für größere Beispiele und Basissätze, die mehr Redundanzen im Orbitalraum aufweisen.

Kapitel 3

Implementierung einer CASSCF-Methode

In Kapitel 2 wurde die CI-Methode vorgestellt. Eine CI-Wellenfunktion wird dabei als Linearkombination verschieden angeregter Konfigurationen entwickelt. In der Implementierung im KOALA-Programmpaket entsprechen die Konfigurationen verschieden angeregten Slater-Determinanten. Die Energie wird im Rahmen einer CI-Rechnung über die Koeffizienten der einzelnen Determinanten minimiert. Die für die Integrale verwendeten Orbitale stammen dazu normalerweise aus vorangegangenen SCF-Rechnungen mittels Hartree-Fock oder DFT. Sie basieren damit auf genau einer Konfiguration, der Hartree-Fock-Determinante.

Es gibt Fälle, in denen die Beschreibung eines Zustandes mit einer Wellenfunktion, die nur aus einer Determinante besteht, nicht ausreichend ist. Hierzu zählen zum Beispiel kovalente Bindungen, die nicht im Gleichgewicht sind. So können zum Beispiel Systeme mit gestreckten kovalenten Bindungen solch multireferente Zustände aufzeigen.

Molekülorbitale (MO), die aus einer Hartree-Fock- oder DFT-Rechnung erhalten werden, basieren auf der Minimierung bezüglich einer einzigen Determinante. Deshalb sind Methoden wie CI(n)- oder *coupled-cluster*-Methoden [87], die eine Berechnung der dynamischen Korrelation aufbauend auf Hartree-Fock beschreiben, ungeeignet für Fälle, in denen mehrere Konfigurationen wichtig für die Beschreibung der Wellenfunktion sind.

Die *multi-configurational self-consistent-field*-Methoden (MCSCF) bieten hingegen eine Möglichkeit, multireferente Zustände zu beschreiben. Dabei werden die MO-Koeffizienten zusammen mit den CI-Koeffizienten variationell optimiert. Man erhält dann MO-Koeffizienten, mit denen sich das multikonfigurationale Problem lösen lässt. MCSCF Methoden dienen entweder dazu, ein qualitatives Bild der Wellenfunktion zu ermitteln, oder auch als Generator für MO, die in weiterführenden Methoden zur Berechnung der dynamischen Korrelation verwendet werden können, da der durch die Skalierung des CASCI-Schritts möglichst klein

gehaltene aktive Raum keine Berechnung der dynamischen Korrelation möglich macht.

Für eine CI-Wellenfunktion des elektronischen Zustands k , die in einer MCSCF-Rechnung optimiert wird, sind die MO-Koeffizienten $\boldsymbol{\kappa}_k$ damit nicht nur Parameter, sondern auch Variablen nach denen minimiert wird. Sie wird mit dem Orbital-Rotationsoperator $\exp(-\hat{\lambda})$ konstruiert:

$$|\boldsymbol{\lambda}_k, \text{CI}_k\rangle = \exp(-\hat{\lambda}_k) \sum_I C_{Ik} |I\rangle, \quad (3.1)$$

$$\hat{\lambda}_k = \sum_{pq} \lambda_{pq;k} (\hat{X}_{pq} - \hat{X}_{qp}). \quad (3.2)$$

Für die Elemente $\lambda_{pq;k}$ des Vektors $\boldsymbol{\lambda}_k$ gilt für antisymmetrische Matrizen und $p > q$, dass $\lambda_{qp;k} = -\lambda_{pq;k}$. Die Minimierung der Energie erfolgt sowohl über die MO-Koeffizienten als auch die CI-Koeffizienten [88]:

$$E_k = \min_{\boldsymbol{\lambda}_k, \text{CI}_k} \frac{\langle \boldsymbol{\lambda}_k, \text{CI}_k | \hat{H}^{(0)} | \boldsymbol{\lambda}_k, \text{CI}_k \rangle}{\langle \boldsymbol{\lambda}_k, \text{CI}_k | \boldsymbol{\lambda}_k, \text{CI}_k \rangle}. \quad (3.3)$$

Der Orbital-Rotationsoperator transformiert einen Satz Orbitale $\boldsymbol{\kappa}$ über die unitäre Transformationsmatrix \mathbf{U}_k :

$$\mathbf{U}_k = \exp(-\hat{\lambda}_k), \quad (3.4)$$

$$\boldsymbol{\kappa}'_k = \mathbf{U}_k \boldsymbol{\kappa}. \quad (3.5)$$

Über diese Minimierung können CI-Koeffizienten und MO gleichermaßen optimiert werden. Für die konvergierte MCSCF-Wellenfunktion des Zustands k ist der Operator $\hat{\lambda}_k$ gleich null, und die Wellenfunktion wird wie in Gleichung (2.4) konstruiert.

Generell wird bei MCSCF-Methoden zwischen den sogenannten *first-order*-Methoden [32–36] und den *second-order*-Methoden [37–39] unterschieden. Letztere verwenden für die Minimierung der Energie nicht nur den Gradienten nach CI- und MO-Koeffizienten, sondern auch die Hesse-Matrix der zweiten Ableitungen. Im Zuge dieser Arbeit wurde eine sogenannte *first-order* Fock-Operator-Methode implementiert. In dieser werden nur die Gradienten erster Ordnung verwendet, um die Energie zu minimieren.

Die durch die Verwendung der Hesse-Matrix aufwändigen *second-order*-Methoden, die vor allem in den 1980er Jahren entwickelt wurden [89–94], erfordern effiziente Ansätze, um

die Optimierung der MO- und CI-Koeffizienten durchzuführen. Das liegt daran, dass die Hesse-Matrix der zweiten Ableitung über MO-Koeffizienten und CI-Koeffizienten sehr groß und die Auswertung sehr aufwändig ist [37, 95–100]. Die *first-order*-Methoden verwenden dagegen nur die Gradienten der Wellenfunktion. Dies führt zu Algorithmen, die deutlich einfacher zu implementieren sind. Dafür konvergieren diese zwar nur linear und damit deutlich langsamer als quadratisch konvergierende Methoden zweiter Ordnung, sind bezüglich des Rechenzeitaufwandes jedoch kostengünstiger.

In ursprünglichen MCSCF-Rechnungen werden die beteiligten Determinanten per Hand ausgewählt. Im Gegensatz dazu werden in CASSCF-Methoden, wie in der für diese Arbeit implementierten Fock-Operator-Methode, alle Determinanten eines aktiven Raums verwendet. Dadurch erübrigt sich das Problem, die relevanten Determinanten direkt auszuwählen und verschiebt sich dahin, einen geeigneten aktiven Raum zu wählen.

MCSCF-Methoden sind häufig problematisch bezüglich der Konvergenz. Oszillationen der Rotationen der MO und langsame Konvergenz der Gradienten können dazu führen, dass eine Rechnung sehr langsam oder auch überhaupt nicht konvergiert. Daher ist es nötig, genau zu konzipieren, wie eine CASSCF-Rechnung aufgesetzt wird. Eine optimale Kalibrierung einer CASSCF-Rechnung bedeutet trotzdem nicht zwingend, dass diese konvergieren wird. In den folgenden Unterkapiteln wird auf verschiedene Ansätze eingegangen, mit deren Hilfe eine erfolgsversprechende CASSCF-Rechnung durchgeführt werden kann.

3.1 Die Fock-Operator CASSCF-Methode

Die Implementierung im KOALA-Programmpaket ist eine Methode, die zu den sogenannten *first-order*-Methoden zählt. Der implementierte Algorithmus ist dabei angelehnt an den Ansatz von Hinze [101, 102] und die *Super-CI*-Methode von Roos [30, 99].

Im Rahmen einer CASSCF-Rechnung werden die MO nach den Dichtematrizen einer CASCI-Rechnung optimiert. Dabei muss die Wellenfunktion, die die Energie minimiert, die erweiterte Brillouin-Bedingung [30, 103] erfüllen:

$$\langle \text{CI}_k | \hat{H}^{(0)} (\hat{X}_{pq} - \hat{X}_{qp}) | \text{CI}_k \rangle = 0. \quad (3.6)$$

Die Brillouin-Bedingung wird für die Verwendung modifiziert [30]:

$$|\text{CI}_{pq;k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{|d_{pp}^{kk} - d_{qq}^{kk}|}} \hat{X}_{pq} |\text{CI}_k\rangle. \quad (3.7)$$

Dieser von der Einelektronendichtematrix abhängige Vorfaktor führt dazu, dass Orbitale mit geringer Besetzungszahl eher aus dem aktiven in den sekundären beziehungsweise den inaktiven Raum ausrotiert werden und solche, die wichtig für die Beschreibung der Wellenfunktion sind, in den aktiven Raum einrotiert werden. Durch diesen Faktor wird die Konvergenz einer CASSCF-Rechnung deutlich beschleunigt, oder sogar erst ermöglicht [30, 53]. Die Brillouin-Bedingung des Zustandes k wird für die Berechnung in einer Matrix \mathbf{B}^k mit den Elementen

$$B_{pq}^k = \langle \text{CI}_k | \hat{H}^{(0)} | \text{CI}_{pq;k} - \text{CI}_{qp;k} \rangle \quad (3.8)$$

beschrieben. Wenn die Matrix \mathbf{B} diagonal ist, ist die Brillouin-Bedingung erfüllt und die MO konvergieren. Für die Berechnung der Matrix werden zwei intermediäre Matrizen zu Hilfe genommen:

$$F_{pq}^{\text{kern}} = h_{pq} + \sum_i [2(pq|ii)_{\text{DF}} - (pi|qi)_{\text{DF}}], \quad (3.9)$$

$$G_{pq;k}^{\text{akt}} = \sum_{tu} d_{tu}^{kk} [(pq|tu)_{\text{DF}} - \frac{1}{2}(pt|qu)_{\text{DF}}]. \quad (3.10)$$

Dabei wird in der Implementierung im KOALA-Programmpaket eine CASSCF-Rechnung immer mit spinsummierten Orbitalen vorgenommen, auch wenn der CI-Schritt formal offensichtlich funktioniert. Dazu werden aus den spinabhängigen Dichtematrizen aus Abschnitt 2.1.4 über den Spin summierte Dichtematrizen generiert:

$$d_{tu}^{kk} = d_{tu}^{kk,\alpha} + d_{tu}^{kk,\beta}, \quad (3.11)$$

$$\mathcal{D}_{tuvw}^{kk} = \mathcal{D}_{tuvw}^{kk,\alpha\alpha} + \mathcal{D}_{tuvw}^{kk,\beta\beta} + \mathcal{D}_{tuvw}^{kk,\alpha\beta} + \mathcal{D}_{vwtu}^{kk,\alpha\beta}. \quad (3.12)$$

Damit entfällt für sämtliche Operatoren, Matrizen und Integrale der Spinindex.

Im Rahmen der Implementierung sind nur CAS-Wellenfunktionen von Bedeutung. Dies bedeutet, dass nur inaktiv-sekundäre, aktiv-sekundäre und inaktiv-aktive Anregungen für die Berechnung der Brillouin-Matrix verwendet werden müssen [53]. Für die Herleitung der relevanten Beiträge zur Brillouin-Matrix \mathbf{B} werden außerdem verschiedene Eigenschaften der Dichtematrizen zu Hilfe genommen [53]:

$$d_{ii}^{kk} = 2, \quad 0 < d_{tu}^{kk} < 2, \quad d_{aa}^{kk} = 0, \quad (3.13)$$

$$\mathcal{D}_{ijj}^{kk} = 2, \quad \mathcal{D}_{ijji}^{kk} = -1, \quad \mathcal{D}_{iii}^{kk} = 1, \quad \mathcal{D}_{itu}^{kk} = d_{tu}^{kk}, \quad \mathcal{D}_{itui}^{kk} = -\frac{1}{2}d_{tu}^{kk}. \quad (3.14)$$

Alle anderen Elemente der Dichtematrizen, die inaktive Kern-MO-Indizes enthalten, sind dabei gleich null, ebenso wie solche, die mindestens einen Index aus dem sekundären MO-Raum besitzen [53].

Es gibt sechs Blöcke von Anregungen, die berechnet werden müssen. Die Außerdiagonalblöcke der inaktiv-sekundären Anregungen ($i \rightarrow a$), die der aktiv-sekundären ($t \rightarrow a$) und die der inaktiv-aktiven ($i \rightarrow t$) werden in der Untermatrix \mathcal{B} zusammengefasst, die hier als Gradientenmatrix bezeichnet wird:

$$\mathcal{B}_{ai}^k = \frac{2}{\sqrt{2}} (F_{ai}^{\text{kern}} + G_{ai;k}^{\text{akt}}), \quad (3.15)$$

$$\mathcal{B}_{at}^k = \frac{1}{\sqrt{d_{tt}^{kk}}} \left(\sum_u F_{au}^{\text{kern}} + 2 \sum_{uvw} \mathcal{D}_{tuvw}^{kk} (au|vw)_{\text{DF}} \right), \quad (3.16)$$

$$\mathcal{B}_{ti}^k = \frac{1}{\sqrt{2 - d_{tt}^{kk}}} \left(2F_{ti}^{\text{kern}} + 2G_{ti;k}^{\text{akt}} - \sum_u d_{tu}^{kk} F_{ui}^{\text{kern}} - 2 \sum_{uvw} \mathcal{D}_{tuvw}^{kk} (iu|vw)_{\text{DF}} \right). \quad (3.17)$$

Die Elemente B_{ij}^k , B_{tu}^k und B_{ab}^k der drei Diagonalblöcke werden bis auf die Diagonalelemente auf null gesetzt. Diese Näherung ist nur für vollständige CAS-Wellenfunktionen gültig. Es verbleiben die Diagonalelemente, die in der Untermatrix $\tilde{\mathcal{B}}^k$ zusammengefasst werden:

$$\tilde{B}_{ii}^k = \frac{2}{\sqrt{2}} (F_{ii}^{\text{kern}} + G_{ii;k}^{\text{akt}}) - \Delta_{\text{shift}}, \quad (3.18)$$

$$\tilde{B}_{tt}^k = \frac{2}{\sqrt{2}} (F_{tt}^{\text{kern}} + G_{tt;k}^{\text{akt}}), \quad (3.19)$$

$$\tilde{B}_{aa}^k = \frac{2}{\sqrt{2}} (F_{aa}^{\text{kern}} + G_{aa;k}^{\text{akt}}) + \Delta_{\text{shift}}. \quad (3.20)$$

Mit dem Verschieben der Diagonalelemente des inaktiv-inaktiven und sekundär-sekundären Raum über die Konstante Δ_{shift} werden die verschiedenen Orbital-Unterräume energetisch voneinander abgetrennt. Dadurch werden Oszillationen bezüglich der Orbitalrotationen verhindert und die Konvergenz der CASSCF-Rechnung deutlich verbessert oder oft erst möglich.

Aus den Teilmatrizen $\tilde{\mathcal{B}}^k$ und \mathcal{B}^k wird die Brillouin-Matrix $\mathbf{B}^k = \tilde{\mathcal{B}}^k + \mathcal{B}^k$ konstruiert.

Bei der Diagonalisierung der Brillouin-Matrix

$$\mathbf{B}^k \mathbf{c}_k' = \varepsilon \mathbf{c}_k' \quad (3.21)$$

werden Transformationskoeffizienten \mathbf{c}_k' erlangt, mit denen die MO-Koeffizienten $\boldsymbol{\kappa}$ aktualisiert werden:

$$\boldsymbol{\kappa}_k' = \boldsymbol{\kappa} \mathbf{c}_k'. \quad (3.22)$$

Die neuen MO-Koeffizienten werden dann dazu verwendet, neue Ein- und Zweielektronenintegrale zu berechnen:

$$h'_{pq;k} = \sum_{\mu\nu} \kappa_{p\mu}'^T h_{\mu\nu} \kappa'_{\nu q;k}, \quad (3.23)$$

$$T_{pq;k}^{P'} = \sum_{\mu\nu} T_{\mu\nu;k}^P \kappa_{p\mu}'^T \kappa'_{\nu q;k}, \quad (3.24)$$

$$(pq|rs)'_{\text{DF};k} = \sum_P T_{pq;k}^{P'} T_{rs;k}^P. \quad (3.25)$$

Mit den zu den neuen MO-Koeffizienten transformierten Integralen werden dann über eine CI-Rechnung neue Dichten \mathbf{d}^{kk} und \mathcal{D}^{kk} berechnet. Dieser Vorgang wird wiederholt bis die CI-Energien und die Norm der Gradientenmatrix \mathcal{B}^k die eingestellten Konvergenzkriterien erfüllen. Im Rahmen dieser Methode konvergiert das CASSCF-Verfahren linear bezüglich des Logarithmus des Gradienten \mathcal{B}^k .

Der schematische Ablauf einer solchen CASSCF-Rechnung kann in Abbildung 3.1 nachvollzogen werden. Auf die im Schema gezeigten Mikroiterationen wird im folgenden Unterkapitel eingegangen.

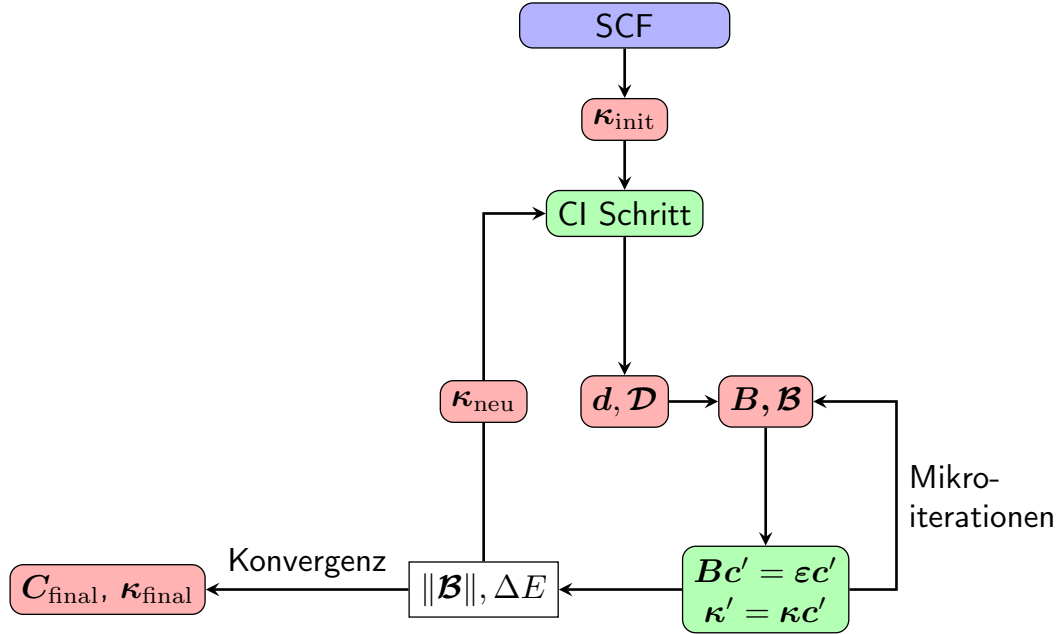


Abbildung 3.1: Schematischer Ablauf einer CASSCF-Rechnung für einen Zustand k .

3.1.1 Makro- und Mikroiterationen

Um nicht nach jeder MO-Aktualisierung eine eventuell zeitaufwändige CI-Rechnung durchführen zu müssen, kann die Rechnung mit sogenannten Mikroiterationen deutlich beschleunigt werden. Dabei werden mit den neu generierten MO, jedoch mit den Dichten aus der letzten CI-Rechnung, neue Hilfsmatrizen,

$$F_{pq;k}^{\text{kern}'} = h'_{pq;k} + \sum_i [2(pq|ii)'_{\text{DF};k} - (pi|qi)'_{\text{DF};k}], \quad (3.26)$$

$$G_{pq;k}^{\text{akt}'} = \sum_{tu} d_{tu}^{kk} [(pq|tu)'_{\text{DF};k} - \frac{1}{2}(pt|qu)'_{\text{DF};k}], \quad (3.27)$$

erzeugt, mit denen dann eine neue Brillouin-Matrix \mathbf{B}^k aufgestellt wird. Dies führt zu einer Extrapolation der MO-Koeffizienten bezüglich einer CI-Dichte und es werden innerhalb der Mikroiterationen die MO für einen festen Satz CI-Lösungsvektoren optimiert. In der nächsten Makroiteration werden die CI-Vektoren für den neu berechneten Satz MO optimiert. Das aufeinanderfolgende Optimieren der CI-Wellenfunktion und die Extrapolation der MO-Koeffizienten führt zu einem Zwei-Schritt-System.

In den Abbildungen 3.2 und 3.3 kann der Unterschied zwischen zwei CASSCF-Rechnungen analysiert werden. In der Abbildung 3.2 ist der Unterschied der Zustandsenergie des Grundzustandes S_0 zur konvergierten Lösung in logarithmischer Auftragung zu sehen. In beiden

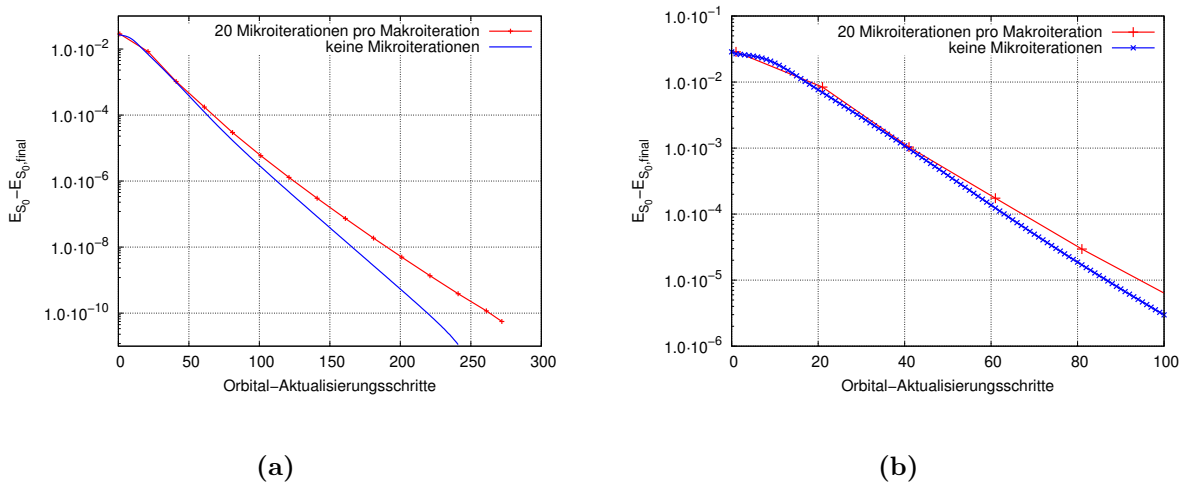


Abbildung 3.2: Logarithmische Auftragung der Differenz der Grundzustandsenergie E_{S_0} je CASSCF-Makroiteration zur konvergierten Energie $E_{S_0, \text{final}}$ pro Orbital-Aktualisierungsschritt eines LiH-Moleküls. Berechnet mit def2-TZVPP [104] Basis, in (a). Rechnung mit Mikroiterationen in rot, ohne Mikroiterationen in blau. Ausschnitt der ersten 100 Orbital-Aktualisierungsschritte mit 5 CI-Rechnungen (rote Kurve) und 100 CI-Rechnungen (blaue Kurve) in (b).

Rechnungen wird die selbe Brillouin-Bedingung verwendet, um die MO zu optimieren. Die roten Kurven gehören zu einer Rechnung, bei der zwischen jeder neuen Berechnung der CI-Dichte zwanzig Mikroiterationen durchlaufen werden. Bei der Berechnung der blauen Linien wird jeweils nur eine MO-Aktualisierung zwischen zwei Optimierungen der CI-Koeffizienten durchgeführt.

In Abbildung 3.3 sind jeweils die Normen der Gradientenmatrizen \mathcal{B} logarithmisch aufgetragen. In beiden Graphen ist die lineare Konvergenz zu erkennen. In Abbildung 3.3 ist zu sehen, dass, bezogen auf die MO-Aktualisierungen, beide Methoden das gleiche Konvergenzverhalten aufzeigen. Ursache der äquidistanten Stufen in der roten Kurve ist die Optimierung der MO auf eine für jeweils zwanzig Schritte konstant gehaltene Elektronendichte. Wenn nun eine neue Dichte generiert wird, sind die MO nicht zu diesen optimiert, weshalb die Norm der Gradientenmatrix \mathcal{B} erwartungsgemäß ansteigt. Dies führt zu einem etwas langsameren Konvergenzverhalten bei Verwendung von Mikroiterationen, wie in Abbildungen 3.2 und 3.3 zu erkennen ist.

Die Berechnung ohne Mikroiterationen erfordert über 240 CI-Rechnungen, um zu einem Gradienten von $1.0 \cdot 10^{-5}$ zu konvergieren, siehe Abbildung 3.3. Wenn jeweils maximal 20 Mikroiterationen pro Makroiteration verwendet werden, ist die CASSCF-Rechnung jedoch mit nur 15 Optimierungen der CI-Koeffizienten zur selben Konvergenz gelangt. Dies führt trotz der etwas langsameren Konvergenz zu einer deutlichen Verringerung des Rechenzeit-

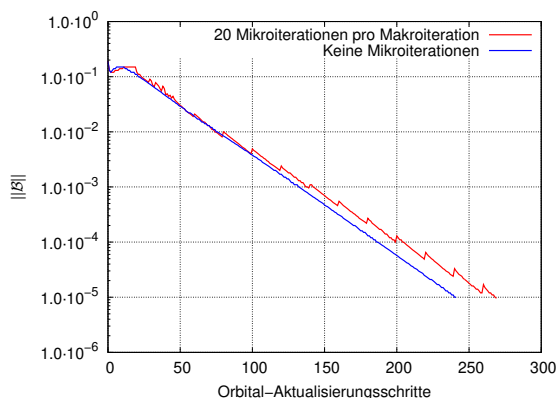


Abbildung 3.3: Logarithmische Auftragung der Norm der Gradientenmatrix \mathbf{B} pro Mikroiteration zu CASSCF-Rechnungen am LiH-Molekül. Rechnung mit 20 Mikroiterationen pro Makroiteration in rot, ohne Mikroiterationen in blau.

aufwandes. Im Laufe der Entwicklung hat sich gezeigt, dass 20 Mikroiterationen pro Makroiterationen ein guter Standardwert sind. So werden die MO-Koeffizienten nicht zu stark zu einer festen CI-Dichte konvergiert, was zu langsamer Konvergenz oder Oszillationen führen kann.

3.1.2 Zustandsspezifische gegen zustandsgemittelte Dichtematri-zen

In einer CI-Rechnung werden für jeden elektronischen Zustand k Dichtematrizen berechnet. Für die im MO-Aktualisierungsschritt verwendeten Dichtematrizen kann zwischen zwei verschiedenen Ansätzen gewählt werden. Die Formulierung der Brillouin-Matrix wurde bis jetzt immer mit dem Zustandsindex k formuliert. Dadurch wird für jeden elektronischen Zustand ein eigener Satz MO-Koeffizienten erhalten. Diese Art der Berechnung wird *state-specific-CASSCF* (SS-CASSCF) genannt [105]. Diese Optimierung ist vor allem sinnvoll, wenn einzelne Zustandsenergien oder Eigenschaften wie Dipolmomente von einzelnen Zuständen das Ziel einer Rechnung sind. Dabei muss für jeden Zustand ein eigens für diesen Zustand optimierter Satz MO- und CI-Koeffizienten berechnet, beziehungsweise eine eigene CASSCF-Rechnung durchgeführt werden. Beim zustandsgemittelten *state-averaged-CASSCF*, oder SA-CASSCF, werden die Zustandsdichtematrizen nach Gewichten w_k gewichtet [106]. Dabei werden die für die Berechnung von \mathbf{B}^{SA} verwendeten Gesamtdichtematrizen dann als Linearkombination der Zustandsdichten berechnet:

$$\mathbf{d}^{\text{SA}} = \sum_{i=1}^k w_i \mathbf{d}^{ii}, \quad (3.28)$$

$$\mathcal{D}^{\text{SA}} = \sum_{i=1}^k w_i \mathcal{D}^{ii}. \quad (3.29)$$

Oft werden dabei alle berechneten Zustände gleich gewichtet, damit ein ausgeglichenes Ergebnis erhalten wird. Die Verwendung der gemittelten Dichten führt dazu, dass nur ein Satz neuer MO κ^{SA} erhalten wird. SA-CASSCF ist vor allem geeignet, wenn Unterschiede zwischen Zuständen, zum Beispiel Anregungsenergien, berechnet werden sollen.

In Abbildung 3.4 sind die zwei Zustandsenergien S_0 und T_1 eines HF-Moleküls, berechnet nach verschiedenen CAS-Methoden, dargestellt. Die Zustandsenergien bei 'CASCI(8,9)' sind ohne Optimierung der MO mit den reinen Hartree-Fock Startorbitalen in einer reinen CASCI-Rechnung berechnet. Die Zustandsenergien bei 'SS[S_0]-CASSCF(8,9)' sind die Zustände, die nach der Optimierung der MO ausschließlich nach dem Grundzustand S_0 erhalten werden.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Grundzustandsenergie der SS[S_0]-CASSCF-Rechnung gegenüber der mit CASCI berechneten Energie negativer ist. Das heißt, da sowohl CASSCF als auch CI streng variationell sind, dass der Grundzustand gegenüber der CASCI-Rechnung optimiert wurde. Das bedeutet, dass die MO, die auf den Grundzustand optimiert wurden, zu einer CI-Wellenfunktion des Grundzustandes führen, die diesen besser beschreiben, als solche, die nur mittels Hartree-Fock optimiert wurden.

Die Energie des ersten angeregten Zustands T_1 liegt jedoch deutlich höher. Dies liegt daran, dass eine Wellenfunktion des angeregten Zustandes T_1 , die nach auf den Grundzustand optimierten MO-Koeffizienten erhalten wird, diesen Zustand weitaus schlechter beschreibt als die aus der CASCI-Rechnung resultierende. Bei einer Orbitaloptimierung nach dem ersten angeregten Zustand T_1 , dargestellt in der Spalte 'SS[T_1]-CASSCF(8,9)', wurden die MO nach dem Zustand T_1 optimiert. Es ist gut zu erkennen, dass dieser Zustand gegenüber der reinen CASCI-Rechnung deutlich optimiert ist. Der Grundzustand liegt etwas tiefer als in der CASCI-Rechnung, er wird durch die optimierten MO besser beschrieben.

Aus zwei SS-CASSCF-Rechnungen kann mittels der Differenz aus der Energie des Zustandes T_1 , berechnet mit SS[T_1]-CASSCF, und der Energie des Zustandes S_0 , berechnet mit SS[S_0]-CASSCF, die Anregungsenergie erhalten werden. Jedoch muss auf diese Weise für jede Anregungsenergie, die berechnet werden soll, eine CASSCF-Rechnung zusätzlich zu der SS[S_0]-CASSCF-Rechnung durchgeführt werden. Außerdem konvergieren SS-CASSCF-Rechnungen vor allem von angeregten Zuständen häufig langsamer als SA-CASSCF-Rech-

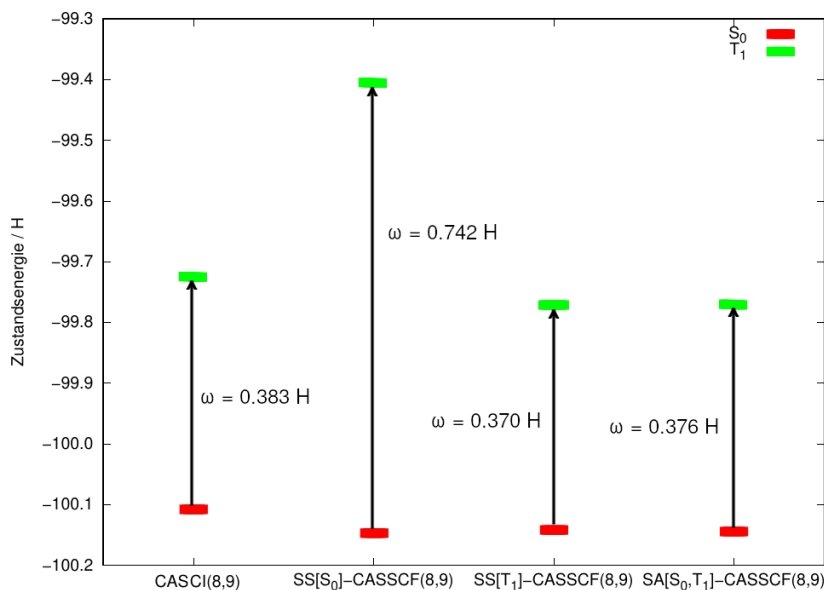


Abbildung 3.4: Die Energien der Zustände S₀ und T₁ eines HF-Moleküls, berechnet mit cc-pVDZ Basis, Abstand H-F 0.91996 Å. Schwellenwert der MP2-Dichte für RVS von $1.0 \cdot 10^{-5}$.

nungen.

In der letzten Spalte in Abbildung 3.4 ist die Anregungsenergie mittels einer SA[S₀,T₁]-CASSCF(8,9) berechnet. Die gemittelten Dichtematrizen für SA-CASSCF werden aus den Zustandsdichtematrizen der Zustände, die in den eckigen Klammern aufgelistet sind, erstellt. Wenn keine Gewichtungen extra angegeben sind, werden alle Zustände gleich gewichtet. Mit $376 mE_h$ ist die aus der SA-CASSCF-Rechnung erhaltene Anregungsenergie gleich der über die Differenz der Zustände der zwei SS-CASSCF-Rechnungen berechneten. Beide liegen sehr nahe an der mit FCI errechneten, siehe Tabelle 2.5.

3.2 Der Einfluss des sekundären Orbitalraumes auf Eigenschaften elektronisch angeregter Zustände

In Abschnitt 2.2 wurde unter anderem der Einfluss des Orbitalraumes auf CI(n)-Rechnungen analysiert. In einer CASCI-Rechnung ist der Großteil des virtuellen Orbitalraumes sekundär und es werden keine angeregten Determinanten mit Orbitalen aus diesem Raum generiert. Die sekundären MO gehen daher nur über die Generierung der Ein- und Zweielektronenintegrale in die Form der Wellenfunktion ein. Da im Rahmen einer CASSCF-Rechnung MO

Tabelle 3.1: Anregungsenergie ω_{T_1} in mE_h und Grundzustandsdipolmoment μ_0 in ea_0 eines HF Moleküls. Alle Berechnungen wurden mit CASSCF in einem CAS(4,4) Raum bei einem H-F Abstand von 0.91996 Å und einer cc-pVDZ Basis durchgeführt. CASCI(4,4) Werte zum Vergleich: $\omega_{T_1} = 419.3 mE_h$, $\mu_0 = 0.7682 ea_0$. FCI (CI(10)) Referenzwerte sind in Tabelle 3.2 gegeben.

RVS	Elektr. ^a	Akt. ^b	SS-CASSCF				SA[S ₀ ,T ₁]-CASSCF	
			μ_0 / ea_0^c	$E_{S_0}^c$	$E_{T_1}^d$	ω_{T_1}	μ_0 / ea_0	ω_{T_1}
$1 \cdot 10^{-3}$	4 (6)	8 (14)	0.7227	-100.0711	-99.6971	374.0	0.6873	351.6
$5 \cdot 10^{-4}$	4 (6)	8 (19)	0.7221	-100.0711	-99.6973	373.8	0.6907	351.5
$1 \cdot 10^{-4}$	4 (6)	8 (20)	0.7190	-100.0713	-99.6976	373.7	0.6942	351.2
$1 \cdot 10^{-5}$	4 (6)	8 (22)	0.7195	-100.0715	-99.6984	373.1	0.6945	351.0
konv.	4 (6)	8 (24)	0.7198	-100.0715	-99.6986	372.9	0.6969	350.1

^a Anzahl der aktiven Elektronen; inaktive Elektronen in Klammern.

^b Anzahl der aktiven Spinorbitale; sekundäre in Klammern.

^c Zustandsspezifische SS[S₀]-CASSCF-Rechnung

^d Zustandsspezifische SS[T₁]-CASSCF-Rechnung

auch aus dem sekundären und inaktiven Raum einrotiert, und MO aus dem aktiven in den sekundären und inaktiven Raum ausrotiert werden, ist die Wahl des sekundären Raums hierfür von großer Bedeutung.

In Tabelle 3.1 sind Anregungsenergien ω_{T_1} in mE_h und Grundzustandsdipolmomente μ_0 in ea_0 aus Rechnungen an einem HF-Molekül mit einem aktiven Raum von vier Elektronen in vier Raumorbitalen aufgelistet. Es werden Ergebnisse verschiedener Rechnungen verglichen, bei denen der Schwellenwert der MP2-Dichte für den RVS-Ansatz verändert wurde. Zudem werden Ergebnisse aus SS-CASSCF-Rechnungen mit Ergebnissen aus SA-CASSCF-Rechnungen verglichen.

Die Anregungsenergien ω_{T_1} , berechnet mit SA[S₀,T₁]-CASSCF(4,4) als auch mit SS[S₀]-CASSCF(4,4) sind nahe an den Referenzwerten, die mit CI(10) (Tabelle 3.2) erhalten werden.

Für Anregungsenergien liefern Rechnungen, bei denen die MO jeweils mit SS-CASSCF(4,4) auf einzelne Zustände optimiert werden, bessere Werte gegenüber den CI(10) Werten als solche, die mit gemittelten Dichtematrizen über SA-CASSCF(4,4) berechnet werden. Dies liegt nur scheinbar daran, dass für die Berechnung der Anregungsenergien in SS-CASSCF die MO jeweils auf die zwei Zustände in eigenen Rechnungen optimiert wurden. Bei Testrechnungen mit SS-CASSCF(8,9), die nur für einen RVS-Schwellenwert von $1.0 \cdot 10^{-3}$ überhaupt zur Konvergenz gebracht werden konnten, werden jedoch andere Beobachtungen gemacht. Für diesen aktiven Raum erhält man eine Anregungsenergie ω_{T_1} für SS-CASSCF(8,9) von 382.6 mE_h . Diese Energie hat im Vergleich zur Anregungsenergie aus der SA-CASSCF(8,9)-Rechnung von 376.0 mE_h , der mit demselben Schwellenwert für die MP2-Dichte berechnet wurde, eine deutlich größere Abweichung vom korrespondierenden CI(10) Ergebnis von 370.6 mE_h . Somit kann die nur scheinbar gute Übereinstimmung der Anregungsenergie, die

Tabelle 3.2: Anregungsenergie ω_{T_1} in mE_h und Grundzustandsdipolmoment μ_0 in ea_0 eines HF Moleküls. Alle Berechnungen wurden mit SA[S₀,T₁]-CASSCF beziehungsweise mit FCI (CI(10)) bei einem H-F Abstand von 0.91996 Å und einer cc-pVDZ Basis durchgeführt.

RVS	SA[S ₀ ,T ₁]-CASSCF(8,9)				CI(10)			
	Elektr. ^b	Akt. ^c	μ_0 / ea_0	ω_{T_1}	Elektr. ^b	Akt. ^c	μ_0 / ea_0	ω_{T_1}
$1 \cdot 10^{-3}$	8 (2)	18 (8)	0.7768	376.0	10 (0)	28 (0)	0.7256	370.6
$5 \cdot 10^{-4}$	8 (2)	18 (12)	0.7770	376.0	10 (0)	32 (0)	0.7255	375.7
$1 \cdot 10^{-4}$	8 (2)	18 (14)	0.7779	375.9	10 (0)	34 (0)	0.7197	375.1
$1 \cdot 10^{-5}$	8 (2)	18 (16)	0.7768	375.6	10 (0)	36 (0)	0.7205	374.5
konv.	8 (2)	18 (18)	0.7779	375.5	10 (0)	38 (0)	0.7205	374.5

^b Anzahl der aktiven Elektronen; inaktive Elektronen in Klammern.

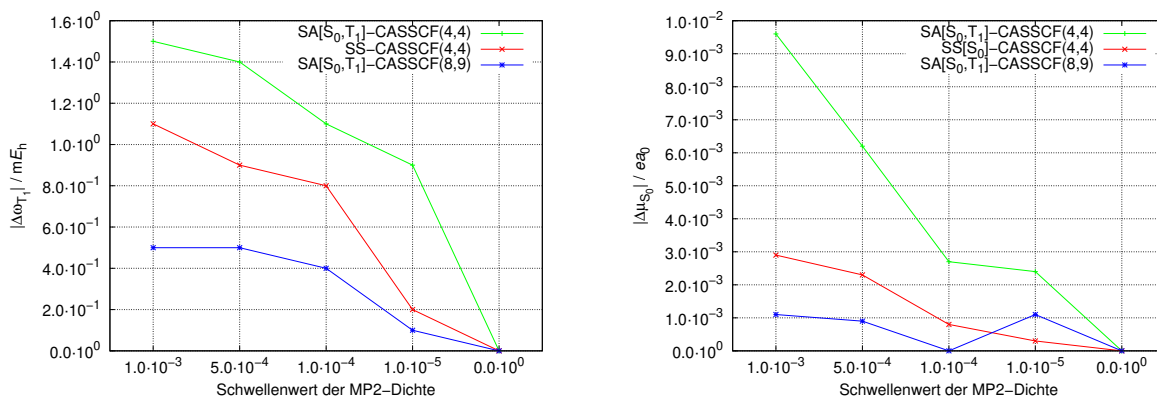
^c Anzahl der aktiven Spinorbitale; sekundäre in Klammern.

mit SS-CASSCF(4,4) berechnet wurde, nicht systematisch bewiesen werden. Es liegt nahe, dass hier Fehlerkompensation und eine eher zufällig günstige Konstellation aus aktivem und sekundärem Raum dazu führt, dass für SS-CASSCF(4,4) eine Anregungsenergie nahe der CI(10)-Anregungsenergie erhalten wird.

Tabelle 3.2 stellt entsprechend die Rechnungen für acht Elektronen in neun Raumorbitalen, berechnet mit SA-CASSCF(8,9) mit verschiedenen Schwellenwerten für die MP2-Dichte für den RVS-Ansatz dar. Als Referenzwerte werden Ergebnisse aus CI(10)-Rechnungen, mit 'FCI' bezeichnet, aufgelistet. Die Anregungsenergien, die mit SA[S₀,T₁]-CASSCF berechnet wurden, weichen bezüglich der Größe des sekundären Raumes sowohl bei den CAS(4,4) als auch bei den CAS(8,9) Rechnungen wenig voneinander ab. Dies liegt vordergründig an zwei Dingen. Zum einen ist der aktive Raum im Vergleich zum sekundären Raum relativ groß. Daher wird ein großer Teil der Korrelationsenergie beschrieben. Zum anderen kann durch das Verhältnis zwischen aktivem und sekundären Raum ein großer Teil der für den Zustand wichtigen MO in den aktiven Raum einrotiert werden.

Für die Berechnung der Grundzustandsdipolmomente μ_0 sind SS[S₀]-CASSCF-Rechnungen, bei denen die MO auf den Grundzustand optimiert wurde, geeigneter als SA-CASSCF-Rechnungen. Dies kann sowohl in Tabelle 3.1 als auch in Tabelle 3.2 nachvollzogen werden. Auch hier zeigt sich, dass der Einfluss des sekundären Raums durch die Optimierung der MO gering ausfällt. Für die kleinsten sekundären Räume ist der Fehler durch den RVS-Ansatz in der gleichen Größenordnung wie der Unterschied zum FCI-Ergebnis. Für größere Räume ist der RVS-Fehler nur noch sehr gering.

Die Graphen in Abbildung 3.5 stellen die Differenzen von Anregungsenergien ω_{T_1} und Grundzustandsdipolmomenten μ_0 im Bezug auf den Schwellenwert der MP2-Dichte gegenüber einer konventionellen Rechnung dar. Die Differenzen sind dabei jeweils zu den Werten berechnet, die ohne RVS-Ansatz, das heißt konventionell, erhalten werden.


 (a) Differenzen von ω_{T_1} in mE_h .

 (b) Differenzen von μ_0 in ea_0 .

Abbildung 3.5: Differenzen der Anregungsenergien ω_{T_1} in (a) und Grundzustandsdipolmomenten μ_0 in (b) eines HF-Moleküls, berechnet mit verschiedenen Schwellenwerten für die MP2-Dichten, zu konventionellen Rechnungen ohne den RVS-Ansatz. Die mit 'SS-CASSCF(4,4)' bezeichnete Kurve entspricht für (a) den Anregungsenergien berechnet aus den Differenzen der SS[S₀]- und der SS[T₁]-CASSCF-Rechnung.

Generell zeigt sich, dass sich die Größe des sekundären Raums, wenn dieser mittels RVS künstlich verkleinert wird, weniger stark als andere Faktoren, wie z. B. die Größe des aktiven Raums, auf die mit CASSCF berechneten Eigenschaften auswirkt. Dies ist zu erwarten, da durch den RVS-Ansatz schon vor der CASSCF-Rechnung MO aussortiert werden, die nach der MP2-Dichte wenig relevant sind. Der Fehler des aktiven Raums ist deutlich größer als der, der durch den RVS-Ansatz in die Ergebnisse eingeht. Durch diese Testrechnungen zeigt sich, dass der RVS-Ansatz für CASSCF Rechnungen signifikante Vorteile hinsichtlich des Rechenaufwands bringen kann, ohne zu große Verluste in der Genauigkeit zur Folge zu haben. Der Vorteil liegt darin, dass die Berechnung der Integrale für die MO-Aktualisierungsschritte nicht nur mit der Anzahl der MO des aktiven Raums, sondern der des gesamten Raums inklusive des sekundären skaliert.

3.3 Die Kalibrierung einer CASSCF-Rechnung

Durch die vorangegangenen Untersuchungen ergibt sich eine Standard-Kalibrierung für eine möglichst erfolversprechende CASSCF-Rechnung.

Die Wahl eines geeigneten aktiven Raums ist essentiell, um einen Zustand qualitativ korrekt beschreiben zu können. Wenn MO auch auf angeregte Zustände optimiert werden sollen, kann es hilfreich sein, die relevanten MO der Anregung in einer DFT-Rechnung zu betrachten und diese dann in den aktiven Raum zu nehmen. Generell ist es wichtig, vor

allem den Valenzraum adäquat zu verwenden. Für einen Zustand nicht relevante MO sind in den aktiven Raum zu nehmen, kann zu starken Oszillationen führen und eine Konvergenz verschlechtern oder sogar verhindern.

Die Verwendung der Verschiebung der Diagonalelemente über den Δ_{shift} ist essentiell, um eine Konvergenz zu erhalten. Auch die Renormalisierung über die Einelektronendichtematrix ist wesentlich. Diese beiden Instrumente sind dafür verantwortlich, dass für das System wichtige Orbitale in den aktiven Raum einrotiert werden. Etwaige Oszillationen zwischen den Unterräumen werden über diese Ansätze vermieden, jedoch wird dadurch ein größeres Gewicht darauf gelegt, den richtigen aktiven Raum zu wählen.

Mit Hilfe der Mikroiterationen ist es möglich, die Berechnungszeit signifikant zu kürzen, da nicht nach jedem MO-Aktualisierungsschritt eine CI-Rechnung durchgeführt werden muss. Diese drei Werkzeuge sollten nur in besonderen Fällen ausgeschaltet oder verändert werden.

Die Mittelung der Zustandsdichten mittels SA-CASSCF ist in den meisten Situationen angebracht. Wenn spezifische Zustandsgrößen ermittelt werden müssen, kann die Verwendung von SS-CASSCF Sinn ergeben, jedoch ist die Konvergenz mittels SA-CASSCF oft deutlich besser.

Der RVS-Ansatz zeigt für CASSCF viel Potential. Dadurch, dass über die MP2-Dichte ein Satz virtueller MO erzeugt wird, der für die Beschreibung des Systems relevant ist, lässt sich der Rechenzeitaufwand für die Berechnung der Integrale deutlich verringern, ohne die Genauigkeit der Rechnung zu stark negativ zu beeinflussen.

Zusätzlich sind für die Mikroiterationen Dämpfungen für die Brillouin-Matrix und Pulays DIIS-Verfahren implementiert [107, 108], um etwaige Oszillationen besser abfangen zu können.

Die Verwendung der CASSCF-Methode im KOALA-Programmpaket ist in Anhang E beschrieben.

Kapitel 4

Untersuchung von intermolekularen Einflüssen auf Eigenschaften elektronischer Zustände

In Kapitel 2 und 3 wurden die im KOALA-Programmpaket implementierten CI- und CASSCF-Methoden vorgestellt. Ziel ist die Anwendung dieser Methoden beispielsweise bei der Untersuchung von Umgebungseffekten auf die statische und dynamische Korrelation elektronischer Zustände. In den folgenden Unterkapiteln werden diese Einflüsse an verschiedenen Beispielsystemen untersucht. Dazu wird nach der Betrachtung gekoppelter Anregungsenergien auf die Verwendung des FDE-Ansatzes in Verbindung mit den implementierten CI-Methoden eingegangen.

4.1 Abstandsabhängigkeit von gekoppelten Anregungsenergien

Anregungsenergien von Molekülen können durch Umgebungseffekte stark beeinflusst werden. So können beispielsweise Kopplungen von Anregungsenergien durch Wechselwirkungen zweier Helium-Atome beobachtet werden. In Abbildung 4.1 sind die berechneten Energien der fünf untersten elektronischen Zustände eines Helium-Dimers bei verschiedenen Abständen der zwei Helium-Atome aufgetragen. Die Rechnungen wurden mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz durchgeführt [85, 109]. Dabei sind die mit CI(4) beschriebenen Kurven jeweils Zustandsenergien. CI(4) entspricht im Helium-Dimer FCI.

Bei großen Abständen ist zu sehen, dass die Zustandsenergiepaare von jeweils T_1 und T_2 und S_1 und S_2 einfach entartet sind. Das liegt daran, dass alle Anregungen in diesem

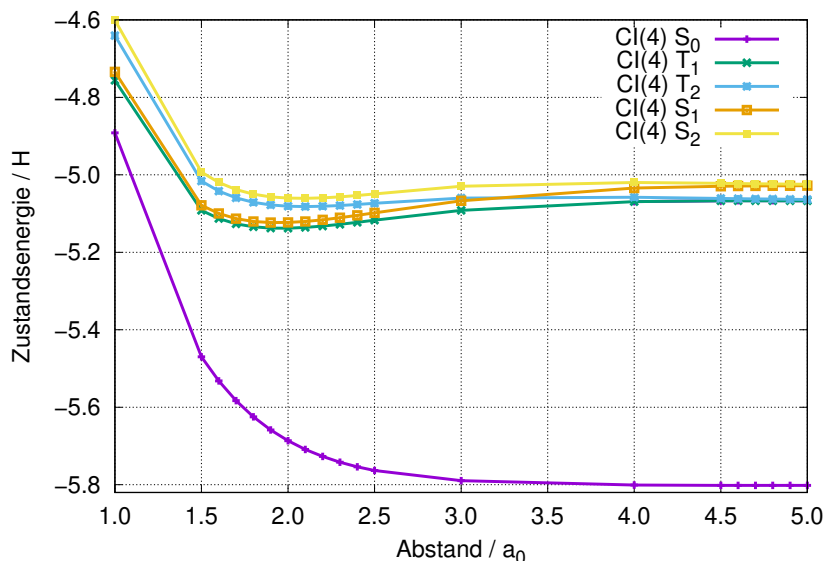


Abbildung 4.1: Zustandsenergien des Helium-Dimer, in Abhängigkeit des He-He Abstand. Berechnet mit CI(4) und aug-cc-pVTZ Basis.

Testsystem lokale Anregungen sind. Wenn sich die Moleküle aufgrund des Abstandes gegenseitig nicht mehr merklich beeinflussen, sind die hier berechneten Anregungsenergien gleich den Anregungsenergien S_1 und T_1 eines isolierten Helium-Atoms. Es ist deutlich zu sehen, dass die Entartung ihrer lokalen Anregungsenergien bei kleineren Atomabständen aufgehoben werden. Die Gegenwart des jeweils anderen Helium-Atoms stört die Wellenfunktion des Atoms und die Zustandsenergien verändern sich. Man spricht auch von gekoppelten Anregungen. Die Nachbarschaft eines anderen Atoms beeinflusst somit jeweils die (elektronisch angeregten) Zustände. Diese intermolekularen Wechselwirkungen beeinflussen nicht nur die Zustandsenergien, sondern auch alle anderen Eigenschaften eines Systems.

Die Berechnung von exzitonischen Kopplungen kann in Dimersystemen auch bei einem Monomer im Bereich von 50 Atomen noch in supermolekularen Ansätzen mit akkuraten Methoden wie CC2 gerechnet werden. Diese exzitonischen Kopplungen [110, 111] unterschiedlicher Molekülklassen [6, 112–115] wurden in den letzten Jahren mit verschiedensten Methoden studiert [114, 116–121]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Berechnungen von exzitonischen Kopplungen in Dimersystemen kleiner Aromaten an einer Reihe von Molekülen durchgeführt. Die Tabellen dazu sind in Anhang F enthalten. Die Berechnungen sind Teil einer Studie zur Untersuchung der Abhängigkeit von diesen Kopplungen von der Geometrie zwischen Monomereinheiten eines Dimersystems. Darin werden verschiedene Dimersysteme

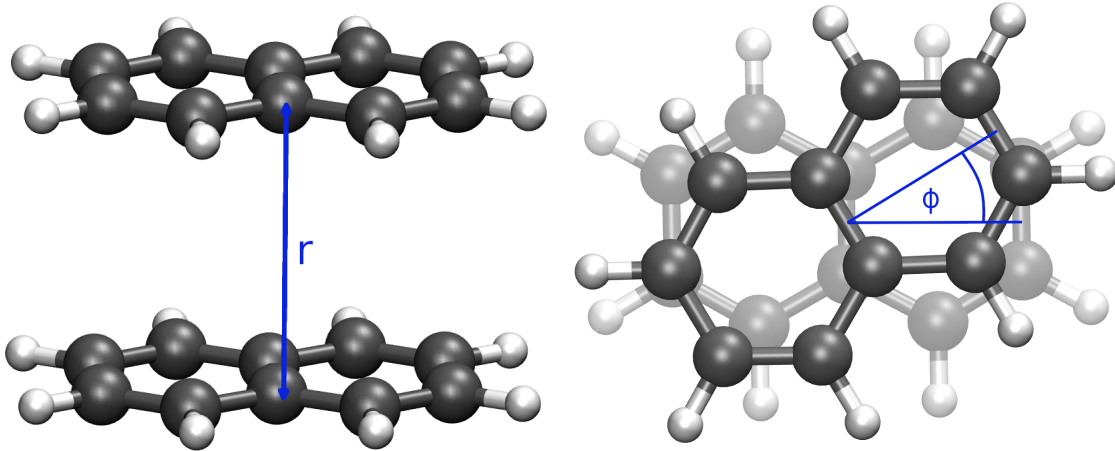


Abbildung 4.2: Definition des Abstandes r und des Torsionswinkels ϕ im Naphthalen-Dimer.

me von aromatischen Molekülen mit einer Reihe von Wellenfunktions- und DFT-Methoden berechnet. Die daraus erhaltenen exzitonischen Kopplungen werden verglichen, um die Verwendung verschiedener Methoden für die Untersuchung von Energietransport in makroskopischen Systemen bewerten zu können.

Die Kopplungen können für Dimere mit der allgemeinen Mulliken-Hush-Methode berechnet werden [122, 123]. Die Differenz zweier elektronischer Zustände ergibt sich über die Differenz der Energien der Zustände der Monomere E_A und E_B und einem Kopplungsbeitrag:

$$\Delta E_{12}(r, \phi) = E_1(r, \phi) - E_2(r, \phi) = 2\sqrt{\frac{1}{4}\Delta E_{AB}^2 + J(r, \phi)^2}. \quad (4.1)$$

Abstand und Torsionswinkel sind wie in Abbildung 4.2 definiert.

Im Rahmen dieses Kapitels wird nur die Abstandsabhängigkeit betrachtet, weshalb die Abhängigkeit vom Winkel im Folgenden vernachlässigt wird. Alle Kopplungen inklusive der winkelabhängigen sind in Anhang F aufgeführt. Die Kopplung $J(r)$ der zwei Zustände $E_1(r)$ und $E_2(r)$ wird dann über

$$J(r) = \frac{1}{2}\sqrt{\Delta E_{12}(r)^2 - \Delta E_{AB}^2} \quad (4.2)$$

erhalten. Für symmetrische Dimere, bei denen $E_A = E_B$ und damit $\Delta E_{AB} = 0$ gilt, wird die Kopplung über die Differenz der zwei gekoppelten Zustandsenergien erhalten:

Tabelle 4.1: Gekoppelte Singulett-Anregungsenergien E_1 und E_2 , berechnet mit CC2, CASCI, B3LYP und SA[S₀-S₁₀,T₁-T₁₀]-CASSCF über die untersten 21 elektronischen Zustände (Singulett und Triplett) und def2-TZVPPD-Basis in eV. Oszillatorstärken f in 10^{-3} in Klammern. Abstand der Moleküle zueinander bezüglich der Molekülachsen r in Å. Kopplung $J = \frac{1}{2}(E_2 - E_1)$.

Methodik	$r / \text{Å}$	E_1	E_2	$J(r)$
CC2 konv.	4.0	4.548 (0)	4.818 (108)	0.135
	5.0	4.785 (0)	4.830 (123)	0.023
	6.0	4.815 (0)	4.835 (132)	0.010
CASCI(8,8) $1 \cdot 10^{-4}^a$	4.0	6.116 (0)	6.360 (161)	0.122
	5.0	6.286 (0)	6.339 (177)	0.026
	6.0	6.304 (0)	6.330 (186)	0.013
CASCI(10,10) $1 \cdot 10^{-4}^a$	4.0	5.959 (0)	6.264 (183)	0.152
	5.0	6.176 (0)	6.246 (199)	0.035
	6.0	6.203 (0)	6.240 (209)	0.019
SA-CASSCF(8,8) $1 \cdot 10^{-4}^a$	4.0	6.092 (0)	6.314 (189)	0.111
	5.0	6.239 (0)	6.295 (203)	0.028
	6.0	6.270 (0)	6.300 (221)	0.015
B3LYP konv.	4.0	4.353 (0)	4.545 (0.03)	0.096
	5.0	4.537 (0)	4.547 (0.03)	0.005
	6.0	4.548 (0)	4.548 (0.03)	0.000

^a Schwellenwert der MP2-Dichte für den RVS-Ansatz.

$$J(r) = \frac{1}{2} \Delta E_{12}(r). \quad (4.3)$$

In Tabelle 4.1 sind exzitonischen Kopplungen im Naphthalen-Dimer aufgeführt. Betrachtet werden die Kopplungen bei drei Abständen r der Monomere voneinander. Die Abstände sind wie in Abbildung 4.2 definiert.

Die Rechnungen, die mit CC2 durchgeführt werden, dienen hier als Vergleichswerte für die CASCI- und CASSCF-Rechnungen. Alle CC2-, CASCI- und CASSCF-Rechnungen wurden in der def2-TZVPPD-Basis durchgeführt [104, 124]. Die ADC(2)-Rechnungen wurden in der def2-SVPD-Basis durchgeführt [104, 124]. Die Berechnungen mit CC2-Methoden und ADC(2) wurden in Turbomole durchgeführt [125–127].

Für das Dimersystem wurden Rechnungen mit CASCI(8,8), CASCI(10,10) und CASSCF(8,8) unter der Verwendung des RVS-Ansatzes durchgeführt. Alle Rechnungen reproduzieren die exzitonischen Kopplungen im Vergleich mit CC2 gut.

In Abbildung 4.3 ist ein Korrelationsplot der Kopplungen aufgetragen. Verglichen werden hier verschiedene Kopplungen, die mit CC2-Methoden, ADC(2) sowie B3LYP berechnet

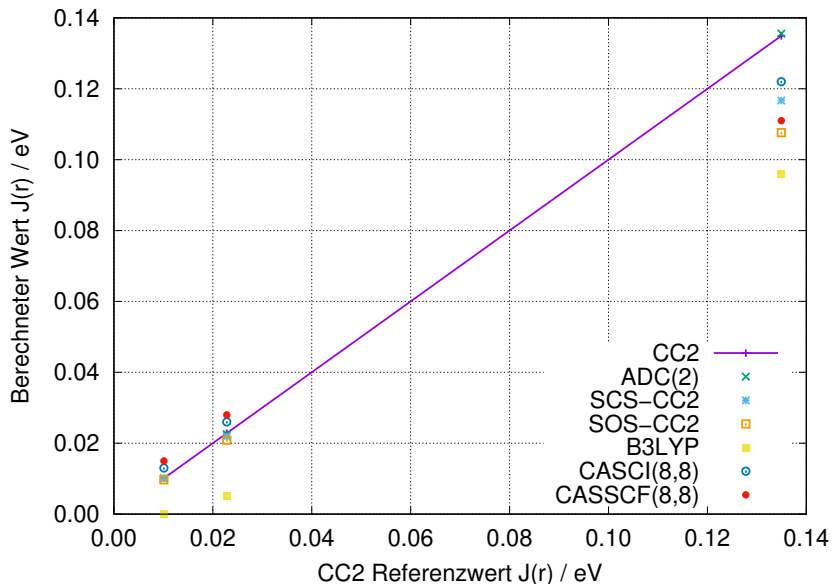


Abbildung 4.3: Korrelationsplot für die abstandsabhängigen exzitonischen Kopplungen des Naphthalen-Dimers. Vergleichswerte sind CC2, Vergleich zwischen verschiedenen CC2-, CI- und CASSCF-Rechnungen. Alle CC2-, CI-, CASSCF- und B3LYP-Rechnungen mit def2-TZVPPD-Basis [104, 124]. ADC(2)-Rechnungen in def2-SVPD-Basis [104, 124]. Abstände der Monomereinheiten von 4, 5 und 6 Å.

wurden, und die Ergebnisse aus den CASCI(8,8)- und CASSCF(8,8)-Rechnungen. Kopplungen, die aus B3LYP-Rechnungen erhalten werden, sind gegenüber CC2 deutlich kleiner. Sie dienen hier vor allem zur Berechnung der MO, die in Abbildung 4.6 dargestellt sind. Die CI- und CASSCF-Methoden unterschätzen vor allem größere Kopplungen im Vergleich zu CC2. Das haben sie jedoch mit allen in dieser Arbeit und für die verschiedenen Moleküle verwendeten Methoden gemein, siehe Abbildung F.1. Die mit CASSCF und CASCI berechneten Kopplungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den mit CC2 berechneten Kopplungen. Sie weichen ungefähr so weit ab, wie die Kopplungen, die mit z. B. SCS-CC2 und SOS-CC2 berechnet wurden.

Die Anregungsenergien E_1 und E_2 weichen jedoch signifikant von den Vergleichswerten ab. Dies ist zu erwarten, da der CAS-Raum, der für die CI- und CASSCF-Rechnungen verwendet wurde, mit acht Elektronen in acht Raumorbitalen sehr klein ist in Bezug auf das Gesamtsystem, und somit wenig bis keine dynamische Korrelation berechnet wird. So kann mit CASSCF-Rechnungen durch die fehlende Berechnung der dynamischen Korrelation keine quantitative Aussage über die Energien an sich, sondern nur über ihr Verhältnis zueinander gemacht werden.

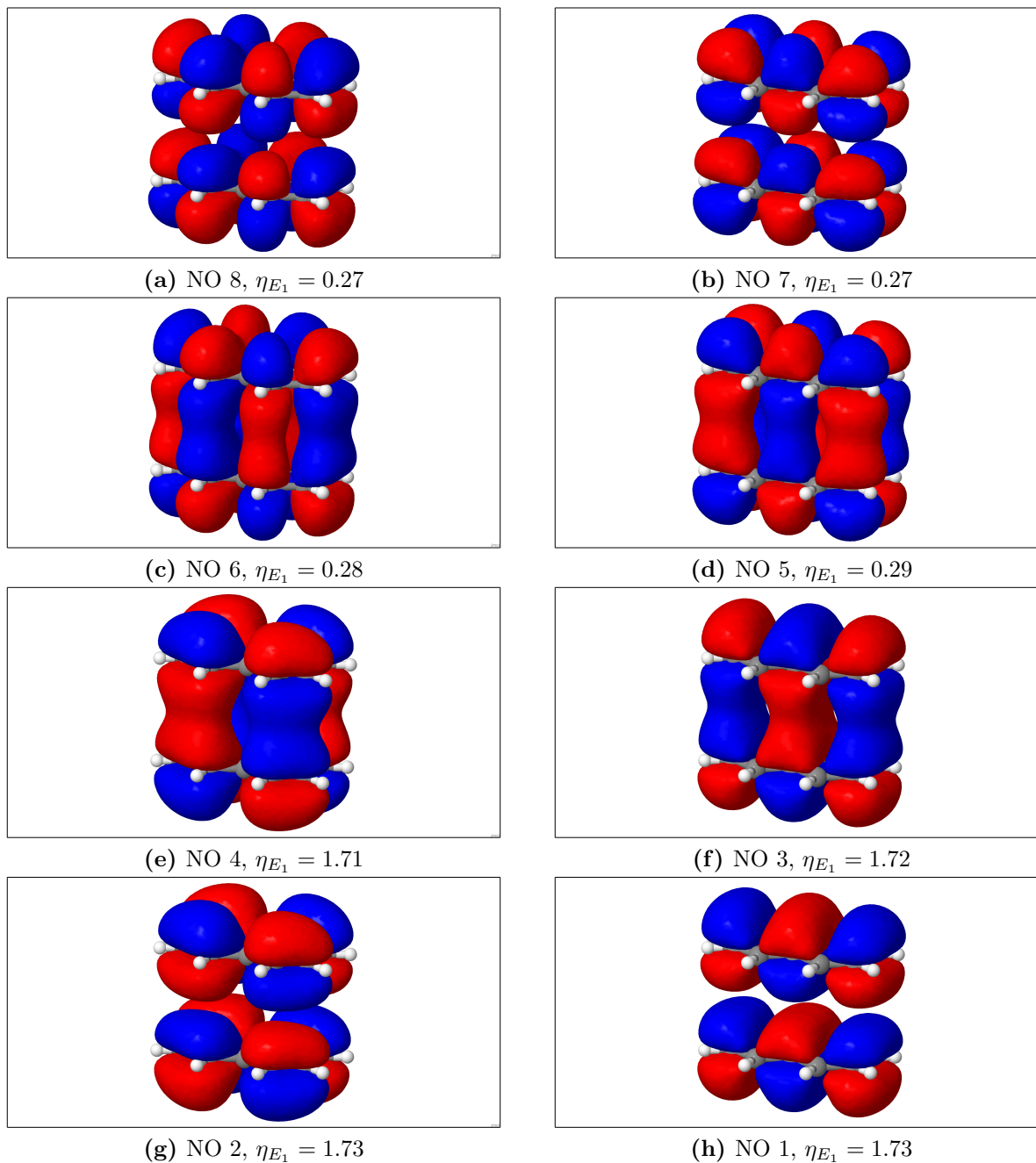


Abbildung 4.4: Die aktiven natürlichen Orbitale (NO) des Zustandes E_1 , (S_3) einer konvergierten SA[S₀..S₁₀,T₁..T₁₀]-CASSCF(8,8)-Rechnung an einem Naphthalen-Dimer bei einem Abstand zwischen den Molekülachsen von 4 Å. *Cutoff* der NO bei 0.01.

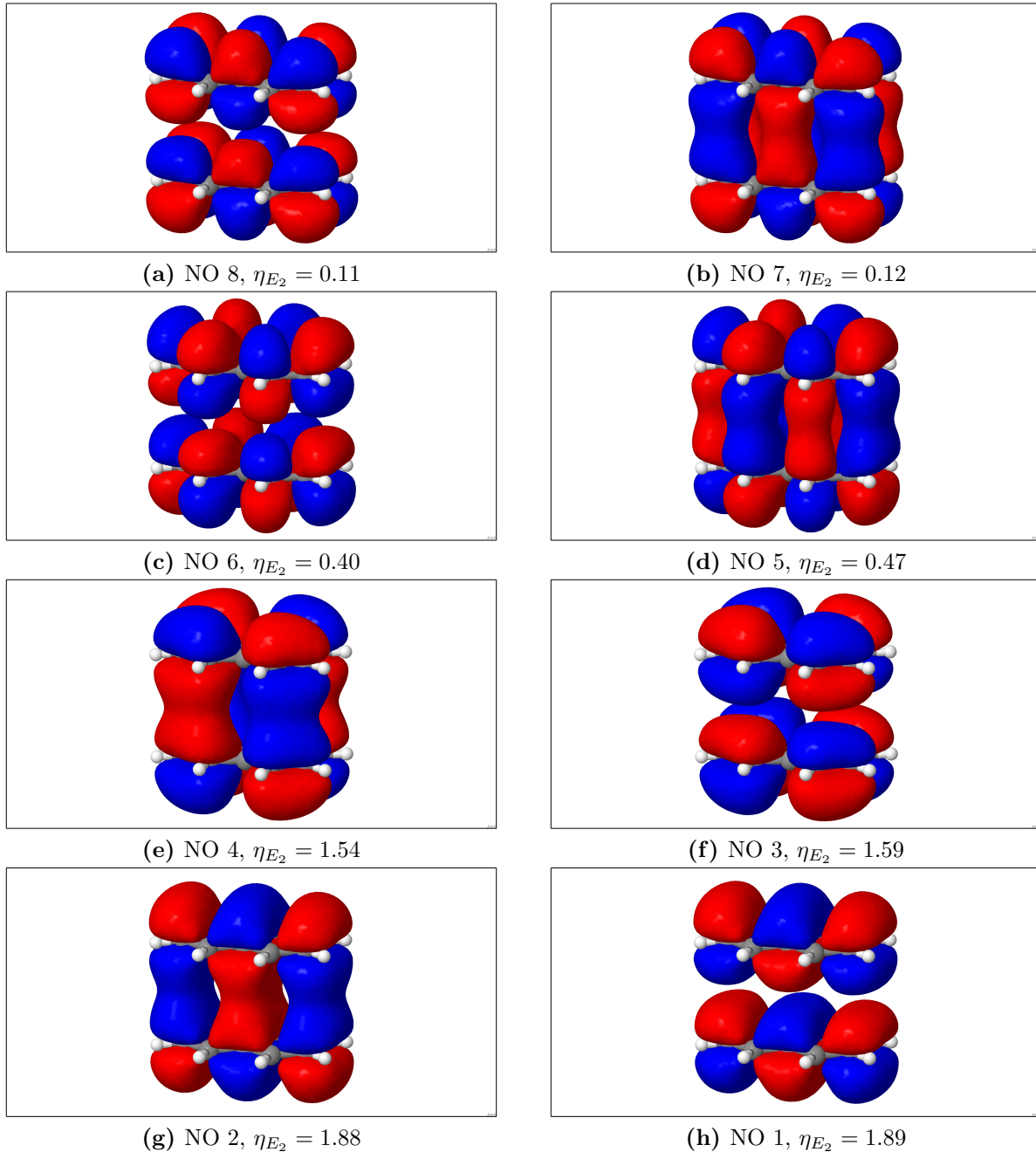


Abbildung 4.5: Die aktiven natürlichen Orbitale (NO) des Zustandes E_2 , (S_4) einer einer konvergierten SA[S₀..S₁₀,T₁..T₁₀]-CASSCF(8,8)-Rechnung an einem Naphthalen-Dimer bei einem Abstand zwischen den Molekülachsen von 4 Å. *Cutoff* der NO bei 0.01.

Die mit den CASSCF-Rechnungen berechneten natürlichen Orbitale der Zustände E_1 und E_2 sind in den Abbildungen 4.4 und 4.5 dargestellt. Zu jedem natürlichen Orbital (NO) ist die jeweilige Besetzungszahl η_k eines aktiven Orbitals angegeben. Die Besetzungszahlen η_k der NO des Zustandes k werden aus der Diagonalisierung der Einelektronendichtematrix erhalten:

$$\mathbf{d}^{kk} \mathbf{u}_k = \eta_k \mathbf{u}_k . \quad (4.4)$$

Die Summe der Besetzungszahlen η entspricht der Anzahl der Elektronen im System. Mit den Eigenvektoren \mathbf{u}_k können die natürlichen Orbitale erzeugt werden:

$$\boldsymbol{\kappa}_k^{\text{NO}} = \boldsymbol{\kappa} \mathbf{u}_k . \quad (4.5)$$

Während die Besetzungszahlen nicht direkt mit der Anzahl der in dem Orbital vorhandenen Elektronen gleichzusetzen sind, geben sie zum Beispiel Aufschluss darüber, ob ein Orbital in einer CASSCF-Rechnung von Signifikanz ist. Ist die Besetzungszahl nahe 0, hat das Orbital wenig Relevanz und kann vermutlich aus dem aktiven Raum genommen werden. Dies verhält sich ebenso, wenn die Besetzungszahl nahe 2 ist.

Mit einer Diagonalisierung der Übergangsdichte \mathbf{d}^{kl} wie in Gleichung (4.4) können natürliche Übergangorbitale (NTO) auch zwischen zwei angeregten Zuständen erzeugt werden. Die NTO zwischen den Zuständen E_1 und E_2 sind beispielhaft in Anhang G dargestellt.

In Tabelle 4.2 sind die Gewichtungen der Orbitalübergänge für die zwei Anregungsenergien, berechnet mit B3LYP, angegeben.

Tabelle 4.2: Prozentuale Koeffizienten der MO-Übergänge für die gekoppelten Singulett-Anregungen E_1 und E_2 , berechnet mit B3LYP und einer def2-TZVPPD-Basis bei einem Abstand von 4 Å. Relative Bezeichnungen der MO bezogen auf das höchste besetzte (HOMO) und das niedrigste unbesetzte (LUMO) Orbital in Klammern.

Anregung	Bes.	Virt.	Anteil
E_1	66 (HOMO-2)	69 (LUMO)	47.8 %
	68 (HOMO)	71 (LUMO+2)	43.9 %
E_2	65 (HOMO-3)	69 (LUMO)	26.7 %
	66 (HOMO-2)	70 (LUMO+1)	23.0 %
	67 (HOMO-1)	71 (LUMO+2)	26.1 %
	68 (HOMO)	72 (LUMO+3)	23.8 %

Die in den Anregungen beteiligten MO sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

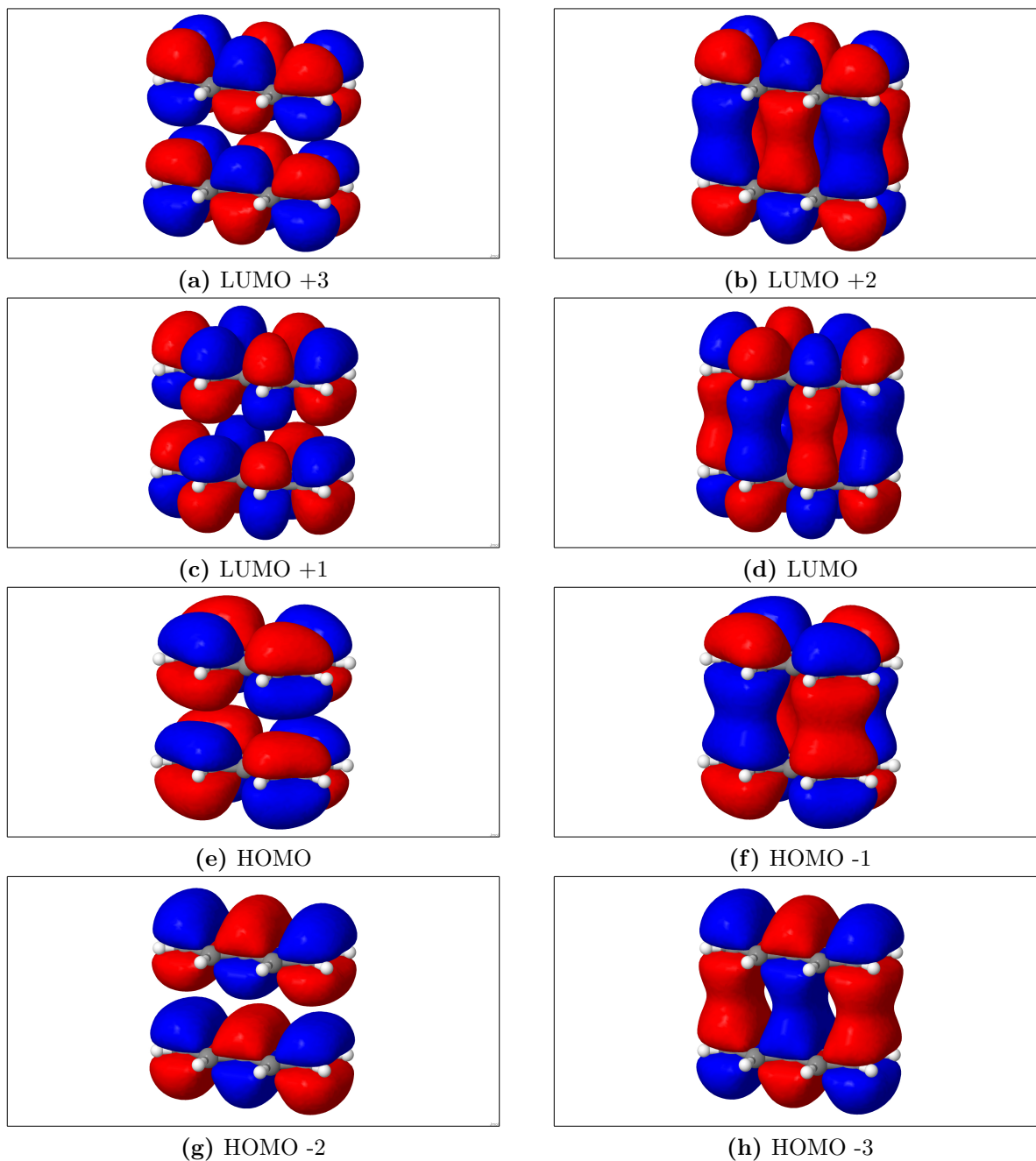


Abbildung 4.6: Die aktiven MO (MO 65 bis 72) einer konvergierten B3LYP-Rechnung an einem Naphthalen-Dimer bei einem Abstand zwischen den Molekülachsen von 4 Å. *Cutoff* der MO bei 0.01.

4.2 Der FDE-Ansatz

Supermolekulare Rechnungen sind aufgrund der Größe der relevanten Systeme und des damit einhergehenden Rechenzeitaufwandes für alle außer den kleinsten Beispielen nicht praktikabel. Da langreichweitige Effekte bei den Eigenschaften elektronischer Zustände eine große Rolle spielen [128], ist es jedoch wichtig, die Effekte, die eine Umgebung auf diese Eigenschaften ausübt, möglichst genau zu reproduzieren. Dabei haben sich Subsystem-Methoden als geeignet erwiesen. In diesen werden aus supermolekularen Systemen Subsysteme gebildet, die nur begrenzt miteinander wechselwirken [14, 15].

Verbreitet ist auch die in dieser Arbeit verwendete *frozen-density embedding*-Methode, kurz FDE [16]. Der FDE-Ansatz ist vorrangig eine QM/QM Methode. In der hier verwendeten FDE-Variante [129, 130] wechselwirken die einzelnen Subsysteme ausschließlich über die Elektronendichte miteinander. Das führt dazu, dass solche Subsystem-Methoden quasi linear mit der Anzahl der Subsysteme skalieren [17]. Da die Form der Elektronendichten unabhängig von der Methode und der Basis ist, erlaubt dieser Ansatz, dass für jedes Subsystem eine eigene Methode verwendet werden kann, solange diese eine Elektronendichte zur Verfügung stellt. So kann entschieden werden, welche Systeme mit genaueren Methoden oder größeren Basissätzen berechnet werden, um deren Eigenschaften besser zu beschreiben. Ein weiterer Vorteil von Subsystem-Methoden ist, dass lokale Eigenschaften wie Anregungsenergien oder Dipolmomente einzelner Moleküle direkt erhalten werden.

Im Falle der für diese Arbeit implementierten CI- und CASSCF-Methoden ergibt sich ein weiterer, signifikanter Vorteil. Die Auswahl des aktiven Raums ist essentiell bei diesen Methoden, um Eigenschaften elektronischer Zustände beschreiben zu können. Für die Berechnung eines Moleküls in einem supermolekularen Verbund wäre in einer supermolekularen Rechnung ein deutlich größerer aktiver Raum nötig. In einem Subsystemansatz ist es deutlich einfacher, die relevanten Orbitale des Subsystems, dessen Eigenschaften berechnet werden sollen, in den aktiven Raum zu wählen, ohne Orbitale der umgebenden Subsysteme in den aktiven Raum aufnehmen zu müssen, die nicht für die geplante Betrachtung relevant sind.

Die Hamilton-Matrix eines Dimermodells aus zwei Molekülen A und B wird schematisch wie folgt aufgestellt:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle A|\hat{H}|A\rangle & \langle A|\hat{H}|B\rangle \\ \langle B|\hat{H}|A\rangle & \langle B|\hat{H}|B\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_A & J \\ J & E_B \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

$|A\rangle$ und $|B\rangle$ sind dabei die Wellenfunktionen der ungekoppelten Monomer-Einheiten. In einem Supermolekül kommen diese so nicht vor, da die Monomereinheiten nicht berechnet

werden. Im Rahmen eines Subsystem-Ansatzes wie FDE, werden die Kopplungsanteile J unterschiedlich berechnet. Das ungekoppelte FDEu [129, 130], das in dieser Arbeit verwendet wird, berechnet die Kopplungselemente J nicht. Das gekoppelte FDEc berechnet den Coulomb-Anteil von J , jedoch nicht den Austausch. Die Erwartungswerte $\langle A|\hat{H}|A\rangle$ und $\langle B|\hat{H}|B\rangle$ enthalten Umgebungseffekte über einen gestörten Hamilton-Operator, der ein Potential enthält, in dem Effekte von anderen Subsystemen enthalten sind. In den folgenden Unterkapiteln wird die Funktionsweise des FDE-Ansatzes dargestellt.

4.2.1 Die Wechselwirkungsenergie

Die Gesamtenergie wird mit FDE aus den Subsystemenergien und der Wechselwirkungsenergie berechnet:

$$E = \sum_i^{N_{\text{sub}}} E_i + E_{\text{int}}. \quad (4.7)$$

Aus den Elektronendichten ρ_i der Subsysteme, die aufaddiert die Gesamtdichte

$$\rho_{\text{tot}} = \sum_i^{N_{\text{sub}}} \rho_i \quad (4.8)$$

ergeben, wird die Wechselwirkungsenergie E_{int} berechnet. Im Folgenden wird die Anzahl der Subsysteme auf die zwei Systeme A und B reduziert, damit eine übersichtliche Form der Gleichungen gewährleistet werden kann. Die Wechselwirkungsenergie, laut DFT [131]

$$\begin{aligned} E_{\text{int}} = & \int \rho_A(\mathbf{r}) v_{\text{nuc}}^B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho_B(\mathbf{r}) v_{\text{nuc}}^A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{nuc}}^{A,B} \\ & + \iint \frac{\rho_A(\mathbf{r}) \rho_B(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc,T}}^{\text{nadd}}[\rho_A, \rho_B], \end{aligned} \quad (4.9)$$

setzt sich aus mehreren Termen zusammen. Während Beiträge wie die Kern-Kern-Abstoßungsenergie,

$$E_{\text{nuc}}^{A,B} = \sum_{X^A, Y^B} \frac{Z_{X^A} Z_{Y^B}}{R_{X^A, Y^B}}, \quad (4.10)$$

oder Kern-Elektron-Abstoßungsbeiträge zwischen den Elektronen des Subsystems A und den Kernen des Subsystems B,

$$\int \rho_A(\mathbf{r}) v_{\text{nuc}}^B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \sum_{X^B} \frac{\rho_A(\mathbf{r}) Z_{X^B}}{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{X^B}} d\mathbf{r}, \quad (4.11)$$

sowie der Elektron-Elektron-Abstoßungsterm additiv sind, gilt das nicht für den Term der Austausch-Korrelationsenergie und der kinetischen Energie $E_{\text{xc},T}^{\text{add}}$ [16]. Dieser wird mittels eines Austausch-Korrelation-Funktional und eines Funktional der kinetischen Energie berechnet:

$$E_{\text{xc},T}^{\text{add}}[\rho_A, \rho_B] = E_{\text{xc}}[\rho_A + \rho_B] - \sum_{i=A,B} E_{\text{xc}}[\rho_i] + T_s[\rho_A + \rho_B] - \sum_{i=A,B} T_s[\rho_i]. \quad (4.12)$$

Dabei werden sowohl die genäherten Austausch-Korrelationsbeiträge als auch die nicht-additiven Beiträge zur kinetischen Energie aus der Differenz der Energien der Gesamtelektronendichte und den Subsystemdichten errechnet. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkungen zwischen Subsystemen in einer FDE-Rechnung auf DFT-Niveau berechnet werden.

4.2.2 Das FDE-Potential

Im Rahmen einer FDE-Rechnung wird die Wechselwirkung eines Subsystems A mit anderen Subsystemen durch das FDE-Potential \mathcal{V}^A realisiert [132]. Dieses Potential wird als Ableitung der Wechselwirkungsenergie E_{int} nach der Elektronendichte berechnet. Dabei wird die Elektronendichte des Subsystems B konstant gehalten [133]:

$$\mathcal{V}^A = \left. \frac{\partial E_{\text{int}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_A} = \mathcal{V}_{\text{coul}}^A(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_{\text{xc},T}^A(\mathbf{r}), \quad (4.13)$$

$$\mathcal{V}_{\text{coul}}^A(\mathbf{r}) = V_{\text{nn}}^B + \int \frac{\rho_B(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (4.14)$$

$$\mathcal{V}_{\text{xc},T}^A(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_A+\rho_B} - \left. \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_A} + \left. \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_A+\rho_B} - \left. \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_A}. \quad (4.15)$$

Diese effektiven FDE-Potentiale werden in die Fock-Matrizen der Subsysteme integriert, sodass die Matrixdarstellung des Fock-Operators inklusive des FDE-Potentials diagonal ist:

$$\varepsilon_{pq}\delta_{pq} = F_{pq}^{\text{vac}}\mathcal{V}_{pq}. \quad (4.16)$$

Nach der Berechnung des Potentials wird die Dichte ρ_A inklusive des Potentials optimiert. Daraufhin wird wiederum ein neues FDE-Potential berechnet. Diese Schritte werden bis zur Konvergenz wiederholt.

4.2.3 Die *freeze-and-thaw*-Iterationen

Für eine Berechnung im Rahmen des FDE-Ansatzes werden sogenannte *freeze-and-thaw*-Iterationen, kurz FaT, verwendet. Dieses Verfahren wurde von Wesolowski und anderen entwickelt [134]. Ziel des Verfahrens ist es, die Subsystemdichten durch Polarisation über die Dichten der anderen Subsysteme zu verbessern.

Die Dichten werden dabei nacheinander optimiert [17, 135]. In einem System mit zwei Subsystemen A und B wird für die Berechnung des Subsystems A die Dichte des Subsystems B konstant gehalten, das heißt eingefroren. Die Dichte des Subsystems A wird dann im Potential dieser eingefrorenen Dichte relaxiert. Danach wird die Dichte des Subsystems A eingefroren und die Dichte des Subsystems B aufgetaut. Anschließend wird die Dichte des Subsystems B im Potential der Dichte des Subsystems A relaxiert. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden.

Der schematische Ablauf einer solchen FDE-Rechnung kann in Abbildung 4.7 nachvollzogen werden. Im ersten Schritt wird die Dichte $\rho_{B,0}$ des Subsystems B ohne Umgebungseinflüsse zum Beispiel mittels DFT berechnet. Im zweiten Schritt wird die Dichte ρ_A des Subsystems A berechnet. Dafür kann zum Beispiel CI oder CASSCF verwendet werden, um eine möglichst genaue Dichte zu erlangen. Mit den vorhandenen Dichten kann das FDE-Potential \mathcal{V}^A berechnet werden.

Unter Verwendung des FDE-Potentials wird wieder die Dichte ρ_A berechnet, die nun Umgebungseinflüsse enthält. Die Dichte des Subsystems B wird dabei eingefroren. Im nächsten Schritt wird das FDE-Potential aktualisiert.

Dies wird wiederholt, bis die sogenannten Makroiterationen (Schritt 1. bis Schritt 3. je Subsystem) konvergiert sind. Wenn FaT-Zyklen verwendet werden, kann die Dichte des Subsystems B in Gegenwart des Subsystems A optimiert werden. Nach der Polarisierung des Subsystems B muss entsprechend die Dichte des Subsystems A neu berechnet werden. Eine solche Rechnung wird als FaT[1]-Rechnung bezeichnet, da ein *freeze-and-thaw*-Zyklus

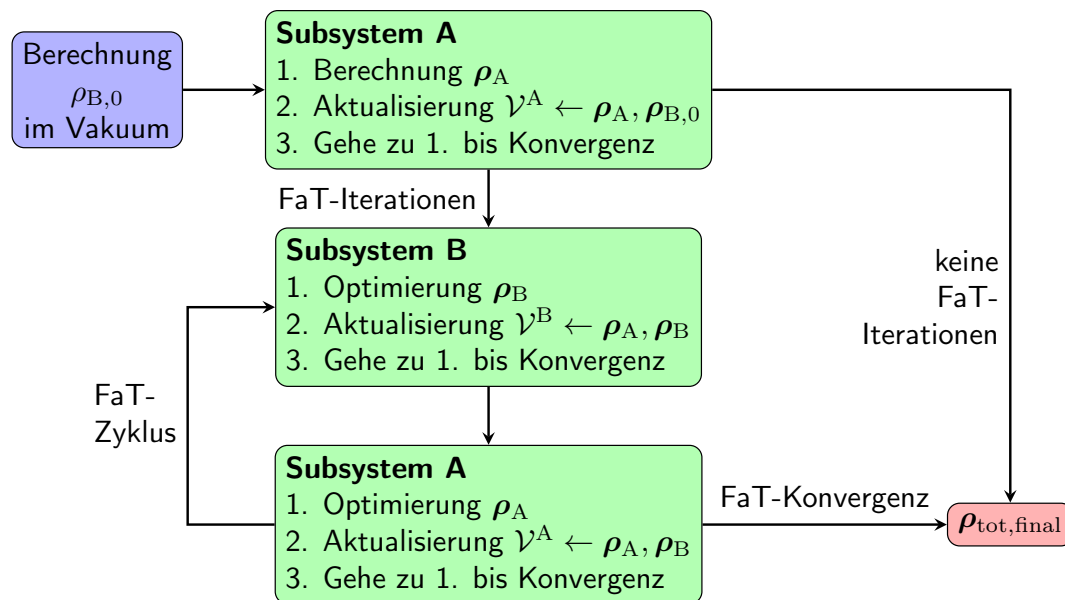


Abbildung 4.7: Schematischer Ablauf einer FDE-Rechnung mit zwei Subsystemen A und B.

durchlaufen wurde.

Es ist möglich, dass mehrere solche FaT-Zyklen hintereinander vollzogen werden. Wenn die Dichten nach den FaT-Zyklen konvergiert sind oder die maximale Anzahl der FaT-Zyklen erreicht ist, erhält man die finalen Subsystemdichten und die finale Gesamtdichte ρ_{tot} , mit denen dann lokale und globale Eigenschaften berechnet werden können.

4.2.4 Die Behandlung von offenschaligen Subsystemen mit FDE

Im Rahmen der Arbeit wurde die Implementierung des FDE-Ansatzes um die Möglichkeit erweitert, Subsysteme und die Wechselwirkungen mit anderen Subsystemen offenschalig zu berechnen. Damit können Subsysteme behandelt werden, die in einem vom Singulett abweichenden Zustand vorliegen. Dies ermöglicht zum Beispiel, Spinpolarisierungen der Umgebung durch geladene Systeme zu behandeln.

Die Gesamtelektronendichte eines Subsystems i besteht aus den Spindichten [136]:

$$\rho_i = \rho_{\alpha,i} + \rho_{\beta,i}. \quad (4.17)$$

Dies führt dazu, dass das FDE-Potential abhängig vom Spin formuliert werden muss:

$$\mathcal{V}_\tau^A = \left. \frac{\partial E_{\text{int}}[\rho_\tau]}{\partial \rho_\tau(\mathbf{r})} \right|_{\rho_\tau = \rho_{\tau,A}}, \quad (4.18)$$

mit

$$\rho_\tau = \rho_{\tau,A} + \rho_{\tau,B}. \quad (4.19)$$

So wird eine Spinpolarisierung eines Subsystems A auch eine Polarisierung der Spins in Subsystem B zur Folge haben, wenn die Information dazu über das FDE-Potential und die spinabhängigen Dichten an das Subsystem B weitergegeben werden.

Die Wechselwirkungsenergie E_{int} wird damit auch spinabhängig. So muss zum Beispiel die Berechnung des Austausch-Korrelationsbeitrags in Gleichung (4.12) spinabhängig erfolgen [136]:

$$E_{\text{xc}} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r} - \sum_{i=A,B} \int f(\rho_{\alpha,i}, \rho_{\beta,i}) d\mathbf{r}. \quad (4.20)$$

Wenn für die Berechnung der Wechselwirkungsenergie gradientenkorierte Funktionale verwendet werden, müssen die Gradientennormen

$$\mathcal{P}_{\tau\tau} = |\nabla \rho_\tau|^2, \quad (4.21)$$

$$\mathcal{P}_{\tau\eta} = \nabla \rho_\tau \cdot \nabla \rho_\eta, \quad (4.22)$$

sowohl für die Gesamt- als auch für die Subsystemdichten berechnet werden, um den Austausch-Korrelationsbeitrag zu berechnen [136]:

$$E_{\text{xc}} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \mathcal{P}_{\alpha\alpha}, \mathcal{P}_{\beta\beta}, \mathcal{P}_{\alpha\beta}) d\mathbf{r} - \sum_{i=A,B} \int f(\rho_{\alpha,i}, \rho_{\beta,i}, \mathcal{P}_{\alpha\alpha,i}, \mathcal{P}_{\beta\beta,i}, \mathcal{P}_{\alpha\beta,i}) d\mathbf{r}. \quad (4.23)$$

Alle Beiträge in Gleichung (4.9) müssen ebenso mit den Spindichten berechnet werden. An folgenden Rechenbeispielen kann der Effekt der spinabhängigen Berechnung des FDE-Potentials und der Energiebeiträge betrachtet werden. Dafür wurde ein supermolekulares System aus einem einfach positiv geladenen Ethen-Molekül in Nachbarschaft eines Neon-

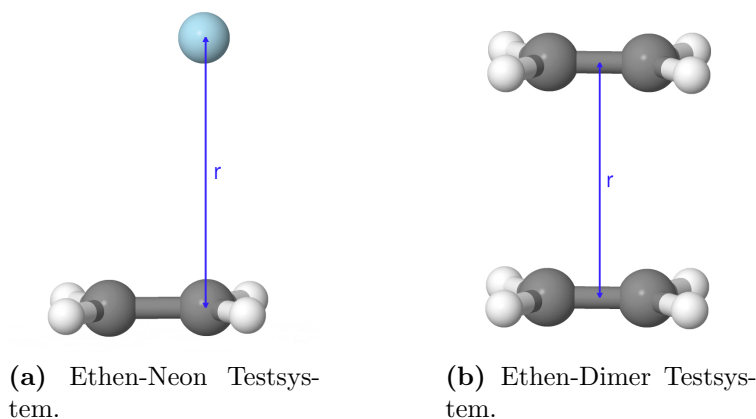


Abbildung 4.8: Ethen-Neon und Ethen-Dimer Testsysteme.

Atoms, siehe Abbildung 4.8a und Tabelle 4.3, berechnet. Außerdem wurde das geladene Ethen-Molekül in Nachbarschaft eines weiteren, ungeladenen Ethen-Moleküls gerechnet, siehe Abbildung 4.8b und Tabelle 4.4.

Dabei werden die Spinzustandserwartungswerte S^2 der jeweiligen Subsysteme und die Energie des Grundzustandes D_0 des gesamten Systems betrachtet. Außerdem wird die Verschiebung der z -Koordinate des Schwerpunkts des einzeln besetzten MO, kurz SOMO, bezüglich der Molekülebene des Ethens angegeben.

Berechnungen wurden dabei sowohl im Supermolekül als auch mit FDE durchgeführt. FDE-Rechnungen, in denen das umgebende Neon-Atom geschlossenschalig gerechnet wurde, werden als USCF-in-RSCF-Rechnungen bezeichnet. Solche FDE-Rechnungen mit einem offenschalig berechneten Neon-Atom werden als USCF-in-USCF bezeichnet. Für die FDE-Rechnungen wurde ein FaT[1]-Profil verwendet, das Umgebungsatom Neon wurde einmal durch das aktive Ethen-Molekül rückpolarisiert.

In den Supermolekül-Rechnungen ist zu sehen, dass die Spinpolarisierung des gesamten Systems über den Abstand konstant bleibt. Dies gilt für alle drei verwendeten Methoden, wobei die Hartree-Fock-Rechnung dabei für den Abstand von $3 a_0$ etwas abweicht. Bei einem Abstand von 6 bis $9 a_0$ sind die Spinpolarisierungen der FDE-Rechnungen, die mit DFT-Funktionalen durchgeführt wurden, für das geladene Ethen-Molekül gleich der Spinpolarisierung des Gesamtsystems in den supermolekularen Rechnungen. Die Folgerung aus dieser Beobachtung ist, dass für Abstände größer oder gleich $6 a_0$ der Spin des Neon-Atoms von dem geladenen Ethen-Molekül nicht polarisiert wird und die Polarisation des Gesamtsystems, berechnet in den Supermolekül-Rechnungen, ausschließlich vom Ethen-Molekül ausgeht. Wenn in Tabelle 4.3 dazu die Spinzustände des Neon-Atoms, die in Klammern bei den USCF-in-USCF-FDE-Rechnungen angegeben sind, betrachtet werden, wird diese Folgerung bestätigt.

Tabelle 4.3: Spinzustandserwartungswert $\langle S^2 \rangle$ und Grundzustandsenergie E_{D_0} in H und Verschiebung des Schwerpunkts des SOMO bezüglich der Abstands zwischen Neon-Atom und Ethen-Molekül. Berechnet für ein Ethen-Neon System bei verschiedenen Abständen r in a_0 . Spinzustandserwartungswert des Umgebungsmoleküls in Klammern.

Methodik	r	$\langle S^2 \rangle$ (env)			E_{D_0}			Δz_{SOMO}		
		HF	B3LYP	PBE	HF	B3LYP	PBE	HF	B3LYP	PBE
Superm.	3	0.7570	0.7522	0.7523	-206.176	-207.031	-206.890	0.04	0.15	0.21
	6	0.7550	0.7520	0.7523	-206.268	-207.105	-206.956	0.00	0.05	0.26
	9	0.7550	0.7520	0.7523	-206.267	-207.103	-206.953	0.00	0.00	9.00
USCF- in-RSCF	3	0.8123	0.7522	0.7526	-206.054	-207.052	-206.902	-0.08	-0.10	-0.09
	6	0.7718	0.7520	0.7523	-206.127	-207.106	-206.956	0.00	0.00	0.00
	9	0.7718	0.7520	0.7523	-206.125	-207.104	-206.954	0.00	0.00	0.00
USCF- in-USCF	3	0.8222 (0.0001)	0.7524 (0.0009)	0.7528 (0.0009)	-206.080	-207.076	-206.926	-0.07	-0.09	-0.09
	6	0.7718 (0.0000)	0.7520 (0.0000)	0.7523 (0.0000)	-206.127	-207.106	-206.956	0.00	0.00	0.00
	9	0.7718 (0.0000)	0.7520 (0.0000)	0.7523 (0.0000)	-206.125	-207.104	-206.954	0.00	0.00	0.00

Während das Neon-Atom bei einem Abstand von 3 a_0 einen von 0 abweichenden Spinerwartungswert aufweist, ist diese Spinpolarisierung für die anderen Abstände nicht mehr zu erkennen.

Im Verhältnis zueinander zeigen die Rechnungen, bei denen mit Hartree-Fock gerechnet wurde, die gleiche Beobachtung. Das Neon-Atom zeigt für größere Abstände keine Spinpolarisierung auf und die berechneten Spinerwartungswerte der Rechnungen, in denen das Neon-Atom geschlossenschalig gerechnet wurde, stimmen mit denen überein, bei denen das Neon-Atom offenschalig gerechnet wurde. Jedoch weichen die die Spinerwartungswerte in den FDE-Rechnungen deutlich von denen der Supermolekül-Rechnungen ab. Die Ursache hierfür ist in der unterschiedlichen Methodik zu finden. Während in der supermolekularen Rechnung alle Wechselwirkungen ohne Korrelationsbeiträge mittels Hartree-Fock berechnet sind, werden die Wechselwirkungsterme im FDE auf DFT-Niveau behandelt.

Alle Methoden zeigen im Bereich von 4 bis 6 a_0 Minima bezüglich der Grundzustandsenergie D_0 des Gesamtsystems. In Abbildung 4.9 sind in den Abbildungen (a) bis (c) jeweils für die Supermolekül- und die FDE-Rechnungen die Differenzen der Grundzustandsenergien zu den Grundzustandsenergien am tiefsten Punkt, dem Gleichgewicht, aufgezeigt. In Abbildung 4.10 sind die Differenzen der Grundzustandsenergien der verschiedenen FDE-Rechnungen zur jeweiligen Supermolekül-Rechnung dargestellt. Erstens ist zu erkennen, dass Hartree-Fock-Rechnungen stark von den DFT-Rechnungen abweichen. Zweitens weicht offensichtlich für die Verwendung von HF in den Subsystemen das Energieprofil der FDE-Rechnungen deutlich von dem der Supermolekül-Rechnungen ab. Während die FDE-Rech-

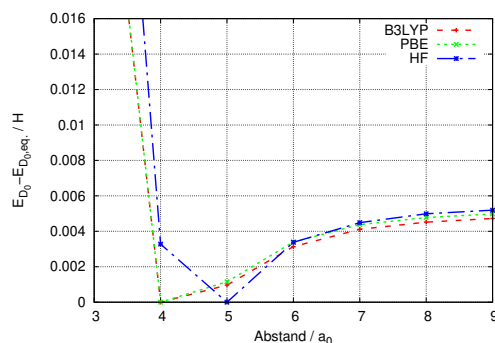
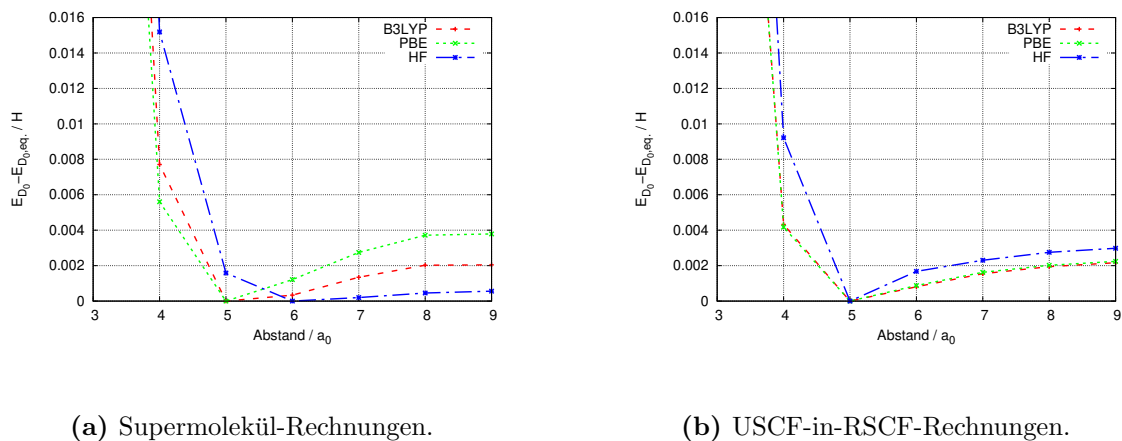


Abbildung 4.9: Differenzen zwischen Grundzustandsenergien des Ethen-Neon-Systems bei verschiedenen Abständen zur Energie im jeweiligen Gleichgewicht, gerechnet mit verschiedenen Methoden.

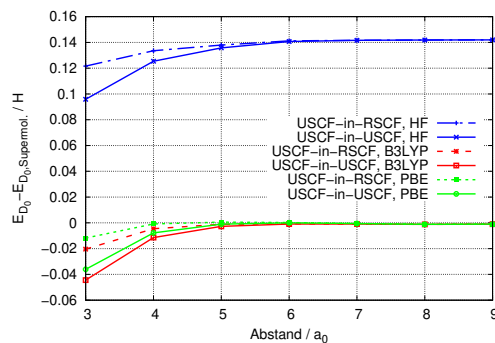


Abbildung 4.10: Differenz der Grundzustandsenergie der FDE-Rechnungen zu den Supermolekül-Rechnungen des Ethen-Neon-Systems.

Tabelle 4.4: Spinzustandserwartungswert $\langle S^2 \rangle$ und Grundzustandsenergie E_{D_0} und Verschiebung des Schwerpunkts des SOMO bezüglich des Abstands zwischen den zwei Ethen-Molekülen in a_0 . Berechnungen für ein Ethen-Dimersystem bei einem Abstand r von $6 a_0$. Spinzustandserwartungswert des Umgebungsmoleküls in Klammern.

Methodik	$\langle S^2 \rangle$ (env)			E_{D_0}			Δz_{SOMO}		
	HF	B3LYP	PBE	HF	B3LYP	PBE	HF	B3LYP	PBE
Supermolekül	0.7730	0.7531	0.7517	-155.814	-156.793	-156.664	3.00	3.00	3.00
USCF-in-RSCF	0.7718	0.7520	0.7523	-155.661	-156.753	-156.615	-0.02	-0.02	-0.02
USCF-in-USCF	0.7718 (0.0000)	0.7520 (0.0002)	0.7524 (0.0002)	-155.665	-156.756	-156.618	-0.02	-0.02	-0.01

nungen, die mit DFT durchgeführt wurden, im Limit keine Differenz zu den Supermolekül-Rechnungen aufzeigen, siehe Abbildung 4.10, weichen die Hartree-Fock-FDE-Rechnungen deutlich von den Hartree-Fock-Supermolekül-Rechnungen ab. In allen Rechnungen zeigt sich, dass die USCF-in-USCF-Rechnungen für kleinere Abstände im Vergleich zu den USCF-in-RSCF-Rechnungen zwischen Ethen und Neon niedrigere Energien ergeben. Dabei liegen die Energien für beide FDE-Behandlungen unter der Energie der Supermolekül-Rechnung. Die Rechnungen, in denen das Neon in UHF gerechnet wurde, ergeben eine größere Differenz zu den supermolekularen Rechnungen im Vergleich den USCF-in-RSCF-Rechnungen. Dies bedeutet aber nicht, dass die USCF-in-RSCF-Rechnungen eine genauere Näherung für die supermolekularen Rechnungen sind. Für die kleinere Abweichung der USCF-in-RSCF-Rechnungen ist in diesem Beispiel eher eine günstige Fehlerkompensation verantwortlich.

Für das Ethen-Neon-Testsystem zeigen weder Supermolekül- noch FDE-Rechnungen signifikante Verschiebungen des Schwerpunkts des SOMO auf. Allein die Verschiebung, die bei den Supermolekül-Rechnungen mit dem PBE-Funktional berechnet wurde, zeigt, dass das SOMO und somit die Ladung auf das Neon-Atom überspringt. Diese Anomalie konnte in anderen Testrechnungen nicht rekonstruiert werden.

Desweiteren wurde ein Ethen-Dimer System untersucht, bei dem das aktive Ethen-Molekül einfach positiv geladen ist. In Tabelle 4.4 sind Erwartungswerte des S^2 des aktiven Systems, die Energie des Grundzustandes D_0 des Gesamtsystems und die Verschiebung der z-Koordinate des Schwerpunkts des SOMO bezüglich der Molekülebene des aktiven Ethen-Moleküls bei einem Abstand von $6 a_0$ zwischen den Molekülachsen der Ethen-Moleküle angegeben.

Neben denselben Beobachtungen, wie sie auch für das Ethen-Neon Testsystem in Tabelle 4.3 gemacht werden, ist hier bezüglich der Verschiebung des SOMO noch etwas anderes zu erkennen. In der Supermolekül-Rechnung liegt der Schwerpunkt des SOMO genau zwischen beiden Ethen-Molekülen. Diese Verschiebung ist, wie zu erwarten, für die FDE-Rechnungen nicht zu beobachten, da die Subsysteme in FDE-Methoden lokal berechnet werden.

4.3 Angeregte elektronische Zustände mit FDE

Um Eigenschaften elektronischer Zustände wie Anregungsenergien in komplexen Umgebungen zu berechnen, können offene CI-Implementierungen wie die in Kapitel 2 vorgestellte, und CASSCF-Implementierungen wie die in Kapitel 3 vorgestellte mit Subsystem-Methoden wie dem FDE kombiniert werden.

Bei der Verwendung von Subsystem-Methoden kann die Wechselwirkung eines angeregten Zustandes in zwei Beiträge des aktiven Subsystems aufgeteilt werden. Zum einen in den Grundzustandsbeitrag, zum anderen in den Beitrag des angeregten Zustandes. In den nächsten Abschnitten wird auf die Verbindung von CI-Methoden mit dem FDE-Ansatz eingegangen.

4.3.1 Die Verbindung von CI und CASSCF mit FDE

Sogenannte *linear-response*-Methoden, wie zum Beispiel TDDFT, basieren auf einer zeitabhängigen Störung. Die Wechselwirkung des angeregten Zustandes mit der Umgebung wird dabei über *kernel*-Beiträge berechnet [133].

CI-Methoden sind jedoch zustandsspezifische Methoden. Das bedeutet, dass eine Anregungsenergie nicht wie bei TDDFT als Antwort auf eine zeitabhängige Störung bezogen auf den Grundzustand erhalten wird, sondern dass tatsächlich angeregte Zustände generiert werden. Eigenschaften wie Anregungsenergien oder Oszillatorstärken werden dabei über Eigenschaften der einzelnen Zustände berechnet. Die Wechselwirkung der Umgebung mit einem angeregten Zustand wird deshalb über zustandsspezifische FDE-Potentiale formuliert [137].

CI- und CASSCF-in-DFT Methoden wurden schon Anfang der 2000er Jahre von Carter und anderen veröffentlicht [138–142]. Die Verwendung von CI in Kombination mit FDE funktioniert analog zu anderen Wellenfunktions-FDE-Ansätzen. Der schematische Ablauf ist gleich dem des allgemeinen in Abbildung 4.7 vorgestellten Systems der FaT-Zyklen. In der nullten Iteration werden alle Umgebungssysteme im Vakuum berechnet. Aus diesen Vakuum-Rechnungen werden die resultierenden Dichten exportiert. Wenn das aktive Subsystem in der ersten Iteration berechnet wird, wird das FDE-Potential für die Umgebungseffekte aus den Vakuumdichten der nullten Iteration konstruiert. Nachdem die Dichte erhalten wurde, wird das FDE-Potential aktualisiert.

Um die relevanten Dichten inklusive der Umgebungseffekte zu erhalten, wird das Matrix-Vektor-Produkt der CI-Rechnung aus Gleichung (2.14) inklusive des FDE-Potentials errechnet. Dabei werden sowohl Hartree-Fock- als auch Korrelationsbeiträge im selben Potential \mathcal{V} behandelt:

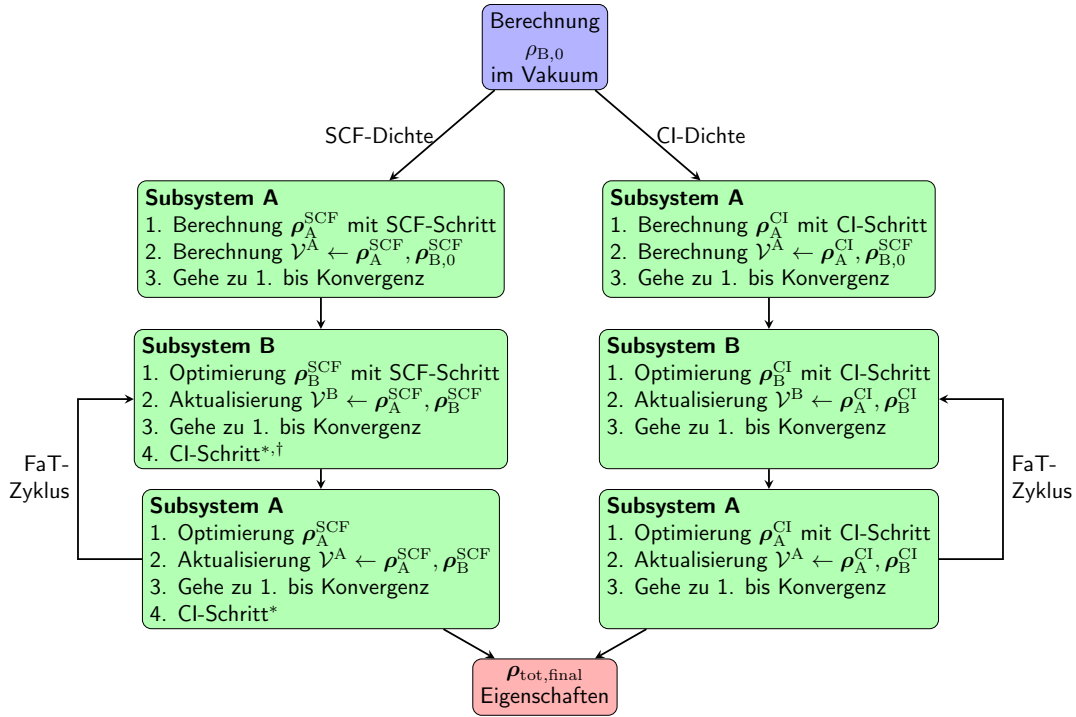


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Ablaufs einer FDE-Rechnung mit SCF-Dichte (links) und CI-Dichte (rechts).

*: Nur, falls letzter *FaT*-Zyklus

†: Nur, falls für dieses Subsystem mit CI berechnete angeregte Zustände angefordert werden.

$$\sigma_{Ik}[\hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V}] = \sum_J \langle I | \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V} | J \rangle R_{Jk}. \quad (4.24)$$

Wenn nur die SCF-Dichte für die Generierung des FDE-Potentials verwendet werden soll, ist eine Berechnung der Korrelationsbeiträge, in diesem Fall eine CI-Rechnung, nur im letzten Schritt der Rechnung notwendig [8]. Das Schema einer solchen FDE-Rechnung mit SCF-Dichte und CI-Dichte ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Höfener et al. haben festgestellt, dass die Verwendung der SCF-Dichte ausreichend ist, um das FDE-Potential und somit die Umgebungseffekte mit genügender Genauigkeit zu berechnen [8]. Dies ergibt einen signifikanten Vorteil bezüglich des Rechenzeitaufwandes, da nur eine CI-Rechnung am Schluss der *FaT*-Zyklen von Nöten ist. Die Optimierung des FDE-Potentials erfolgt dabei auch nur mit der SCF-Dichte.

Die Energiebeiträge zum System, die ausschließlich mit Wellenfunktionsmethoden berechnet werden, können als Operatoren beschrieben werden. Für Beiträge, die mit DFT-Methoden berechnet werden, gilt dies nicht. Der Grund hierfür sind nicht-additive Beiträge wie die Austausch-Korrelationsbeiträge und nicht-additive Teile der kinetischen Energie. Vor

allem für Austausch-Korrelationsbeiträge muss die Energie über die Energiedichte und nicht über das Austausch-Korrelationspotential, welches in den Kohn-Scham-Gleichungen enthalten ist, errechnet werden. Die Grundzustandsenergie eines Systems A in Gegenwart einer Umgebung, die über die Dichte ρ_B mit dem System A wechselwirkt, wird dann in einer FDE-Rechnung über den Ausdruck

$$E_0^A = \langle \text{CI}_0 | \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} | \text{CI}_0 \rangle + E_{\text{int}}[\rho_0^{\text{A,CI}}, \rho_B] + E_B[\rho_B] + E_{\text{inact}}[\hat{H}^{(0)}] \quad (4.25)$$

erhalten. Die Beiträge der Wechselwirkung mit Subsystem B sind bereits in der Wechselwirkungsenergie $E_{\text{int}}[\rho_0^{\text{CI}}, \rho_B]$ enthalten. Deshalb wird die Energie des Subsystems A als Erwartungswert des Vakuum-Hamilton-Operators ohne die Umgebungsbeiträge berechnet. Dabei muss aber beachtet werden, dass der Vakuum-Erwartungswert $\langle \text{CI}_0 | \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} | \text{CI}_0 \rangle$ bereits implizit Umgebungsbeiträge enthält, da die CI-Koeffizienten nach Gleichung (4.24) in Gegenwart des FDE-Potentials berechnet werden. Dieses Schema ist analog zum Modell A der Referenzen [137, 143]. In dem hier implementierten Modell wird die Grundzustandsdichte für die Berechnung der Wechselwirkungsenergie aller Zustände verwendet. Im Rahmen der CI-Rechnung werden die Gesamtzustandsenergien unter Einfluss des FDE-Potentials berechnet:

$$\tilde{E}_k[\hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V}] = \langle \text{CI}_k | \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V} | \text{CI}_k \rangle + E_{\text{inact}}[\hat{H}^{(0)}]. \quad (4.26)$$

Die Energien müssen Pseudo-Zustandsenergien genannt werden, da sie aus der Summe des Hamilton-Operators und dem FDE-Potential ermittelt werden. Die korrekte Zustandsenergie eines Subsystems muss jedoch mit dem Vakuum-Hamilton-Operator berechnet werden. Diese Pseudo-Zustandsenergien werden verwendet, um Anregungsenergien zu erhalten:

$$\omega_k \equiv \omega_k[\hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V}] = \tilde{E}_k - \tilde{E}_0. \quad (4.27)$$

Die Anregungsenergien werden als Differenz zu den Pseudo-Zustandsenergien, die mit dem FDE-Potential berechnet wurden, erhalten. Auf diese Weise kürzen sich die Grundzustandsbeiträge und die exakte Anregungsenergie wird erhalten. Die gesamte Zustandsenergie wird dann als die Summe der Grundzustandsenergie und der Anregungsenergie

$$E_k \approx E_0 + \omega_k[H^{(0)} + \mathcal{V}], \quad (4.28)$$

kalkuliert. Dieser Ansatz wird auch am Beispiel der CIS-Methode in Anhang H erläutert. Wenn nicht-additive Beiträge zur Wechselwirkungsenergie E_{int} ignoriert werden, werden nur elektrostatische Wechselwirkungsbeiträge berechnet. Dieser Ansatz wird englisch *electrostatic embedding* (ESE) genannt. In diesem Ansatz verschwinden die Unterschiede in der Berechnung der Pseudo- und der tatsächlichen Zustandsenergien:

$$E_k^{\text{ESE}} = \langle \text{CI}_k | \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V}^{\text{ESE}} | \text{CI}_k \rangle + E_{\text{inact}}[\hat{H}^{(0)}] = \tilde{E}_k^{\text{ESE}}[\hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V}^{\text{ESE}}], \quad (4.29)$$

$$\omega_k^{\text{ESE}} = \tilde{E}_k - \tilde{E}_0 = E_k - E_0. \quad (4.30)$$

Wenn eine CASSCF-Rechnung innerhalb einer FDE-Rechnung für das Subsystem A durchgeführt wird, werden die MO nach Gleichung (3.9) und Gleichung (3.26) inklusive dem FDE-Potential gerechnet:

$$F_{pq}^{\text{kern}} = h_{pq} + \mathcal{V}_{pq}^{\text{A}} + \sum_i [2(pq|ii)_{\text{DF}} - (pi|qi)_{\text{DF}}], \quad (4.31)$$

$$F_{pq}^{\text{kern}'} = h'_{pq} + \mathcal{V}_{pq}^{\text{A}'} + \sum_i [2(pq|ii)'_{\text{DF}} - (pi|qi)'_{\text{DF}}]. \quad (4.32)$$

Das FDE-Potential, das in den Dimensionen der Atomorbitale abgespeichert ist, wird ebenso wie die Eielektronenintegrale h mit den jeweils optimierten MO-Koeffizienten transformiert:

$$\mathcal{V}'_{pq} = \sum_{\mu\nu} \kappa'_{p\mu}{}^T \mathcal{V}_{\mu\nu} \kappa'_{\nu q}. \quad (4.33)$$

Dabei greift auch hier die Verwendung von SA-CASSCF oder SS-CASSCF. Die verwendeten Dichten enthalten im Rahmen des CI-Schrittes einer CASSCF-Rechnung die intrinsisch in den CI-Lösungsvektoren enthaltenen Umgebungseffekte.

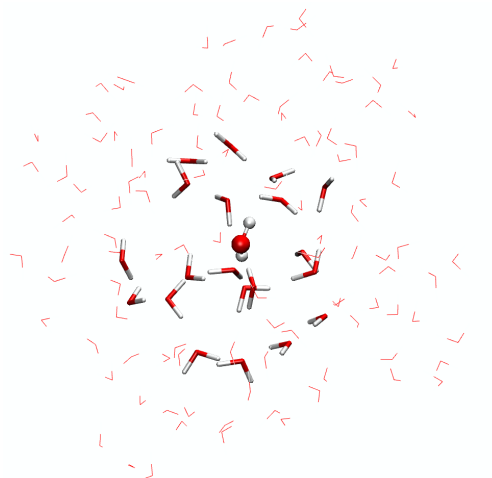


Abbildung 4.12: Modellsystem aus 128 Wasser-Molekülen [3].

4.4 Der Einfluss von Umgebungseffekten und Korrelation auf elektronisch angeregte Zustände

Im Folgenden wird untersucht, in welchem Verhältnis der Einfluss von Umgebungseffekten zu der Behandlung der Korrelation bezüglich den Eigenschaften elektronisch angeregter Zustände steht. Teilergebnisse aus diesem Kapitel sind bereits in [3] veröffentlicht worden. Als erstes Beispiel wird dabei ein Modellsystem aus 128 Wasser-Molekülen betrachtet. Ein Wasser-Molekül, umgeben von 127 anderen Wasser-Molekülen, wird im Rahmen mehrerer FDE-Rechnungen untersucht.

In Abbildung 4.12 ist das Testsystem zu sehen. Das aktive Wasser-Molekül, das mit verschiedenen CASCI und CI(n) Methoden und def2-TZVP [104, 124] Basis berechnet wird, ist mittig in der Kugel-und-Stab Darstellung zu sehen. Als Referenzwerte dienen dieselben Berechnungen, in denen das aktive Wasser-Molekül mit CC2 berechnet wurde. Mit MP2/def2-SVP [104, 124] berechnete, das aktive Wasser-Molekül direkt umgebende Wasser-Moleküle, sind stabförmig dargestellt. Alle anderen Moleküle werden mit PBE/def2-SVP berechnet. Eine solche Rechnung wird als 'WF-in-MP2-in-DFT' bezeichnet. Die Berechnungen werden an einem Schnappschuss einer Moleküldynamik-Simulationsrechnung durchgeführt und es wird keine Mittelung über mehrere Schnappschüsse gemacht. Die Ergebnisse der CI-Rechnungen sind daher vor allem im Vergleich zu den CC2-Referenzwerten zu bewerten. Alle Verschiebungen werden relativ zum isolierten aktiven Wasser-Molekül berechnet. Die Geometrien wurden für die verschiedenen Rechnungen nicht relaxiert, damit nur elektronische Beiträge diskutiert werden. Von diesem Pseudo-Vakuum aus werden nach und nach Wasser-Moleküle in aufsteigendem Abstand zum aktiven Wasser-Molekül hinzugefügt. Die Ergebnisse sind in

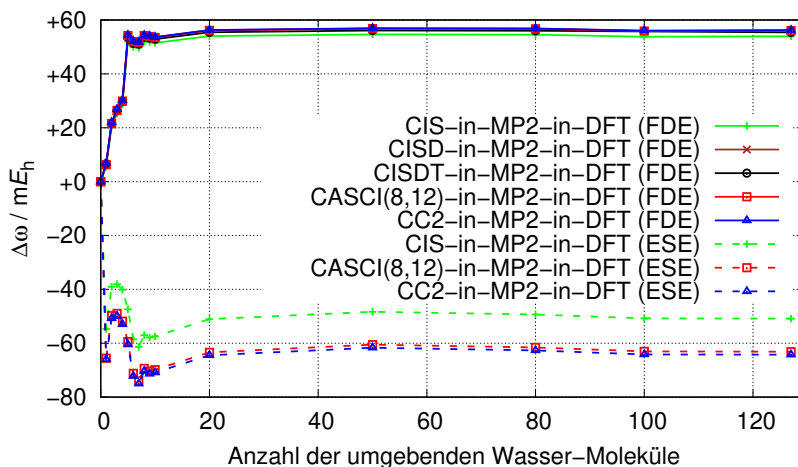


Abbildung 4.13: Solvatochrome Verschiebung der vertikalen Anregungsenergie der niedrigsten Triplettanregung ω_{T_1} eines Wasser-Moleküls umgeben von einer zunehmenden Anzahl umgebender Wasser-Moleküle. Die Vakuumwerte mittels derer die Verschiebungen berechnet wurden, sind in Tabelle 4.5 aufgeführt [3].

den Abbildungen 4.13 und 4.14 und in den Tabellen 4.5 und 4.6 gesammelt.

In den Abbildungen sind die mit verschiedenen Methoden und steigender Anzahl an Umgebungsmolekülen berechneten Verschiebungen der Anregungsenergie und des Dipolmoments gezeigt. Dabei wurde sowohl FDE, als auch das elektrostatische Embedding (ESE) verwendet, bei dem keine nicht-additiven Austausch-Korrelationsbeiträge und keine nicht-additiven kinetischen Beiträge in die Berechnung der Umgebungspotentiale eingehen. In Tabelle 4.5 werden Berechnungen zusätzlicher Methoden jedoch nur unter Verwendung des FDE gezeigt. Abbildung 4.13 zeigt die solvatochrome Verschiebung der niedrigsten Triplett Anregungsenergie unter Verwendung verschiedener WF-Methoden mit je FDE und ESE. Zahlen für diese Methoden sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Die Ergebnisse lassen folgende Rückschlüsse zu: (a) FDE und ESE berechnen die Verschiebung der Anregungsenergie deutlich unterschiedlich. Dabei verbessert das FDE gegenüber dem ESE die Betrachtung der Umgebung, da repulsive Beiträge mit in die Rechnung einfließen, was in Abbildung 4.13 deutlich zu sehen ist, da ESE die Verschiebung sogar mit einem anderen Vorzeichen berechnet wie FDE. (b) In Bezug auf die Expansion der Wellenfunktion liefern verschiedene Methoden ausreichend genaue Ergebnisse für die solvatochrome Verschiebung der Anregungsenergie. Lediglich CI(2) (CISD) überschätzt die Anregungsenergie.

Tabelle 4.5: Vertikale Anregungsenergien ω_{T_1} und ω_{S_1} und ihre solvatochromen Verschiebungen $\Delta\omega_{T_1}$ und $\Delta\omega_{S_1}$ in mE_h eines Wasser-Moleküls für verschiedene Wellenfunktionsmethoden unter Verwendung von WF-in-MP2-in-DFT, siehe auch Abbildung 4.13. Oszillatorstärken in Klammern.

Methodik	Bes.	Vir.	S_1			T_1		
			ω	$\Delta\omega_{50^a}$	$\Delta\omega_{127^a}$	ω	$\Delta\omega_{50^a}$	$\Delta\omega_{127^a}$
CASCI(8,12)	8	16	290.4 (0.035)	+59.1	+58.3	272.5	+56.8	+56.1
CI(1)	8	76	332.3 (0.037)	+57.4	+56.7	303.1	+54.6	+54.0
CI(2)	8	76	447.1 (0.053)	+59.1	+58.4	429.0	+65.9	+65.2
CI(3)	8	76	303.7 (0.037)	+58.6	+57.8	284.1	+56.0	+55.4
RVS-CI(3) ($1 \cdot 10^{-4}$) ^b	8	48	303.4 (0.037)	+58.9	+58.4	285.0	+56.9	+56.2
RVS-CI(4) ($1 \cdot 10^{-4}$) ^b	8	48	298.9 (0.037)	+59.3	+58.6	281.6	+57.1	+56.4
CCS	8	76	332.2 (0.037)	+57.4	+56.6	303.0	+54.6	+53.9
CC2	8	76	288.2 (0.037)	+59.4	+58.6	269.7	+56.9	+56.2

^a Anzahl der umgebenden Wasser-Moleküle.

^b Schwellenwert der MP2-Dichte.

gie signifikant. Dieses Verhalten ist bekannt und kann auch im Beispiel des HF-Moleküls, siehe Abschnitt 2.2, beobachtet werden. Die CAS(8,12)-Rechnungen zeigen ebenso Verschiebungen, die mit einer Abweichung von ungefähr 5 mE_h gut mit den CC2-Referenzwerten übereinstimmen. Dies ist auf den großen aktiven Raum zurückzuführen, der alle Valenzelektronen enthält. Der RVS-Ansatz führt zu Anregungsenergien, die weniger als 1 mE_h von den mit dem vollen sekundären Raum berechneten Werten abweichen. Die Verschiebungen stimmen dabei noch genauer überein.

Die Verschiebungen des Dipolmoments werden mit ESE und mit FDE ähnlich berechnet. Auch der Einfluss der Expansion der Wellenfunktion ist insignifikant. Für diesen Schnappschuss ist die Verschiebung des Dipolmoments ungefähr +0.6 Debye. Dies entspricht der Verschiebung im Makrosystem von $+(1.0 \pm 0.6)$ Debye [1, 2].

Es ist zu sehen, dass das Hinzufügen von zusätzlichen Wasser-Molekülen einen signifikanten Einfluss auf die solvatochrome Verschiebung der Anregungsenergien hat. Dabei ist die Verschiebung bei ungefähr 50 umgebenden Wasser-Molekülen auskonvergiert, was einer Systemgröße entspricht, die deutlich die Anwendbarkeit konventioneller CI-Methoden überschreitet. Der Effekt der Umgebung ist auf alle hier betrachteten Eigenschaften ebenso gross wie der der Korrelation. Die Anregungsenergien, die mit CI(1) berechnet werden, unterscheiden sich zu den mit CI(3) berechneten um ungefähr 20 bis 40 mE_h , während die solvatochrome Verschiebung größer als 50 mE_h ist. Die Differenz im berechneten Dipolmoment zwischen CI(1) und CI(3) beträgt ungefähr 0.07 Debye, während die Umgebung das Dipolmoment um ungefähr 0.6 Debye verschiebt.

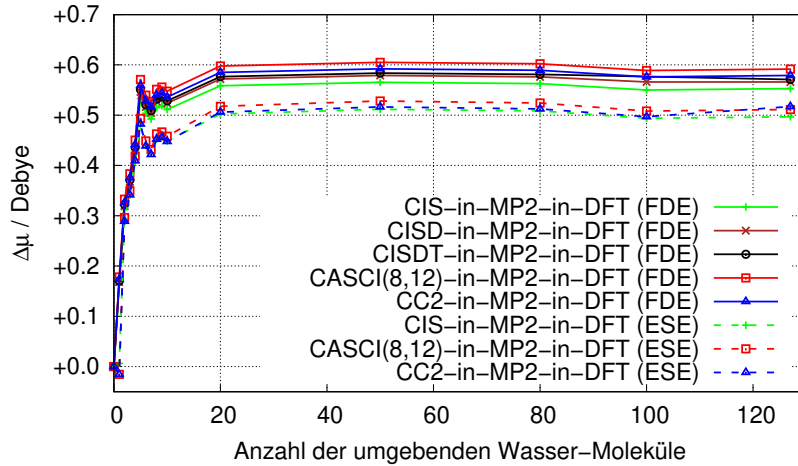


Abbildung 4.14: Solvatochrome Verschiebung des Grundzustandsdipolmoments eines Wasser-Moleküls umgeben von einer zunehmenden Anzahl umgebender Wasser-Moleküle. Die Vakuumwerte mittels derer die Verschiebungen berechnet wurden, sind in Tabelle 4.5 aufgeführt [3].

Tabelle 4.6: Grundzustandsdipolmoment μ_{S_0} und Verschiebung $\Delta\mu_{S_0}$ in Debye des Grundzustandes eines Wasser-Moleküls für verschiedene Wellenfunktionsmethoden unter Verwendung von WF-in-MP2-in-DFT, siehe auch Abbildung 4.14.

Methodik	Bes.	Vir.	S_0		
			μ	$\Delta\mu_{50^a}$	$\Delta\mu_{127^a}$
CASCI(8,12)	8	16	2.07	+0.61	+0.59
CI(1)	8	76	2.16	+0.57	+0.55
CI(2)	8	76	2.11	+0.58	+0.57
CI(3)	8	76	2.09	+0.59	+0.57
RVS-CI(3) ($1 \cdot 10^{-4}$) ^b	8	48	2.09	+0.59	+0.58
RVS-CI(4) ($1 \cdot 10^{-4}$) ^b	8	48	2.08	+0.60	+0.58
CCS	8	76	2.16	+0.57	+0.55
CC2	8	76	2.09	+0.59	+0.58

^a Anzahl der umgebenden Wasser-Moleküle.

^b Schwellenwert für die MP2-Dichte.

4.5 Umgebungseffekte in einem Rhodopsin-Modellsystem

Die CASSCF-Methode wurde, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, mit dem FDE-Ansatz verknüpft. Die Verwendung von CASSCF in Verbindung mit FDE erlaubt die Optimierung von MO-Koeffizienten von Systemen in komplexen Umgebungen.

So sind zum Beispiel die Eigenschaften des Rhodopsins, eines Chromophors, stark von seiner Umgebung abhängig [8]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Funktion der CASSCF-Methode an diesem Beispiel getestet. Das verwendete Modellsystem ist in Abbildung 4.15 dargestellt.

Alle Rechnungen am aktiven Retinal-Molekül wurden in einer def2-TZVP-Basis durchgeführt. Die Umgebungsmoleküle wurden mit B3LYP in einer def2-SVP-Basis berechnet. Die Vakuum-Rechnungen am isolierten Retinal wurden an der Rhodopsin-Geometrie ohne Optimierung der Geometrie in der Gasphase durchgeführt, um nur elektronische Einflüsse auf die Eigenschaften zu betrachten. Das Retinal hat in dieser Basis ungefähr 1000 Raumorbitale. Mit dem RVS-Ansatz kann deren Anzahl signifikant verringert werden.

In Tabelle 4.7 sind die Grundzustandsdipolmomente des Retinal-Moleküls, berechnet mit SS[S₀]-CASSCF(10,10), CASCI(10,10) und B3LYP aufgelistet. Die CASSCF-Rechnungen wurden für drei verschieden große sekundäre Räume durchgeführt. Hierbei werden drei strenge Schwellenwerte verwendet, um den MO-Raum stark zu verringern. In allen CASCI- und CASSCF-Rechnungen wurde der RVS-Ansatz verwendet. Als Vergleich wurden Rechnungen mit B3LYP durchgeführt. Die Verschiebungen $\Delta\mu_{S_0}$ sind die Differenzen der Dipolmomente des Retinals, berechnet mit und ohne Umgebungsmoleküle.

Im Vergleich zu den B3LYP-Rechnungen die Verschiebung des Grundzustandsdipolmoments auch für kleine sekundäre Räume ähnlich der mit B3LYP berechneten Werte erhalten.

Tabelle 4.7: Grundzustandsdipolmomente μ_0 des Retinal-Moleküls sowie Verschiebungen $\Delta\mu_0$ dieser durch Umgebung des Retinal-Moleküls in Debye, def2-TZVP-Basis. Verwendung der SCF-Dichte für Rhodopsin FDE-Rechnungen. SS[S₀]-CASSCF.

Methodik	Elektr. ^a	Akt. ^b	$\mu_{S_0}^c$	$\Delta\mu_{S_0, \text{FaT}[0]}$	$\Delta\mu_{S_0, \text{FaT}[1]}$
CASSCF(10,10)	10 (178)	20 (152)	46.358	+7.528	+7.480
	10 (178)	20 (302)	46.601	+7.420	+7.361
	10 (178)	20 (794)	47.243	+6.922	+6.856
CASCI(10,10)	10 (178)	20 (152)	43.863	+8.752	+8.697
B3LYP	188	1818	42.794	+9.702	+9.638

^a Anzahl der aktiven Elektronen; inaktive Elektronen in Klammern

^b Anzahl der aktiven Spinorbitale; sekundäre in Klammern

^c Werte für das isolierte Retinal-Molekül

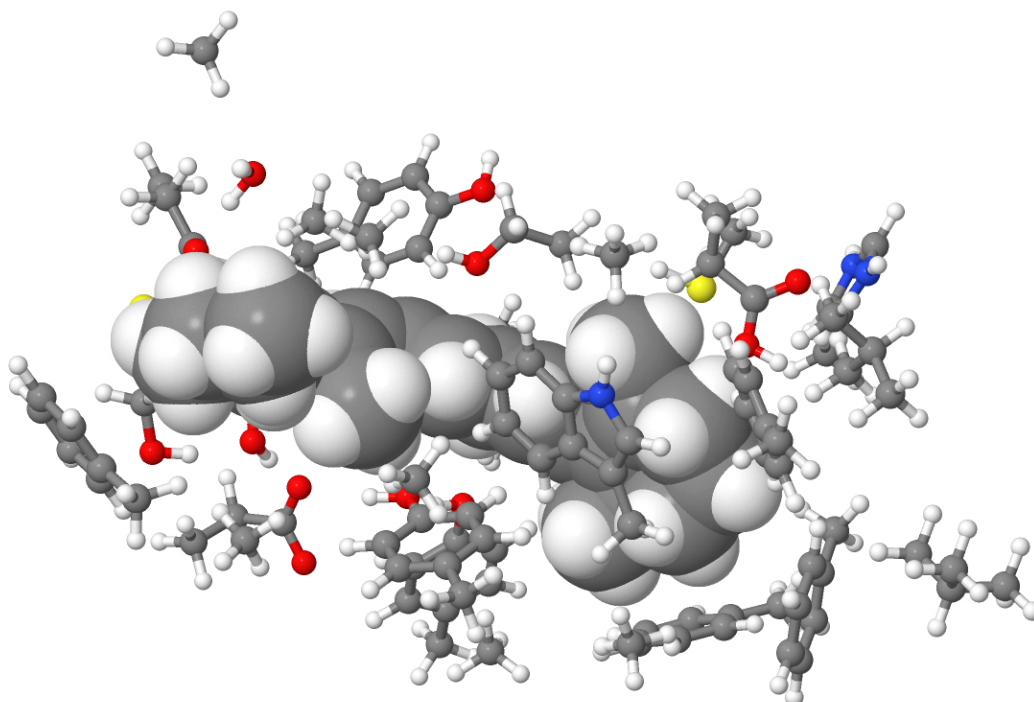


Abbildung 4.15: Rhodopsin-Modell von Zhou et al. [144]. Kohlenstoff in grau, Wasserstoff in weiß, Stickstoffatome in blau, Sauerstoffatome in rot und Schwefelatome in gelb.

Die Abweichungen zwischen den Methoden sind im Vergleich zum Wert des Gesamtdipolmoments klein. Die Optimierung der MO-Koeffizienten im isolierten Retinal mit SS[S₀]-CASSCF führt zu einer Verschiebung des Dipolmoments von ungefähr +3 Debye im Vergleich zu den CASCI(10,10)-Rechnungen und um ungefähr +4 Debye im Vergleich zu den B3LYP-Rechnungen. Die Verschiebungen durch die Umgebungseffekte sind bei allen SS[S₀]-CASSCF(10,10)-Rechnungen mit ungefähr +7 Debye sehr ähnlich.

Dabei ist die Verschiebung bei den CASCI(10,10)-in-B3LYP- und den B3LYP-in-B3LYP-Rechnungen um circa 1 bis 2 Debye höher im Vergleich zu den SS[S₀]-CASSCF(10,10)-Rechnungen. Dadurch liegen die Grundzustandsdipolmomente für die FDE-Rechnungen inklusive den Umgebungsmolekülen für alle verwendeten Methoden sehr nahe beieinander. Der Unterschied zwischen B3LYP-in-B3LYP und der SS[S₀]-CASSCF-Rechnung mit 152 sekundären Spinorbitalen beträgt für die FDE-Rechnungen 1.5 Debye, während die Vakuum-Grundzustandsdipolmomente einen Unterschied von 3.6 Debye aufweisen.

Aus den CASSCF-Rechnungen werden optimierte MO und NO erhalten. Die aktiven natürlichen Orbitale des Grundzustandes sind in Abbildung 4.16 für das isolierte Retinal-Molekül und in Abbildung 4.17 für das Retinal in seiner Umgebung dargestellt. In den zustandsspezifischen SS[S₀]-CASSCF(10,10)-Rechnungen wurden zusätzlich mehrere angeregte Zustände berechnet. Die Anregungsenergie des ersten angeregten Singulett-Zustandes

S_1 , die jeweilige zu dem Zustand gehörende Oszillatorstärke und das Dipolmoment sind in Tabelle 4.8 angegeben.

Die CASCI-Rechnungen ergeben Anregungsenergien ω_{S_1} , die um ungefähr +1 eV verschoben sind, was doppelt so hoch ist wie die mit CC2 berechnete Verschiebung von 0.45 eV. Dies ist durch die fehlende Berechnung der dynamischen Korrelation und der Optimierung der Orbitale auf den Grundzustand zu erklären. Im Rahmen einer SS[S_0]-CASSCF-Rechnung werden die MO auf den Grundzustand optimiert. Daher ist es verständlich, dass die Anregungsenergien mit ungefähr 4.6 eV deutlich über den mit CC2 berechneten Referenzwerten liegen. Während die Verschiebungen, die mit CASCI(10,10) berechnet wurden, im Einklang mit den mit CC2 berechneten Ergebnissen stehen, sind SS[S_0]-CASSCF-Rechnungen für eine quantitative Analyse der Anregungsenergien, erwartungsgemäß nicht sinnvoll. Die Verschiebung der Eigenschaften des Zustandes wie Oszillatorstärken und Dipolmomente ist für CASCI und CASSCF ähnlich. Lediglich die Berechnung der Oszillatorstärke im Vakuum mit 302 sekundären Spinorbitalen ergibt eine Oszillatorstärke, die stark von denen aus allen anderen Rechnungen abweicht. Die Oszillatorstärke, berechnet mit 794 sekundären Spinorbitalen liegt im Vakuum höher im Vergleich zu der mit 152 sekundären Spinorbitalen und erfährt kaum Verschiebung durch die Umgebungsmoleküle.

Die Verwendung des RVS-Ansatzes hat in den hier vorgestellten Rechnungen großen Einfluss auf die berechneten Eigenschaften. Jedoch sind die verwendeten sekundären Räume bezogen auf die Gesamtgröße des Raumes sehr klein, wodurch die Beschreibung des Orbitalraums stärker beeinflusst wird, als zum Beispiel bei den RVS-Testrechnungen am HF-Molekül.

Tabelle 4.8: Anregungsenergien ω_{S_1} in eV, Dipolmoment in Debye und Oszillatorstärken ohne Einheiten des Retinal-Moleküls sowie Verschiebungen $\Delta\omega_{S_1}$ dieser durch Umgebung des Retinal-Moleküls in eV, def2-TZVP Basis. Verwendung der SCF-Dichte für Rhodopsin-FDE-Rechnungen. SS[S₀]-CASSCF für alle CASSCF-Rechnungen. Die mit CC2 berechnete Anregungsenergie ω_{S_1} beträgt 2.16 eV und die Verschiebung der ω_{S_1} Anregungsenergien beträgt +0.45 eV [8].

Methodik	Elektr. ^a	Akt. ^b	$\omega_{S_1}^c$	$\Delta\omega_{S_1, \text{FaT}[0]}$	$\Delta\omega_{S_1, \text{FaT}[1]}$
CASSCF(10,10)	10 (178)	20 (152)	4.69	+1.23	+1.30
	10 (178)	20 (302)	4.56	+1.04	+1.09
	10 (178)	20 (794)	5.30	+1.01	+1.06
CASCI(10,10)	10 (178)	20 (152)	3.47	+0.56	+0.52

Methodik	Elektr. ^a	Akt. ^b	$f_{S_1}^c$	$\Delta f_{S_1, \text{FaT}[0]}$	$\Delta f_{S_1, \text{FaT}[1]}$
CASSCF(10,10)	10 (178)	20 (152)	1.754	+0.162	+0.175
	10 (178)	20 (302)	0.893	+0.910	+0.964
	10 (178)	20 (794)	1.903	+0.008	+0.000
CASCI(10,10)	10 (178)	20 (152)	1.762	+0.291	+0.321

Methodik	Elektr. ^a	Akt. ^b	$\mu_{S_1}^c$	$\Delta\mu_{S_1, \text{FaT}[0]}$	$\Delta\mu_{S_1, \text{FaT}[1]}$
CASSCF(10,10)	10 (178)	20 (152)	40.28	+9.47	+9.35
	10 (178)	20 (302)	41.53	+8.79	+8.53
	10 (178)	20 (794)	42.37	+7.69	+7.59
CASCI(10,10)	10 (178)	20 (152)	39.05	+10.41	+10.21

^a Anzahl der aktiven Elektronen; inaktive Elektronen in Klammern

^b Anzahl der aktiven Spinorbitale; sekundäre in Klammern

^c Werte für das isolierte Retinal-Molekül

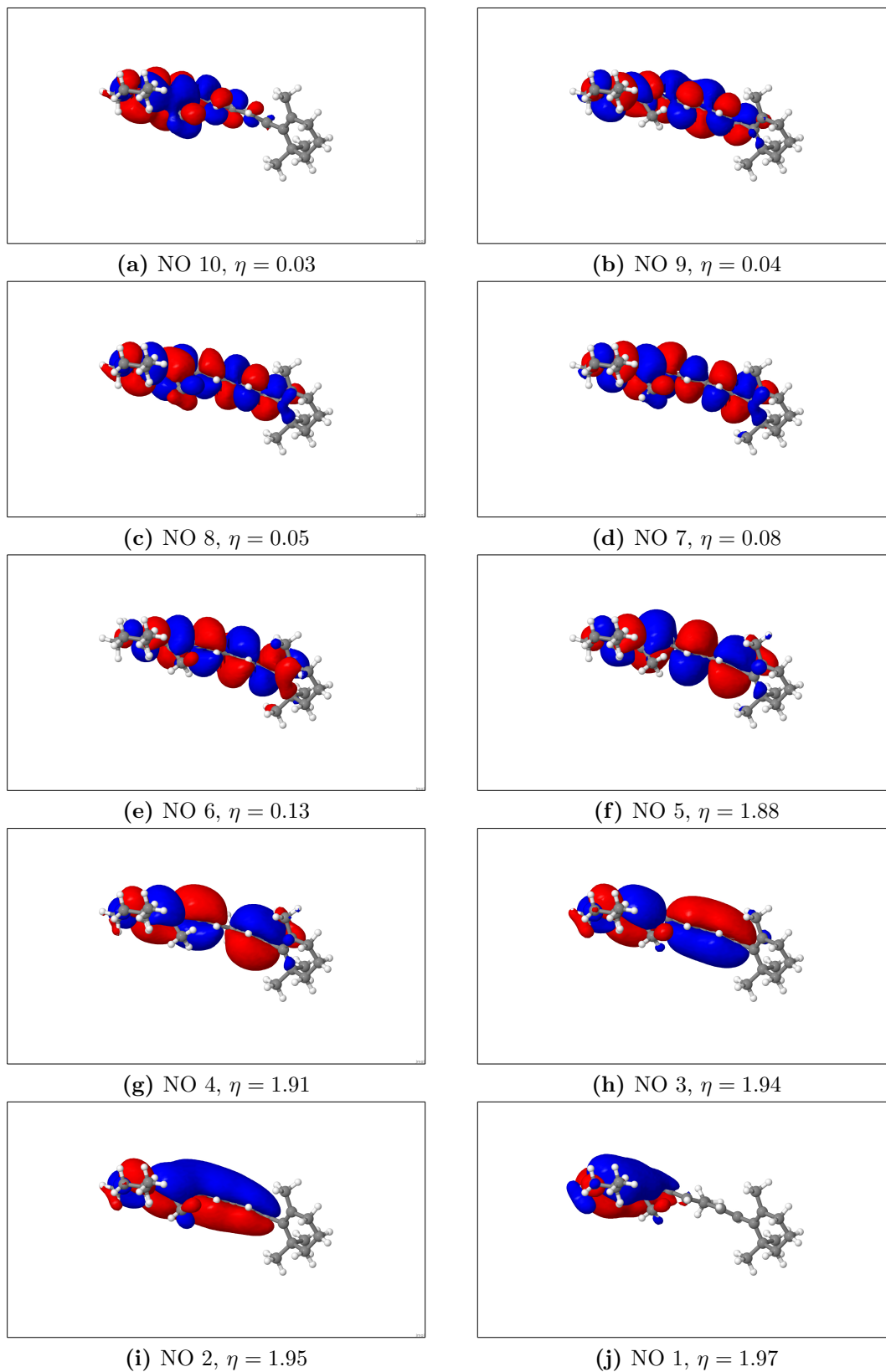


Abbildung 4.16: Die aktiven NO des Grundzustandes einer konvergierten SS[S₀]-CASSCF(10,10)-Rechnung am isolierten Retinal-Molekül.

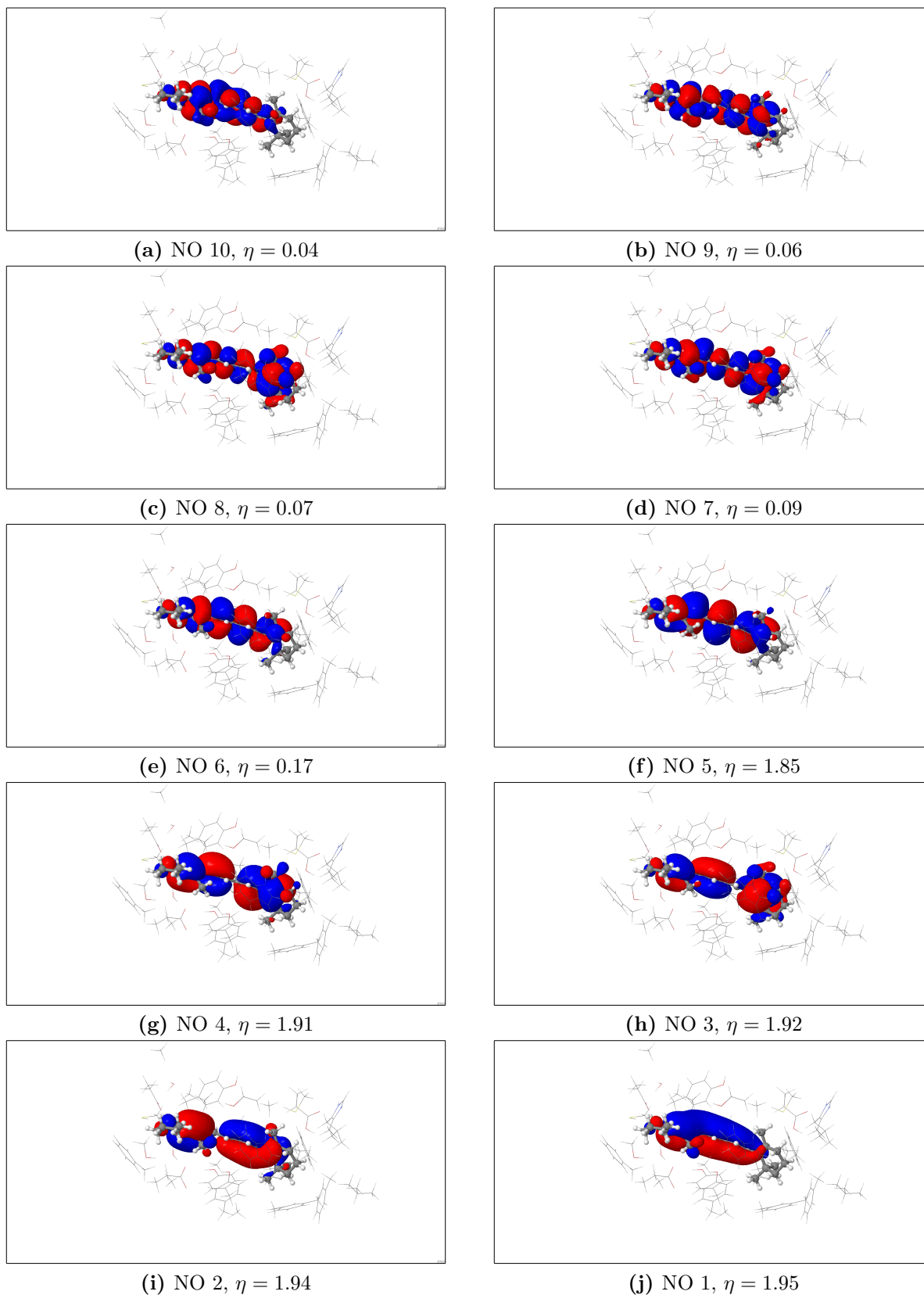


Abbildung 4.17: Die aktiven NO des Grundzustandes des Retinal-Molekül Subsystems einer konvergierten SS[S₀]-CASSCF(10,10)-in-DFT-Rechnung mit 152 sekundären Spinorbitale mit FaT[0] Profil am Rhodopsin System.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Der Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von Umgebungseinflüssen auf die statische und dynamische Korrelation elektronischer Zustände. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Betrachtung der Einflüsse auf Anregungsenergien und Eigenschaften elektronisch angeregter Zustände. Um eine getrennte Betrachtung der statischen und dynamischen Korrelation vornehmen zu können, wurden im KOALA-Programmpaket eine direkte CI-Methode und eine Fock-Operator CASSCF-Methode implementiert und mit dem FDE-Ansatz verbunden.

Der im KOALA-Programmpaket vorhandene FDE-Ansatz wurde erweitert, um offensichtliche Systeme behandeln zu können. Dies erlaubt die Berechnung von Systemen in höheren Spinzuständen, um zum Beispiel Spinpolarisierungen zwischen einzelnen Subsystemen behandeln zu können. An einem Ethen-Neon Testsystem und einem Ethen-Dimer wird dargestellt, wie ein geladenes Ethen-Molekül den Spin einer ungeladenen Umgebung polarisieren kann. Das Ethen-Molekül liegt dabei in einem Dublett-Spinzustand vor, wodurch die Verwendung spinabhängiger FDE-Potentiale erforderlich wird.

Für die Implementierung der CI-Methoden wurde ein offener Ansatz des direkten CI-Algorithmus gewählt, der es erlaubt, von CIS bis FCI alle möglichen CI(n)-Expansionen der Wellenfunktion als auch CASCI-Wellenfunktionen zu behandeln. Der implementierte CI-Algorithmus umfasst effiziente Methoden zur Berechnung wie die Siegbahn-Intermediate und dem DF-Ansatz für die Berechnung der Zweielektronenintegrale. Des Weiteren erlaubt die Implementierung eines CASSCF-Ansatzes die Optimierung von MO-Koeffizienten und die Behandlung multireferenter Systeme im KOALA-Programm. Die CASSCF-Methode kann auch in Verbindung mit dem FDE-Ansatz verwendet werden, um Umgebungseinflüsse auf die mit CASSCF optimierten Molekülorbitale einzubeziehen.

An einem Naphthalendimer wird gezeigt, wie die Kopplung von Anregungsenergien ausreichend mit zustandsgemittelten SA-CASSCF-Rechnungen reproduziert werden kann. Während

keine quantitative Aussage über die einzelnen Anregungsenergien getroffen werden kann, wird das qualitative Bild der angeregten Zustände zueinander über die statische Korrelation ausreichend wiedergegeben.

Die Verwendung verschiedener CI-Methoden in einem Modellsystem eines Wasserclusters zeigt, inwiefern Umgebungsmoleküle Einfluss auf Eigenschaften wie Dipolmomente oder Anregungsenergien nehmen. Dabei ist zu erkennen, dass auch hier das qualitative Bild, eine Verschiebung der Anregungsenergie um ungefähr $+55 \text{ m}E_{\text{h}}$ und des Grundzustandsdipolmoments um ungefähr $+0.6$ Debye, auch von CASCI-Rechnungen, die vorrangig die statische Korrelation berechnen, reproduziert wird. An der Verschiebung des Grundzustandsdipolmomentes eines Retinal-Moleküls durch eine supermolekulare Umgebung kann gezeigt werden, dass auch in mittelgroßen Systemen die statische Korrelation für die qualitative Betrachtung von Eigenschaften wie Dipolmomenten elektronischer Zustände ausreichend ist und diese mit dem KOALA-Programmpaket behandelt werden können.

Die Verwendung des RVS-Ansatzes in Verbindung mit CASSCF erweist sich als sinnvoll. An Testrechnungen mit dem HF-Molekül ist zu erkennen, dass Fehler durch die Verkleinerung des sekundären Orbitalraumes selbst in kleinen Orbitalräumen, die kaum Redundanzen aufweisen, klein im Vergleich zu den Fehlern sind, die durch den gewählten aktiven Raum entstehen können. Da über den RVS-Ansatz der sekundäre Raum signifikant verkleinert werden kann, ohne große Verluste in der Genauigkeit der Ergebnisse hinnehmen zu müssen, ist dies ein großer Vorteil, um den Rechenaufwand signifikant verkürzt zu können. Dabei ist nicht nur die kürzere Berechnungszeit der Integrale von Bedeutung, sondern auch häufig ein besseres Konvergenzverhalten.

Die Erweiterung des FDE-Ansatzes um die Möglichkeit, offenschalige Systeme zu behandeln, ermöglicht die Untersuchung von spinabhängigen Phänomenen in supermolekularen Systemen. Außerdem ist die Erweiterung für die Implementierung von Gradienten offenschaliger Systeme ein notwendiger erster Schritt. Die Implementierungsarbeiten in dieser Arbeit ermöglichen die Verwendung verschiedener CI-Methoden und der Fock-Operator CASSCF-Methode in Verbindung mit dem FDE-Ansatz. Erst diese Verbindung ermöglicht die getrennte Untersuchung von Umgebungseinflüssen auf die statische und dynamische Korrelation elektronisch angeregter Zustände. In den Untersuchungen ist zu erkennen, dass die Betrachtung von sowohl Korrelations- als auch Umgebungseffekten essentiell ist, da die molekularen Eigenschaften in komplexen Systemen von beiden Effekten stark abhängig sind. Die offene Implementierung erlaubt auch die Behandlung von Systemen, die von statischer Korrelation dominiert sind. Ferner können mit der implementierten CASSCF-Methode Molekülorbitale auch multireferenter Zuständen unter Umgebungseinflüssen optimiert werden. Über die mit den CI-Methoden erhaltenen Elektronendichten lassen sich natürliche Orbitale

und auch natürliche Übergangorbitale zwischen zwei elektronischen Zuständen berechnen. Unter Verwendung des RVS-Ansatzes kann der Rechenaufwand einer CASSCF-Rechnung dabei signifikant verringert werden. Aufbauend auf den in dieser Arbeit durchgeführten Implementierungen können Erweiterungen für die CASSCF-Methoden implementiert werden, um die Behandlung von dynamischen Korrelationseffekten in komplexen, multireferenten Systemen mit FDE zu ermöglichen.

Anhang

Anhang A

Diagonalisierung der Subraummatrix

Aus der Metrik der Versuchsvektoren

$$\mathbf{S} = \mathbf{R}^T \mathbf{R}, \quad (\text{A.1})$$

wird die Transformationsmatrix \mathbf{X} gebildet, so dass

$$\mathbf{X}^T \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}, \quad (\text{A.2})$$

und

$$\boldsymbol{\alpha}' = \mathbf{X}^{-1} \boldsymbol{\alpha}, \quad \boldsymbol{\alpha} = \mathbf{X} \boldsymbol{\alpha}'. \quad (\text{A.3})$$

Für die Diagonalisierung werden die Versuchsvektoren durch die orthonormalen, transformierten Vektoren substituiert:

$$\tilde{\mathbf{A}} \mathbf{X} \boldsymbol{\alpha}' = \mathbf{S} \mathbf{X} \boldsymbol{\alpha}' \boldsymbol{\lambda}. \quad (\text{A.4})$$

Durch Multiplikation von links mit \mathbf{X}^T wird daraus

$$(\mathbf{X}^T \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{X}) \boldsymbol{\alpha}' = (\mathbf{X}^T \mathbf{S} \mathbf{X}) \boldsymbol{\alpha}' \boldsymbol{\lambda}. \quad (\text{A.5})$$

Wenn nun $\tilde{\mathbf{A}}' = \mathbf{X}^T \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{X}$ definiert wird, kann die Diagonalisierung durchgeführt werden mit:

$$\tilde{\mathbf{A}}' \boldsymbol{\alpha}' = \boldsymbol{\alpha}' \boldsymbol{\lambda}. \quad (\text{A.6})$$

Eine anschließende Rücktransformation $\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{X} \boldsymbol{\alpha}'$ ergibt dann die Eigenvektoren der Matrix $\tilde{\mathbf{A}}$.

Anhang B

Die Berechnung der Stringadressen über das GRMS-Adressierungsschema

Ein Spinstring $|I_\tau\rangle$ kann durch einen Pfad P_τ^I über verschiedene Gitterpunkte in einem Gitter definiert werden, bei welchem das Fermivakuum $|\text{vac}\rangle$ und $P_0^{I_\tau}$ als $(0,0)$ definiert wird:

$$P_i^{I_\tau} = P_{i-1}^{I_\tau} + (\epsilon_i^{I_\tau}, 1). \quad (\text{B.1})$$

In einem Testsystem mit vier Elektronen in neun Raumorbitalen kann ein solches Gitter, in dem alle möglichen Pfade enthalten sind, wie in Abbildung B.1a dargestellt werden. Die beispielhaften Spinstrings $|1234\rangle$ und $|1345\rangle$ sind dann in grün und rot in Abbildungen B.1b und B.1c zu sehen.

Über Gewichtungen in diesem Gitter, kann jeder Determinante dann eine einzigartige Adresse zugewiesen werden, um darüber die Elemente der Kopplungsmatrizen anzusteuern. Jeder Gitterpunkt wird dann mit W_p^i für $i \in 1, N_\tau$ und $p \in 1, M$ gewichtet. Die Gewichte können rekursiv berechnet werden:

$$W_p^i = W_{p-1}^i + W_{p-1}^{i-1}, \quad W_0^0 = 1. \quad (\text{B.2})$$

Die Diagonalverbindungen zwischen zwei Gitterpunkten werden mit $Y_p^i = W_{p-1}^i$ gewichtet. Vertikale Verbindungen haben immer ein Gewicht von 0, da sie einem nicht besetzten Raumorbital entsprechen.

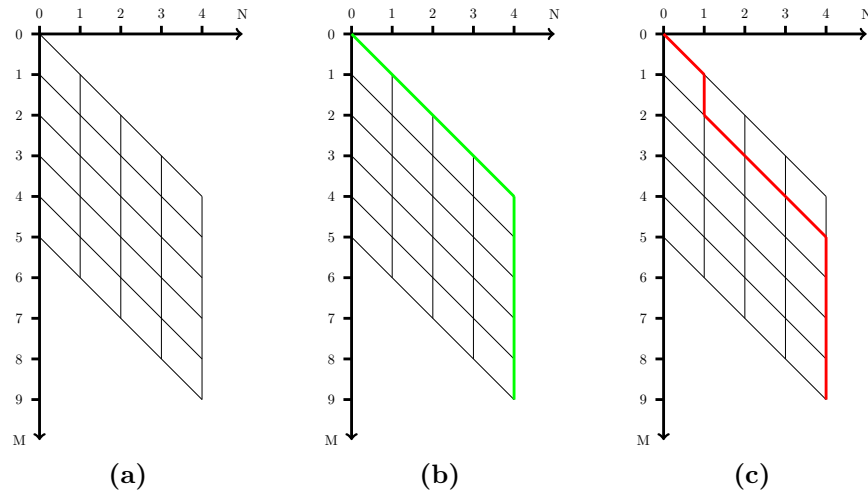


Abbildung B.1: Graphische Abbildung eines exemplarischen Determinantenraumes aus vier Elektronen N_τ in neun Raumorbitalen M und zweier beispielhafter Spinstrings $|1234\rangle$ in grün in (b) und $|1345\rangle$ in rot in (c).

Die Adresse eines Strings wird dann mit Hilfe der Gewichtungen der Diagonalbögen und den Teilchen i der Determinante I_τ , die im Orbital p erzeugt wurden, berechnet:

$$A(I_\tau) = 1 + \sum_p^M (i_p - i_{p-1}) Y_p^i. \quad (\text{B.3})$$

Im Rahmen des geblockten CI-Algorithmus werden die Adressen im Raum des Anregungsblocks erzeugt. Damit sind alle Adressen eineindeutig nur in Verbindung mit der Information des Anregungsblocks, zu dem die adressierte Determinante gehört.

Anhang C

Validierung des Codes

In Tabelle C.1 sind die Anregungsenergien ω_{T_1} und ω_{S_1} der untersten zwei angeregten Zustände des HF-Moleküls aufgetragen. Die Anregungsenergien, mit der neuen Implementierung im KOALA-Programmpaket erhalten, werden mit Anregungsenergien, wie sie mit dem MRCC-Programm [62] erhalten werden, verglichen. Die Unterschiede in den Anregungsenergien sind durch die Verwendung des *density-fitting* Ansatzes im KOALA-Programmpaket zu erklären.

Tabelle C.1: Anregungsenergien ω_{S_1} und ω_{T_1} der untersten zwei angeregten Zustände im HF Molekül (Abstand H-F 0.91996 Å), Vergleich der Anregungsenergien in mE_h mit MRCC, cc-pVDZ Basis.

Programm	S ₁		T ₁	
	MRCC	KOALA	MRCC	KOALA
CIS	437.3	437.4	405.2	405.7
CISD	505.7	505.9	484.4	484.9
CISDT	402.0	402.2	378.8	379.3

Die Implementierung der CI-Methode wurde auch mit dem Bochum-Programmpaket verglichen [145, 146]. Zusätzlich wurden für die implementierte CASSCF-Methode die Gradienten und Integrale der Berechnung des LiH-Moleküls mit dem Bochum-Programmpaket verglichen [145, 146], um eine korrekte Implementierung zu gewährleisten. Zustandsenergien von zum Beispiel LiH- und BH-Molekülen wurden mit den mit ORCA berechneten Werten verglichen [147].

Anhang D

Der RVS-Ansatz

Der *restricted-virtual space*-Ansatz beschreibt einen Ansatz, mit dem mit Hilfe der MP2-Dichte der virtuelle Orbitalraum verkleinert werden kann, ohne einen signifikanten Genauigkeitsverlust zu erleiden. Dafür wird die MP2 Grundzustandsdichtematrix gebildet:

$$D_{ab}^{\text{MP2}} = \sum_{ijc} D_{ij,abc}^{\text{MP2,kern}}. \quad (\text{D.1})$$

Der Kernelbeitrag ist

$$D_{ij,abc}^{\text{MP2,kern}} = \frac{2\langle ij|ac\rangle - \langle ij|ca\rangle}{\epsilon_{ac} - \epsilon_{ij}} \cdot \frac{2\langle ij|bc\rangle}{\epsilon_{bc} - \epsilon_{ij}} \quad (\text{D.2})$$

Die Diagonalisierung der Dichtematrix,

$$\mathbf{X}_{\text{MP2}}^T \mathbf{D}^{\text{MP2}} \mathbf{X}_{\text{MP2}} = \mathbf{d}, \quad (\text{D.3})$$

resultiert in der diagonalen Matrix \mathbf{d} , die die Eigenwerte zu den Eigenvektoren \mathbf{X}_{MP2} enthält. Die Eigenvektoren, deren Eigenwerte über einem Schwellenwert liegen, werden für den virtuellen Orbitalraum verwendet, während die anderen verworfen werden.

Aus einer zusätzlichen SVD-Zerlegung der untersten n CIS-Anregungsvektoren,

$$\mathbf{R}^{(n)} = \mathbf{U}^{(n)} \mathbf{\Sigma}^{(n)} \mathbf{V}^{(n)T}, \quad (\text{D.4})$$

wird ein Satz Vektoren \mathbf{V} erhalten. Davon können wiederum diese, deren Eigenwerte über

einem Schwellenwert liegen, dem über die Diagonalisierung der MP2-Dichtematrix erhaltenen Vektorenraum angehängt werden:

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}_{\text{MP2}} \oplus \mathbf{V}^{(1)} \oplus \mathbf{V}^{(2)} \oplus \dots \oplus \mathbf{V}^{(n)}. \quad (\text{D.5})$$

Über die Berechnung des Überlapps und eine weitere SVD-Zerlegung können dann Vektoren, deren Eigenwerte unter einem Schwellenwert liegen, entfernt werden, um lineare Abhängigkeiten zu entfernen:

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} = \tilde{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{U}} \tilde{\mathbf{\Sigma}} \tilde{\mathbf{V}}^T. \quad (\text{D.6})$$

Dadurch wird eine Matrix $\tilde{\mathbf{V}}$ mit der Eigenwertmatrix $\tilde{\mathbf{\Sigma}}$ erhalten. Ein linear unabhängiger Satz Vektoren wird dann mit

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \tilde{\mathbf{V}} \tilde{\mathbf{\Sigma}}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{D.7})$$

erhalten. Der Satz Orbitale wird so rotiert, dass sie den virtuell-virtuellen Block der Fock-Matrix diagonalisieren.

Anhang E

Die Durchführung einer CASSCF-Rechnung

Die relevanten Befehle für eine CASSCF-Rechnung in einer Konfigurationsdatei für das KOALA-Programmpaket sind:

```
[Lauf_____]
#Davidson_noise_ <on/off>
#doDF_____ on
#dCI_act_space__ <Aktive Elektr.> <Aktive MO> ; <HOMO>
#dCI_nexc_____ on <Anzahl Angeregte Zust.>
#dCI_Nminus2____ <on/off>
#doCholRISCF____ off
#CASSCF_____ on
#CASSCF_SS_SA___ <ss Zustand / sa Anzahl Zust.>
.sa_weights_____ all
#dCI_startv_smCI on <Dimension kleine CI>

[Konvergenz]
#ci_max_iter_____ <Max. Iterationen CI>
#ci_conv_thresh_ <CI/CASSCF Energie Konvergenz>
#casscf_conv_____ <CASSCF Dichte Konvergenz>
#casscf_max_mic_ <Anzahl Mikroiterationen> <Anzahl Makro ohne Mikro>
#casscf_max_mac_ <Anzahl Makroiterationen>
```

Neben diesen Standard-Befehlen gibt es einige, die nur in speziellen Fällen verwendet werden müssen:

```
.dCI_act_orbs_____ <Explizite Liste der aktiven Orbitale>
#CASSCF_B_shift_ <Shift Wert>
#CASSCF_DIIS_____ <mac/mic> <Anzahl DIIS-Vektoren> <Grenzwert>
#CASSCF_damp_____ mic <Startgewicht> <Schrittweite> <Endgewicht>
```

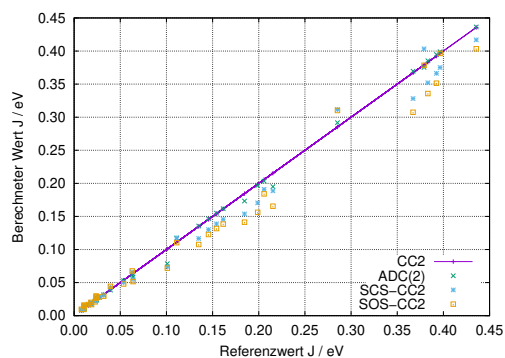
Anhang E. Die Durchführung einer CASSCF-Rechnung

```
.sa_weights_____ <explizite Zustandsgewichte>  
#CASSCF_smCIreca <on/off> (Neue Berechnung der Startvektoren in jeder  
Makroiteration)
```

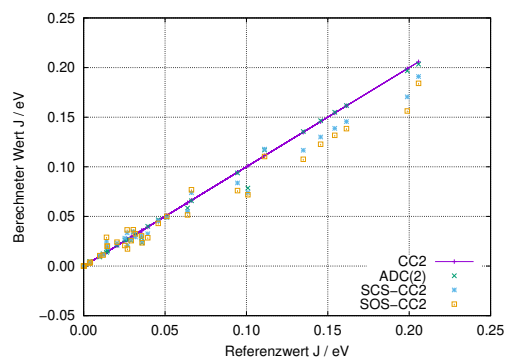
Eine CASSCF-Rechnung wird mit dem `calc.ex` Programm des KOALA-Programmpakets gestartet.

Anhang F

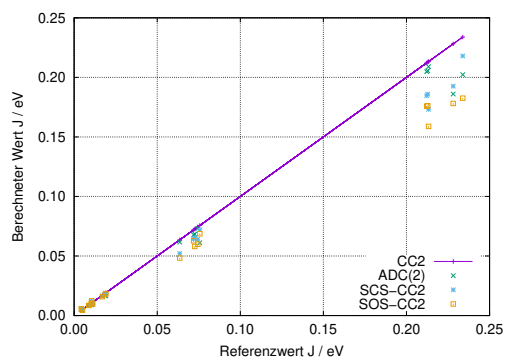
Exzitonische Kopplungen von aromatischen Dimersystemen



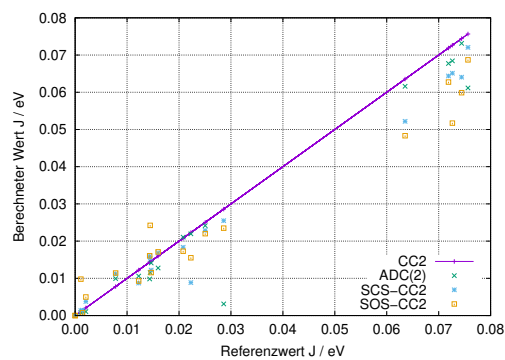
(a) Korrelationsplot der Abstandsabhängigen exzitonischen Kopplungen der Acene und DNA-Basen.



(b) Korrelationsplot der Winkelabhängigen exzitonischen Kopplungen der Acene und DNA-Basen.



(c) Korrelationsplot der Abstandsabhängigen exzitonischen Kopplungen der Naphthyridine.



(d) Korrelationsplot der Winkelabhängigen exzitonischen Kopplungen der Naphthyridine.

Abbildung F.1: Verschiedene Korrelationsplots von exzitonischen Kopplungen einer Auswahl von Testmolekülen.

Tabelle F.1: Abstandsabhängige exzitonische Kopplungen $J(r)$ verschiedener Acene und der DNA-Basen Guanin und Purin in eV.

Molekül	Abstand / Å	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	ADC(2)
Naphthalen	3.5	0.367	0.328	0.307	0.370
	4.0	0.135	0.117	0.108	0.136
	5.0	0.023	0.022	0.021	0.023
	6.0	0.010	0.010	0.010	0.010
Anthrazen	3.5	0.383	0.352	0.336	0.385
	4.0	0.146	0.130	0.123	0.147
	5.0	0.024	0.026	0.027	0.024
	6.0	0.011	0.013	0.014	0.011
Tetrazen	3.5	0.392	0.366	0.351	0.395
	4.0	0.154	0.139	0.132	0.155
	5.0	0.024	0.027	0.029	0.024
	6.0	0.011	0.014	0.015	0.011
Pentazen	3.5	0.396	0.375	0.396	0.399
	4.0	0.161	0.146	0.138	0.162
	5.0	0.024	0.028	0.030	0.023
	6.0	0.011	0.014	0.016	0.010
Benzanthrazen	3.5	0.285	0.312	0.310	0.292
	4.0	0.111	0.118	0.110	0.117
	5.0	0.018	0.020	0.020	0.019
	6.0	0.008	0.010	0.010	0.008
Perylen	3.5	0.436	0.417	0.404	0.436
	4.0	0.206	0.191	0.184	0.203
	5.0	0.063	0.066	0.068	0.062
	6.0	0.039	0.043	0.044	0.039
Pyren	3.5	0.379	0.403	0.378	0.375
	4.0	0.199	0.170	0.156	0.197
	5.0	0.054	0.050	0.048	0.053
	6.0	0.032	0.031	0.029	0.032
Purin	3.5	0.185	0.154	0.141	0.173
	4.0	0.064	0.055	0.052	0.059
	5.0	0.019	0.017	0.017	0.017
	6.0	0.011	0.010	0.010	0.010
Guanin	3.5	0.215	0.189	0.166	0.195
	4.0	0.101	0.074	0.072	0.079
	5.0	0.027	0.028	0.028	0.028
	6.0	0.016	0.016	0.017	0.016

Tabelle F.2: Winkelabhängige exzitonische Kopplungen $J(\phi)$ verschiedener Acene und der DNA-Basen Guanin und Purin in eV.

Molekül	Winkel / Grad	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	ADC(2)
Naphthalen	0	0.135	0.117	0.108	0.136
	30	0.027	0.021	0.017	0.027
	60	0.039	0.032	0.029	0.040
	90	0.000	0.000	0.000	0.000
Anthrazen	0	0.146	0.130	0.123	0.147
	30	0.032	0.029	0.033	0.032
	60	0.025	0.028	0.021	0.026
	90	0.000	0.000	0.000	0.000
Tetrazen	0	0.154	0.139	0.132	0.155
	30	0.030	0.035	0.037	0.034
	60	0.020	0.023	0.024	0.021
	90	0.000	0.000	0.000	0.000
Pentazen	0	0.161	0.146	0.138	0.162
	30	0.027	0.033	0.036	0.027
	60	0.015	0.018	0.020	0.015
	90	0.000	0.000	0.000	0.000
Benzanthrazen	0	0.111	0.118	0.110	0.117
	30	0.015	0.020	0.020	0.016
	60	0.012	0.012	0.011	0.012
	90	0.004	0.004	0.004	0.004
Perylen	0	0.206	0.191	0.184	0.203
	30	0.066	0.074	0.077	0.066
	60	0.014	0.025	0.029	0.014
	90	0.000	0.000	0.000	0.000
Pyren	0	0.199	0.170	0.156	0.197
	30	0.046	0.045	0.043	0.047
	60	0.095	0.084	0.076	0.094
	90	0.000	0.000	0.000	0.000
Purin	0	0.064	0.055	0.052	0.059
	30	0.029	0.027	0.026	0.026
	60	0.010	0.010	0.010	0.009
	90	0.004	0.003	0.003	0.004
Guanin	0	0.101	0.074	0.072	0.079
	30	0.051	0.049	0.050	0.049
	60	0.036	0.030	0.030	0.028
	90	0.036	0.024	0.023	0.023

Tabelle F.3: Abstandsabhängige exzitonische Kopplungen $J(r)$ verschiedener Naphthyridine in eV.

Molekül	Abstand / Å	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2
1,5-Naphthyridin	3.5	0.213	0.186	0.176
	4.0	0.073	0.065	0.058
	5.0	0.019	0.019	0.018
	6.0	0.011	0.010	0.010
1,6-Naphthyridin	3.5	0.234	0.218	0.183
	4.0	0.076	0.072	0.069
	5.0	0.011	0.012	0.012
	6.0	0.004	0.005	0.006
1,7-Naphthyridin	3.5	0.213	0.173	0.159
	4.0	0.064	0.052	0.048
	5.0	0.011	0.010	0.010
	6.0	0.005	0.005	0.005
1,8-Naphthyridin	3.5	0.212	0.185	0.176
	4.0	0.072	0.064	0.063
	5.0	0.019	0.018	0.018
	6.0	0.010	0.010	0.010
2,6-Naphthyridin	3.5	0.228	0.193	0.178
	4.0	0.074	0.064	0.060
	5.0	0.017	0.016	0.016
	6.0	0.009	0.009	0.009

Tabelle F.4: Winkelabhängige exzitonische Kopplungen $J(\phi)$ verschiedener Naphthyridine in eV.

Molekül	Winkel / Grad	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2
1,5-Naphthyridin	0	0.073	0.065	0.052
	30	0.016	0.017	0.017
	60	0.002	0.004	0.005
	90	0.000	0.000	0.000
1,6-Naphthyridin	0	0.076	0.072	0.069
	30	0.008	0.011	0.011
	60	0.029	0.025	0.024
	90	0.014	0.016	0.016
1,7-Naphthyridin	0	0.064	0.052	0.048
	30	0.012	0.009	0.009
	60	0.022	0.009	0.016
	90	0.015	0.012	0.012
1,8-Naphthyridin	0	0.072	0.064	0.063
	30	0.014	0.015	0.024
	60	0.001	0.001	0.001
	90	0.001	0.001	0.001
2,6-Naphthyridin	0	0.074	0.064	0.060
	30	0.025	0.023	0.022
	60	0.021	0.018	0.017
	90	0.000	0.000	0.000

Anhang G

Natürliche Übergangorbitale im Naphthalendimer

In Abbildung G.1 sind die natürlichen Übergangorbitale der elektronisch angeregten Zustände S_3 und S_4 in einem Naphthalendimer zu sehen. Die Orbitale stammen aus einer konvergierten SA[$S_0..S_{10}, T_1..T_{10}$]-CASSCF-Rechnung. Der Abstand der Naphthalen-Moleküle beträgt 4 Å. Die Rechnung wurde mit def2-TZVPPD durchgeführt.

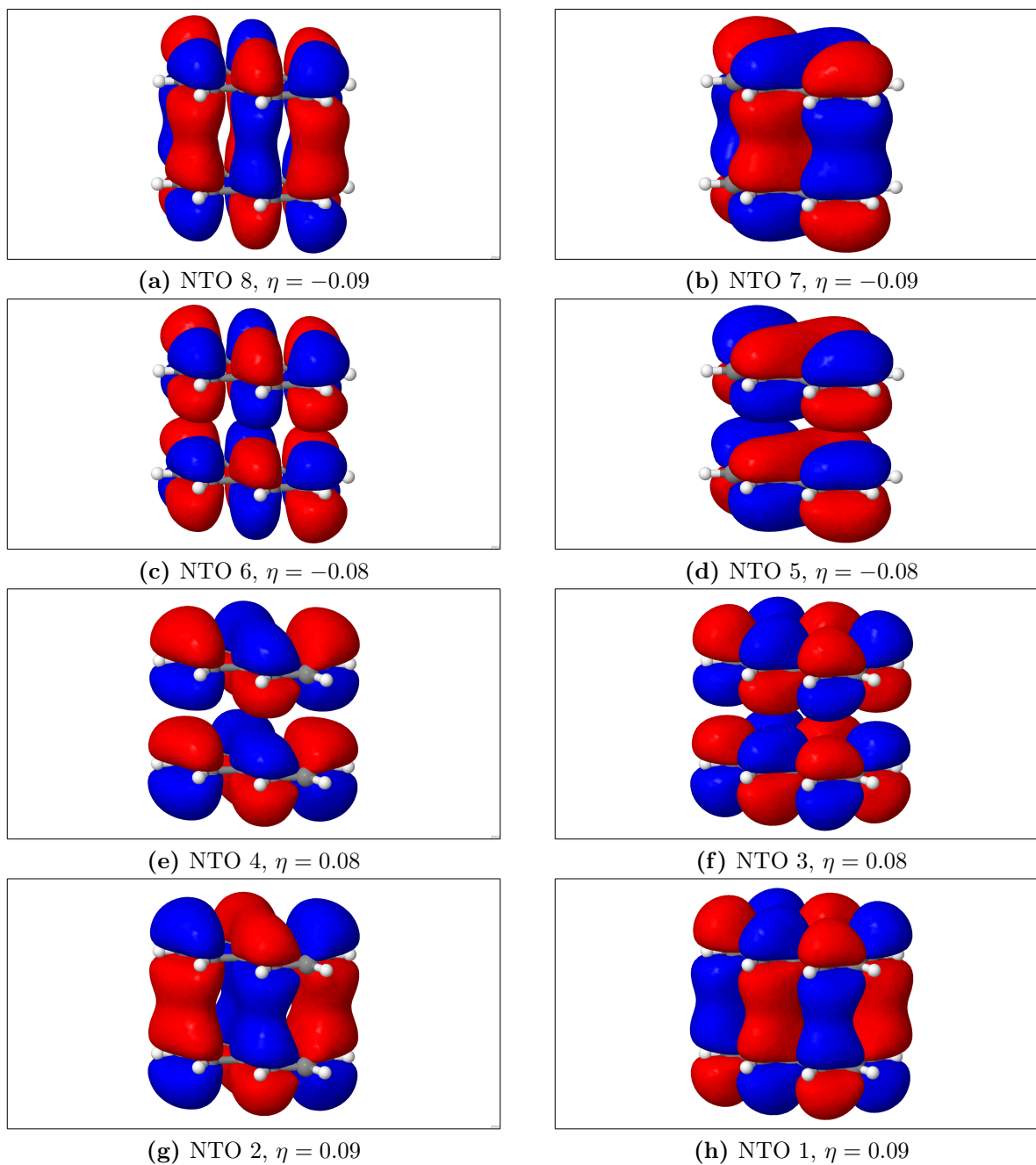


Abbildung G.1: Die aktiven natürlichen Übergangorbitale (NTO) vom Zustand E_1 , (S_3) zum Zustand E_2 , (S_4) einer einer konvergierten SA[$S_0..S_{10}, T_1..T_{10}$]-CASSCF(8,8)-Rechnung an einem Naphthalendimer bei einem Abstand zwischen den Molekülachsen von 4 Å. *Cutoff* der NTO 0.01.

Anhang H

Configuration interaction singles

Um die implementierte CI Methode mit den Arbeitsgleichungen von expliziten CIS Gleichungen zu vergleichen, wird die CIS Methode in diesem Kapitel erläutert. Für eine offenschalige Referenz kann die CIS-Matrix \mathbf{A} wie folgt geschrieben werden:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}^{\alpha\alpha} & \mathbf{A}^{\alpha\beta} \\ \mathbf{A}^{\beta\alpha} & \mathbf{A}^{\beta\beta} \end{pmatrix}. \quad (\text{H.1})$$

Die Blöcke $\mathbf{A}^{\alpha\alpha}$ und $\mathbf{A}^{\alpha\beta}$ sind beispielsweise:

$$\mathbf{A}^{\alpha\alpha} \equiv \langle I_\alpha^1 I_\beta^0 | \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V} | J_\alpha^1 J_\beta^0 \rangle \quad (\text{H.2})$$

$$\mathbf{A}^{\alpha\beta} \equiv \langle I_\alpha^1 I_\beta^0 | \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V} | J_\alpha^0 J_\beta^1 \rangle, \quad (\text{H.3})$$

Für diese sind die Arbeitsgleichungen durch eine expliziten Ableitung erhältlich:

$$A_{ai,bj}^{\tau\tau} = \left\langle \begin{matrix} a_\tau \\ i_\tau \end{matrix} \left| \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V} \right| \begin{matrix} b_\tau \\ j_\tau \end{matrix} \right\rangle = \delta_{i_\tau j_\tau} \delta_{a_\tau b_\tau} (\varepsilon_{a_\tau} - \varepsilon_{i_\tau}) + (i_\tau a_\tau | j_\tau b_\tau) - (i_\tau j_\tau | a_\tau b_\tau) \quad (\text{H.4})$$

$$A_{ai,bj}^{\tau\tau'} = \left\langle \begin{matrix} a_\tau \\ i_\tau \end{matrix} \left| \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V} \right| \begin{matrix} b_{\tau'} \\ j_{\tau'} \end{matrix} \right\rangle = (i_\tau a_\tau | j_{\tau'} b_{\tau'}), \quad (\text{H.5})$$

Dabei ist in letzterer Gleichung $\tau \neq \tau'$. In der für diese Arbeit angefertigten Implementierung sind keine solchen expliziten Gleichungen implementiert. Alle diese Gleichungen enthalten nicht die *kernel* Beiträge. Für die Berechnung der Orbitalenergien ε wird der gestörte Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{act}}^{(0)} + \mathcal{V}$ verwendet, die Grundzustand im Rahmen der CIS Methode wird dann mit

$$E_0 = \langle \text{HF} | \hat{H}_{\text{act}}^{(0)} | \text{HF} \rangle + E_{\text{int}}[\rho^{\text{HF}}, \rho_{\text{B}}] + E_{\text{B}}[\rho_{\text{B}}] + E_{\text{inact}}[\hat{H}^{(0)}], \quad (\text{H.6})$$

berechnet. Dies stimmt mit früheren Herleitungen überein [133].

Literaturverzeichnis

- [1] Badyal, Y. S.; Saboungi, M.-L.; Price, D. L.; Shastri, S. D.; Haeffner, D. R.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9206–9208.
- [2] Milne, A. W.; Jorge, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1065–1078.
- [3] Schieschke, N.; Bodenstein, T.; Höfener, S. *Mol. Phys.* **2020**, *118*, e1665726.
- [4] Zhao, Y.; Guo, Y.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5372–5391.
- [5] Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12633–12665.
- [6] Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [7] Bold, B. M.; Sokolov, M.; Maity, S.; Wanko, M.; Dohmen, P. M.; Kranz, J. J.; Kleinekathöfer, U.; Höfener, S.; Elstner, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 10500–10518.
- [8] Heuser, J.; Höfener, S. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 141101.
- [9] Senn, H. M.; Thiel, W. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2007**, *11*, 182–187.
- [10] Warshel, A. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2003**, *32*, 425–443.
- [11] Warshel, A.; Levitt, M. *J. Mol. Biol.* **1976**, *103*, 227 – 249.
- [12] Warshel, A. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1992**, *2*, 230 – 236.
- [13] Thiel, W.; Hummer, G. *Nature* **2013**, *504*, 96–97.
- [14] Warshel, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 10020–10031.
- [15] Karplus, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9992–10005.
- [16] Wośowski, T. A.; Warshel, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8050–8053.
- [17] Heuser, J.; Höfener, S. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1092–1101.

- [18] Jacob, C. R.; Neugebauer, J.; Visscher, L. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 1011–1018.
- [19] Höfener, S. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1716–1724.
- [20] Govind, N.; Wang, Y.; Da Silva, A.; Carter, E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *295*, 129–134.
- [21] Govind, N.; Wang, Y. A.; Carter, E. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7677–7688.
- [22] Höfener, S.; Trumm, M.; Koke, C.; Heuser, J.; Ekström, U.; Skerencak-Frech, A.; Schimmelpfennig, B.; Panak, P. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 7728–7736.
- [23] Piel, L., Ed. *Ideas of Quantum Chemistry*; Elsevier: Amsterdam, 2007; pp 498 – 566.
- [24] Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1509–1520.
- [25] David Sherrill, C.; Schaefer, H. F. In *The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches*; Löwdin, P.-O., Sabin, J. R., Zerner, M. C., Brändas, E., Eds.; Advances in Quantum Chemistry; Academic Press, 1999; Vol. 34; pp 143 – 269.
- [26] Roos, B. *Chem. Phys. Lett.* **172**, *15*, 153.
- [27] McGuire, J. H. *Electron Correlation Dynamics in Atomic Collisions*; Cambridge University Press: Cambridge, 1997.
- [28] Wasilewski, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, *36*, 503–524.
- [29] Olsen, J.; Roos, B.; Jørgensen, P.; Jensen, H. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2185–2192.
- [30] Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157–173.
- [31] Frenkel, J. *Wave Mechanics, Advanced General Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1934.
- [32] Roos, B. O. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 399.
- [33] Almöf, J.; Roos, B.; Siegbahn, P. *Comput. Chem.* **1978**, *2*, 89 – 94.
- [34] Hamilton, T. P.; Pulay, P. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5728–5734.
- [35] Fernández Rico, J.; Paniagua, M.; Garcia De La Vega, J. M.; Fernández-Alonso, J. I.; Fantucci, P. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 201–207.
- [36] Wasilewski, J.; Staemmler, V. A practical double-configuration (DC) SCF algorithm based on a complete set of generalized Brillouin conditions. 1988.

-
- [37] Olsen, J.; Yeager, D. L.; Jørgensen, P. *Advances in Chemical Physics*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007; pp 1–176.
- [38] Werner, H. J. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 1.
- [39] Shepard, R. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 63.
- [40] Jensen, H. J. A.; Jørgensen, P.; Helgaker, T.; Olsen, J. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 355 – 360.
- [41] Malmqvist, P. A.; Rendell, A.; Roos, B. O. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5477–5482.
- [42] White, S. R. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 2863–2866.
- [43] Hallberg, K. A. *Adv. Phys.* **2006**, *55*, 477–526.
- [44] De Chiara, G.; Rizzi, M.; Rossini, D.; Montangero, S. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2008**, *5*, 1277–1288.
- [45] Dresselhaus, T.; Neugebauer, J.; Knecht, S.; Keller, S.; Ma, Y.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 044111.
- [46] Gräfenstein, J.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 569–577.
- [47] Gräfenstein, J.; Cremer, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2091–2103.
- [48] Hedegård, E. D.; List, N. H.; Jensen, H. J. A.; Kongsted, J. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 044101.
- [49] Li, Q.; Mennucci, B.; Robb, M. A.; Blancafort, L.; Curutchet, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1674–1682.
- [50] Liu, H.; Jenkins, A. J.; Wildman, A.; Frisch, M. J.; Lipparini, F.; Mennucci, B.; Li, X. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1633–1641.
- [51] Shavitt, I. In *Modern Theoretical Chemistry Vol. 3: Methods of Electronic Structure Theory*; Schaefer III, H. F., Ed.; Plenum: New York, 1977.
- [52] KOALA, an ab-initio electronic structure program, written by S. Höfener, with contributions from A.-S. Hehn, J. Heuser, and N. Schieschke.
- [53] Meier, U.; Staemmler, V. *Theor. Chim. Act.* **1989**, *76*, 95–111.
- [54] Wigner, E. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 1002–1011.

- [55] Chaikin, P. M.; Lubensky, T. C. *Principles of condensed matter physics*, 4th ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2007.
- [56] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293–1322.
- [57] Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1926**, *38*, 411–426.
- [58] Dirac, P. A. M.; Fowler, R. H. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1926**, *112*, 661–677.
- [59] Siegbahn, P. E. M. In *Methods in computational molecular physics*; Wilson, S., Diercksen, G. H., Eds.; Springer Science & Business Media, 2013; Vol. 293.
- [60] Hanrath, M.; Engels, B. *Chem. Phys.* **1997**, *225*, 197.
- [61] Olsen, J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7140–7148.
- [62] MRCC, a quantum chemical program suite written by M. Kállay, Z. Rolik, J. Csontos, P. Nagy, G. Samu, D. Mester, J. Csóka, B. Szabó, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, and B. Hégyely. See also Z. Rolik, L. Szegedy, I. Ladjánszki, B. Ladóczki, and M. Kállay, *J. Chem. Phys.* **139**, 094105 (2013), as well as: www.mrcc.hu.
- [63] Kállay, M.; Surján, P. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1359–1365.
- [64] Kállay, M.; Surján, P. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2945–2954.
- [65] Surján, P.; Kállay, M. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2001**, *547*, 145 – 151.
- [66] Kállay, M.; Gauss, J.; Szalay, P. G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2991–3004.
- [67] Kállay, M.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6841–6848.
- [68] Kállay, M.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9257–9269.
- [69] Hanauer, M.; Köhn, A. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 204111.
- [70] Hirata, S.; Bartlett, R. *J. Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 216 – 224.
- [71] Hirata, S. *J Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9887–9897.
- [72] Kozin, I. N.; Deegan, M. J. *A study of the performance of lapacksymmetric matrix diagonalizers on multi-core architectures.*; 2007.
- [73] Davidson, E. R. *J. Comput. Phys.* **1975**, *17*, 87 – 94.

- [74] Knowles, P.; Handy, N. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *111*, 315–321.
- [75] Lui, B. *The simultaneous expansion method for the iterative solution of several of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices.*; Lawrence Berkeley National Laboratory, 1978.
- [76] Szabó, A.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*; Dover Publications, Inc.: Mineola, New York, 1996.
- [77] Siegbahn, P. E. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 417 – 423.
- [78] Knowles, P.; Werner, H.-J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 514–522.
- [79] Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283 – 290.
- [80] Weigend, F.; Häser, M. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.
- [81] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*; Wiley VCH, 2000.
- [82] Duch, W. *GRMS or Graphical Representation of Model Spaces*; 1986; Vol. 42.
- [83] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*; John Wiley & Sons, Ltd, 2014; Chapter 11, pp 523–597.
- [84] Harrison, R. J.; Zarrabian, S. An efficient implementation of the full-CI method using an (n-2)-electron projection space. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *158*, 393 – 398.
- [85] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [86] Höfener, S.; Klopper, W. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *679*, 52 – 59.
- [87] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*; John Wiley & Sons, Ltd, 2014; Chapter 13, pp 648–723.
- [88] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*; John Wiley & Sons, Ltd, 2014; Chapter 12, pp 598–647.
- [89] Werner, H.; Meyer, W. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2342–2356.
- [90] Werner, H.; Meyer, W. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5802–5807.
- [91] Knowles, P. J.; Werner, H.-J. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 259 – 267.

- [92] Werner, H.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5053–5063.
- [93] Shepard, R.; Shavitt, I.; Simons, J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 543–557.
- [94] Brown, F. B.; Shavitt, I.; Shepard, R. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 363 – 369.
- [95] Fletcher, R. *Practical methods of optimization*; John Wiley & Sons, 2013.
- [96] Simons, J.; Jørgensen, P.; Taylor, H.; Ozment, J. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2745–2753.
- [97] Jensen, H.-J. A.; Jørgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1204–1214.
- [98] Lengsfeld III, B. H. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 382–390.
- [99] Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2384–2396.
- [100] Dalgaard, E. *Int. J. Quantum Chem.* **1979**, *15*, 169–180.
- [101] Hinze, J. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 6424–6432.
- [102] Hinze, J.; Yurtsever, E. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3188–3190.
- [103] Levy, B.; Berthier, G. *Int. J. Quantum Chem.* **1968**, *2*, 307–319.
- [104] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [105] Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 189–194.
- [106] Werner, H.-J.; Meyer, W. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5794–5801.
- [107] Pulay, P. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 393 – 398.
- [108] Pulay, P. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 556–560.
- [109] Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6798–6806.
- [110] Frenkel, J. *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 17–44.
- [111] Fornari, R. P.; Rowe, P.; Padula, D.; Troisi, A. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 3754–3763.
- [112] Aragó, J.; Troisi, A. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 026402.
- [113] Aragó, J.; Troisi, A. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 164107.

- [114] Voityuk, A. A. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1478–1483.
- [115] Kaufmann, C.; Bialas, D.; Stolte, M.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9986–9995.
- [116] Curutchet, C.; Mennucci, B. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 294–343.
- [117] Kistler, K. A.; Spano, F. C.; Matsika, S. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 2032–2044.
- [118] Muñoz Losa, A.; Curutchet, C.; Galván, I. F.; Mennucci, B. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 034104.
- [119] Liu, W.; Settels, V.; Harbach, P. H. P.; Dreuw, A.; Fink, R. F.; Engels, B. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1971–1981.
- [120] Kenny, E. P.; Kassal, I. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 25–32.
- [121] Mewes, S. A.; Plasser, F.; Krylov, A.; Dreuw, A. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 710–725.
- [122] Cave, R. J.; Newton, M. D. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 15 – 19.
- [123] Cave, R. J.; Newton, M. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9213–9226.
- [124] Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [125] TURBOMOLE, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [126] Treutler, O.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [127] Von Arnim, M.; Ahlrichs, R. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
- [128] Höfener, S.; Gomes, A. S. P.; Visscher, L. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 104106.
- [129] Wesółowski, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11444–11445.
- [130] Neugebauer, J. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134116.
- [131] Gomes, A. S. P.; Jacob, C. R.; Visscher, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5353–5362.

- [132] Heuser, J.; Höfener, S. *J. Comput. Chem.* **2017**, *38*, 2316–2325.
- [133] Höfener, S.; Severo Pereira Gomes, A.; Visscher, L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 044104.
- [134] Wesołowski, T. A.; Weber, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *248*, 71 – 76.
- [135] Jacob, C. R.; Neugebauer, J. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 325–362.
- [136] Pople, J. A.; Gill, P. M.; Johnson, B. G. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 557 – 560.
- [137] Daday, C.; König, C.; Neugebauer, J.; Filippi, C. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3205–3217.
- [138] Klüner, T.; Govind, N.; Wang, Y. A.; Carter, E. A. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5954–5957.
- [139] Klüner, T.; Govind, N.; Wang, Y. A.; Carter, E. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 42–54.
- [140] Huang, P.; Carter, E. A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 084102.
- [141] Libisch, F.; Huang, C.; Carter, E. A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2768–2775.
- [142] Sharifzadeh, S.; Huang, P.; Carter, E. A. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *470*, 347 – 352.
- [143] Daday, C.; König, C.; Valsson, O.; Neugebauer, J.; Filippi, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2355–2367.
- [144] Zhou, X.; Sundholm, D.; Wesołowski, T. A.; Kaila, V. R. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2723–2726.
- [145] Bodenstein, T. Entwicklung und Anwendung von Multireferenzverfahren zur Beschreibung magnetischer Eigenschaften von Metallkomplexen. Ph.D. Thesis, Karlsruher Institut für Technology, 2015.
- [146] Staemmler, V. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *45*, 89–94.
- [147] Neese, F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.