Effektive Hamiltonoperatoren zur approximativen Berechnung der Elektronenkorrelation in Molekülen

Theorie, Implementation und Anwendung

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Jan Franz
aus Euskirchen

Bonn 2003

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referentin:	Frau Prof. Dr. Sigrid D. Peyerimhoff
2. Referent:	Herr Prof. Dr. Michael Dolg

Tag der Promotion:

für Naree

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **5**

1.1 Der Hamiltonoperator für ein freies Molekül 5

1.2 Basis aus N-Teilchenfunktionen 7

1.3 Der Entwicklungsraum erster Ordnung 7

1.4 Quasi-entartete Störungstheorie 8

2 Theorie **15**

2.1 Beteiligte Funktionen und Funktionenräume 19

2.2 Verallgemeinerte Bloch-Gleichung 21

2.2.1 Der effektive Hamiltonoperator 22

2.2.2 Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung 24

2.3 Anwendung auf das Elektronenkorrelationsproblem 26

2.3.1 Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung (MP2) . . 27

2.3.1.1 Funktionenräume 28

2.3.1.2 Fockoperator 29

2.3.1.3 Modelloperator 30

2.3.1.4 Bestimmung der Energie zweiter Ordnung 30

2.3.2 Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung (MRMP2) 32

2.3.2.1 Funktionenräume 32

2.3.2.2 Verallgemeinerter Fockoperator 33

2.3.2.3 Modelloperator 34

2.3.2.4 Bestimmung der Energie zweiter Ordnung 35

2.3.3 Multi-state Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung (MSMRMP2) 36

2.3.3.1 Funktionenräume 37

2.3.3.2 Verallgemeinerter Fockoperator 37

2.3.3.3 Modelloperator 38

2.3.3.4 Bestimmung der Energien zweiter Ordnung . . . 38

2.3.3.5 Vergleich zum MRMP2-Verfahren 40

3 Konstruktion effektiver Hamiltonoperatoren für das Elektronenkorrelationsproblem 43
3.1 Diagonal projezierter Modelloperator 46
3.1.1 Selektierende Multi-state Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung 48
3.1.1.1 Funktionenräume 48
3.1.1.2 Verallgemeinerter Fockoperator 48
3.1.1.3 Modelloperator 49
3.1.1.4 Bestimmung der Energien zweiter Ordnung . . . 49
3.1.2 Selektierende Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung 50
3.1.3 Algorithmus 50
3.1.3.1 Reduzierung des Rechenaufwands 53
3.1.3.2 Rechenzeiten 54
3.1.4 Ergebnisse 55
3.1.4.1 Valenz-Rydberg Mischung in Ethylen (C_2H_4) . . 56
3.1.4.2 $1^3\Pi_u$ und $2^3\Pi_u$ Zustände in B_2H_2 60
3.1.4.3 1^1A_2 und 2^1A_2 Zustände in Formaldehyd (H_2CO) 63
3.1.4.4 Singulett-Triplett Aufspaltung in CH_2 64
3.1.4.5 Das CH_3 Radikal 66
3.2 Verwendung verbesserter Modellfunktionen 67
3.2.1 Multi-state Multireferenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung für Modellfunktionen aus einem selektierenden Konfigurationswechselwirkungsverfahren 68
3.2.1.1 Funktionenräume 68
3.2.1.2 verallgemeinerter Fockoperator 69
3.2.1.3 Modelloperator 70
3.2.1.4 Bestimmung der Energien zweiter Ordnung . . . 70
3.2.2 Multireferenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung für Modellfunktionen aus einem selektierenden Konfigurationswechselwirkungsverfahren 71
3.2.3 Algorithmus 71
3.2.3.1 Erhöhung des Rechenaufwands gegenüber MRMP2 74
3.2.3.2 Aufwandsreduzierung gegenüber MRSDCI 75
3.2.3.3 Rechenzeiten 77
3.2.4 Ergebnisse 79
3.2.4.1 Valenz-Rydberg Mischung in Ethylen (C_2H_4) . . 80
3.2.4.2 $1^3\Pi_u$ und $2^3\Pi_u$ Zustände in B_2H_2 83
3.2.4.3 1^1A_2 und 2^1A_2 Zustände in Formaldehyd (H_2CO) 85
3.2.4.4 Singulett-Triplett Aufspaltung in CH_2 87
3.2.4.5 Das CH_3 Radikal 88
3.3 Kombinierte Verfahren 88

3.3.1 Selektierende Multi-state Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung für Modellfunktionen aus einem selektierenden Konfigurationswechselwirkungsverfahren . . 90
3.3.1.1 Funktionenräume 90
3.3.1.2 Verallgemeinerter Fockoperator 91
3.3.1.3 Modelloperator 91
3.3.1.4 Bestimmung der Energien zweiter Ordnung . . . 91
3.3.2 Selektierende Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung für Modellfunktionen aus einem selektierenden Konfigurationswechselwirkungsverfahren 92
3.3.3 Weitere Näherungen 92
3.3.4 Algorithmus 94
3.3.4.1 Rechenzeiten: 97
3.3.5 Ergebnisse 99
3.3.5.1 Valenz-Rydberg Mischung in Ethylen (C_2H_4) . . 99
3.3.5.2 $1^3\Pi_u$ und $2^3\Pi_u$ Zustände in B_2H_2 103
3.3.5.3 1^1A_2 und 2^1A_2 Zustände in Formaldehyd (H_2CO) 105
3.4 Diskussion 107

4 Implementation 109
4.1 Algebraische Probleme 109
4.1.1 Eigenwertprobleme 109
4.1.2 Lineare Gleichungssysteme 110
4.2 Berechnung der Matrixelemente 110
4.2.1 Matrixelemente des Hamiltomoperators H 112
4.2.2 Matrixelemente von H_0 114
4.2.3 Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung $\mathcal{H}^{2nd}$ 115
4.3 Programmpaket und Schnittstellen 116
4.3.1 Schnittstelle zum Programmpaket `MOLCAS` 117
4.3.2 Schnittstelle zum Programmpaket `TURBOMOLE` 118

5 Anwendungen 123
5.1 Circular-Dichroismus Spektrum von (S,S)-Trans-2,3-Dimethyloxiran 123
5.1.1 Theorie 123
5.1.2 Arbeiten anderer Autoren 124
5.1.3 Ergebnisse mit MRDCI 129
5.1.4 Ergebnisse mit MSMRMP2 131
5.2 Adiabatische Anregung in den $1^1A''(n \rightarrow \pi^*)$ Zustand des Formaldehyds 136
5.2.1 Besonderheiten bei der Geometrieoptimierung und Gradientenberechnung auf MRDCI-Niveau 137
5.2.2 Ergebnisse 138

6 Zusammenfassung **143**

Literatur **144**

Danksagung **151**

Kapitel 1

Einleitung

Viele chemische und spektroskopische Fragestellungen lassen sich mit der Hilfe der Theoretischen Chemie beantworten. Bei der Beschreibung von chemischen Reaktionen richten sich die Anforderungen an die Genauigkeit der theoretischen Vorhersagen nach der Größe der Energieunterschiede entlang des Reaktionspfades. Bei der Behandlungvon spektroskopischen Problemen sollten die Vorhersagen im Bereich der experimentellen Genauigkeit liegen. Insbesondere bei Photoreaktionen, Radikalreaktionen sowie bei der Beschreibung von Übergangszuständen und elektronischen Anregungsspektren betragen die relevanten Energieunterschiede oft nur einige Kilokalorien pro Mol (kcal/mol).

In der vorliegenden Arbeit werden quantenchemische *ab-initio* Verfahren vorgestellt, die eine Berechnung von Energiedifferenzen mit einer Genauigkeit von etwa 2 kcal/mol (0.1 eV) ermöglichen.[1] Im verbleibenden Teil der Einleitung wird zunächst die elektronische Schrödingergleichung vorgestellt. Es schließt sich ein Überblick über die einzelnen Kapitel dieser Arbeit an.

1.1 Der Hamiltonoperator für ein freies Molekül

In der nicht-relativistischen zeitunabhängigen Quantenmechanik ist die Energie eines freien Moleküls im Gültigkeitsbereich der Born-Oppenheimer-Näherung bei der Kerngeometrie $\vec{R}$ gegeben durch

$$E_{tot} = \sum_{\alpha}^{K} \sum_{\beta>\alpha}^{K} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + E_a$$

Die Doppelsumme läuft über alle unterschiedlichen Paare von Kernen und gibt ihre gegenseitige Abstoßung wieder. Dabei bezeichnet K die Gesamtzahl der Kerne und $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ den Abstand zwischen Kern α mit der Kernladung Z_α und

[1] Die behandelbare Molekülgröße hängt von der Anzahl der korrelierten Elektronen und der zur Verfügung stehenden Rechnerleistung ab.

Kern β mit der Kernladung Z_β. E_a ist die Energie des elektronischen Zustandes, der durch die Wellenfunktion $|\tilde{\Psi}_a\rangle$ beschrieben wird.

Die Wellenfunktion $|\tilde{\Psi}_a\rangle$ ist Eigenfunktion des elektronischen Hamiltonoperators H mit der Energie E_a.

$$H|\tilde{\Psi}_a\rangle = E_a|\tilde{\Psi}_a\rangle$$

Der vollständige Ausdruck für den elektronischen Hamiltonoperator lautet

$$H = -\sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_\alpha^K \frac{Z_\alpha}{R_{i\alpha}}$$

N und K sind die Anzahl der Elektronen bzw. der Kerne im Molekül. Die Elektonen werden mit lateinischen, die Kerne mit griechischen Buchstaben bezeichnet. $-\frac{\nabla_i^2}{2}$ ist der Operator der kinetischen Energie des i-ten Elekrons. $R_{i\alpha} = |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$ ist der Abstand zwischen dem Elektron mit Index i an der Position $\vec{r}_i$ und dem Kern α an der Position $\vec{R}_\alpha$ mit der Kernladung Z_α. $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ist der Abstand zwischen Elektron mit Index i und Elektron mit Index j.

Der elektronische Hamiltonoperator ist ein Vielteilchenoperator. Durch die Terme der Form $\frac{1}{r_{ij}}$ sind die Bewegungen der einzelnen Elektronen miteinander gekoppelt. Die Suche nach geeigneten Eigenfunktionen des elektronischen Hamiltonoperators wird in Literatur auch als das Problem der Elektronenkorrelation bezeichnet.

Der elektronische Hamiltonoperator kommutiert mit dem Operator $\hat{S}^2$ für den elektronischen Gesamtspin, dem Operator $\hat{S}_z$ für die Projektion des Gesamtspins auf die z-Achse sowie dem Operator $\hat{P}_{ij}$ für die Vertauschung der beiden Elektronen i und j.

$$[H, \hat{S}^2] = [H, \hat{S}_z] = [H, \hat{P}_{ij}] = 0$$

Wenn die Wellenfunktion $|\Psi_a\rangle$ Eigenfunktion zu H ist, ist sie auch Eigenfunktion zu den Operatoren $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$ und $\hat{P}_{ij}$. Daher erfüllt $|\tilde{\Psi}_a\rangle$ gleichzeitig die folgenden vier Eigenwertgleichungen.

$$\begin{aligned} H|\tilde{\Psi}_a\rangle &= E_a|\tilde{\Psi}_a\rangle \\ \hat{S}^2|\tilde{\Psi}_a\rangle &= S(S+1)|\tilde{\Psi}_a\rangle \\ \hat{S}_z|\tilde{\Psi}_a\rangle &= M|\tilde{\Psi}_a\rangle \\ \hat{P}_{ij}|\tilde{\Psi}_a\rangle &= -1|\tilde{\Psi}_a\rangle \end{aligned}$$

Die zugehörigen Eigenwerte sind die elektronische Energie E_a, das Betragsquadrat $S(S+1)$ des Gesamtspins, die z-Komponente M des Gesamtspins sowie die Parität (-1) der Wellenfunktion bezüglich der Vertauschung der beiden Elektronen i und j.

1.2 Basis aus N-Teilchenfunktionen

Eine Näherung $|\Psi_a\rangle$ für die Wellenfunktion $|\tilde{\Psi}_a\rangle$ läßt sich durch Linearkombination von N-Teilchenfunktionen $|\Phi_i\rangle$ in einer Basis $\{|\Phi_i\rangle\}$ erhalten.

$$|\tilde{\Psi}_a\rangle \approx |\Psi_a\rangle \quad = \quad \sum_i c_i^a |\Phi_i\rangle$$

Die N-Teilchen Basisfunktionen $|\Phi_i\rangle$ werden aus Einteilchenfunktionen, den Molekülorbitalen (MOs), aufgebaut. Die Einteilchenfunktionen werden in der Regel mit Hilfe der Self-Consistent Field Methode (SCF), der Dichtefunktional-Theorie (DFT) oder der Multi-Configuration Self-Consistent Field Methode (MCSCF) ermittelt. In dieser Arbeit wird bei der Konstruktion der N-Teilchen Basisfunktionen $|\Phi_i\rangle$ aus den Einteilchenfunktionen der Ansatz der Symmetrischen Gruppe[2] (engl. Symmetric Group Approach, kurz SGA) verwendet, so daß jede der N-Teilchen Basisfunktionen $|\Phi_i\rangle$ die drei Gleichungen

$$\begin{aligned} \hat{S}^2|\Phi_i\rangle &= S(S+1)|\Phi_i\rangle \\ \hat{S}_z|\Phi_i\rangle &= M|\Phi_i\rangle \\ \hat{P}_{ij}|\Phi_i\rangle &= -1|\Phi_i\rangle \end{aligned}$$

erfüllt. Die einzelnen N-Teilchen-Basisfunktionen werden in dieser Arbeit als *Configuration State Functions* (CSFs) bezeichnet. Beim SGA werden Raum- und Spinteil der N-Teilchen-Basisfunktionen getrennt behandelt. Der gemeinsame Raumteil wird dabei als Konfiguration bezeichnet. Die Anzahl aller CSFs $|\Phi_i\rangle$, die sich aus der Einteilchenbasis konstruieren lassen, wächst mit der Fakultät der Anzahl der korrelierten Elektronen an.

1.3 Der Entwicklungsraum erster Ordnung

In praktischen Anwendungen wird zum Aufbau der Näherungslösugen $|\Psi_a\rangle$ nur ein Teil der N-Teilchenbasis verwendet. Die Näherungslösungen $|\Psi_a\rangle$ werden als Linearkombination aus CSFs aufgebaut, die dieselben Quantenzahlen S und M für den Gesamtspin bzw. die z-Komponente des Gesamtspins wie die exakte Wellenfunktion $|\tilde{\Psi}_a\rangle$ aufweisen.

Dadurch kann sichergestellt werden, daß auch die Näherungslösungen $|\Psi_a\rangle$, die nur aus einer Auswahl der CSFs aus der N-Teilchenbasis aufgebaut werden, Eigenfunktionen zu den drei Operatoren $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$ und $\hat{P}_{ij}$ mit den gleichen Eigenwerten wie die exakte Wellenfunktion $|\tilde{\Psi}_a\rangle$ sind.

$$|\Psi_a\rangle \quad = \quad \sum_i \tilde{c}_i^a |\Phi_i\rangle$$

[2] Gelegentlich wird die Symmetrische Gruppe auch als Permutationsgruppe bezeichnet.

$$= \sum_r \tilde{c}_r^a |\Phi_r\rangle + \sum_s \tilde{c}_s^a |\Phi_s\rangle + \sum_d \tilde{c}_d^a |\Phi_d\rangle + \sum_t \tilde{c}_t^a |\Phi_t\rangle + \ldots$$

Die Funktionen $|\Phi_r\rangle$, auch Referenz-CSFs genannt, spannen den Referenzraum $\mathbb{V}_{ref}$ auf. Die Funktionen $|\Phi_s\rangle$, $|\Phi_d\rangle$ und $|\Phi_t\rangle$ spannen die Räume $\mathbb{V}_S$, $\mathbb{V}_D$ bzw. $\mathbb{V}_T$ auf, und enthalten mindestens ein, zwei bzw. drei angeregte Elektronen gegenüber jeder Referenz-CSF.

Oft ist eine qualitativ richtige Beschreibung der interressierenden elektronischen Zustände bereits mit den Modellfunktionen $|\phi_a\rangle$ möglich, die nur aus Referenz-CSFs $|\Phi_r\rangle$ aufgebaut sind.

$$|\phi_a\rangle = \sum_r \tilde{c}_r^a |\Phi_r\rangle$$

Durch die Projektion der Schrödingergleichung auf die Modellfunktion $\langle\phi_a|$ und Einsetzen der obigen Entwicklung für $|\Psi_a\rangle$ läßt sich unter Berücksichtigung des Zweiteilchen-Charakters des Hamiltonoperators ein Ausdruck für die Energie E_a gewinnen.

$$E_a = \frac{1}{\langle\phi_a|\Psi_a\rangle}\left(\sum_r c_r^a \langle\phi_a|H|\Phi_r\rangle + \sum_s c_s^a \langle\phi_a|H|\Phi_s\rangle + \sum_d c_d^a \langle\phi_a|H|\Phi_d\rangle\right)$$

Hier wird erkennbar, daß zur Berechnung der Energie E_a bereits die Referenz-CSFs, sowie die Einfachanregungen $|\Phi_s\rangle$ und Doppelanregungen $|\Phi_d\rangle$ genügen, soweit deren Koeffizienten bekannt sind. In der Regel werden diese auch von höheren Anregungen beeinflußt. In vielen *ab initio* Methoden wird versucht, die Näherungslösungen $|\Psi_a\rangle$ nur durch Funktionen aus dem Referenzraum $\mathbb{V}_{ref}$ und dem Raum der Einfach- und Zweifachanregungen $\mathbb{V}_{SD} = \mathbb{V}_S \cup \mathbb{V}_D$ aufzubauen. Da dieser Raum identisch ist mit dem Funktionenraum, der bei einer störungstheoretischen Entwicklung der Wellenfunktion in erster Ordnung beiträgt, wird der Raum $\mathbb{V}_{SD}$ auch Entwicklungsraum erster Ordnung genannt. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den einzelnen *ab initio* Methoden bestehen in der Gestalt der Referenzfunktion sowie in der Art, wie die Koeffizienten der einzelnen CSFs bestimmt werden.

1.4 Quasi-entartete Störungstheorie

In der vorliegenden Arbeit wird zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung die Quasi-entartete Störungstheorie zweiter Ordnung (QDPT2) verwendet, die Elemente aus Variationstheorie und Störungstheorie enthält.

Das zweite Kapitel gibt eine Einführung in den Formalismus der QDPT. Der elektronische Hamiltonoperator wird aufgeteilt in einen Modelloperator H_0 und eine Störung V.

$$H = H_0 + V$$

Die Modellfunktionen $|\phi_a\rangle$ sind Eigenfunktionen des Modelloperators.

$$H_0|\phi_a\rangle = E_a^{(0)}|\phi_a\rangle$$

Sie spannen den Modellraum $\mathbb{V}_P$ auf. Die Projektionsoperatoren

$$P = \sum_{a=1}^{d} |\phi_a\rangle\langle\phi_a|$$

und $Q = 1 - P$ projezieren auf den Modellraum bzw. den dazu orthogonalen Funktionenraum. Die Koeffizienten c_i^a der einzelnen CSFs $|\Phi_i\rangle$ des Entwicklungsraumes $\mathbb{V}_{SD}$ erster Ordnung können als Matrixelemente

$$c_i^a = \langle\Phi_i|\Psi_a\rangle = \langle\Phi_i|\Omega|\eta_a\rangle$$

des Wellenoperators Ω zwischen den CSFs $|\Phi_i\rangle$ und den Funktionen $|\eta_a\rangle$ geschrieben werden. Letztere sind Eigenfunktionen des effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|\eta_a\rangle &= PH\Omega P|\eta_a\rangle \\ &= E_a|\eta_a\rangle \end{aligned}$$

und weisen dieselben Eigenwerte E_a auf wie die Eigenfunktionen $|\Psi_a\rangle$ des vollständigen Hamiltonoperators H. Der Wellenoperator projeziert die Funktionen $|\eta_a\rangle$ auf die Funktionen $|\Psi_a\rangle$.

$$|\Psi_a\rangle = \Omega|\eta_a\rangle$$

Für den Wellenoperator Ω lassen sich mit Hilfe der verallgemeinerten Blochgleichung

$$[\Omega, H_0]P = (V\Omega - \Omega PV\Omega)P$$

störungstheoretische Ausdrücke in Ordnung des Störung V formulieren. Der Wellenoperator kann sowohl als Teil der Wellenfunktion $|\Psi_a\rangle = \Omega|\eta_a\rangle$ als auch als Teil des effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H} = PH\Omega P$ betrachtet werden.

$$PH|\Psi_a\rangle = PH\Omega P|\eta_a\rangle = \mathcal{H}|\eta_a\rangle$$

In der QDPT zweiter Ordnung (QDPT2) wird der Wellenoperator $\Omega^{(1)}$ erster Ordnung dazu verwendet, den effektiven Hamiltonoperator $\mathcal{H}^{2nd}$ zweiter Ordnung herzuleiten. Letzterer wird häufig auch als Diagonalblock des transformierten vollständigen Hamiltonoperators H aufgefasst.

$$U^{-1} \cdot \begin{pmatrix} PHP & PHQ \\ QHP & QHQ \end{pmatrix} \cdot U = \begin{pmatrix} \mathcal{H} & 0 \\ 0 & \mathcal{H}^{\perp} \end{pmatrix}$$

U bezeichnet dabei die Transformationsmatrix. Durch Symmetrisierung des effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}^{2nd}$ und anschließende Diagonalisation sind Näherungswerte für die Energien der einzelnen elektronischen Zustände zugänglich.

$$\mathcal{H}^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle = E_a^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle$$

Nach der allgemeinen Einführung in den Formalismus der QDPT werden drei störungstheoretische Elektronenkorrelationsmethoden aus der Literatur im Hinblick auf die verwendbaren Modellfunktionen, den gewählten Modellraum sowie den benutzten Modelloperator betrachtet.

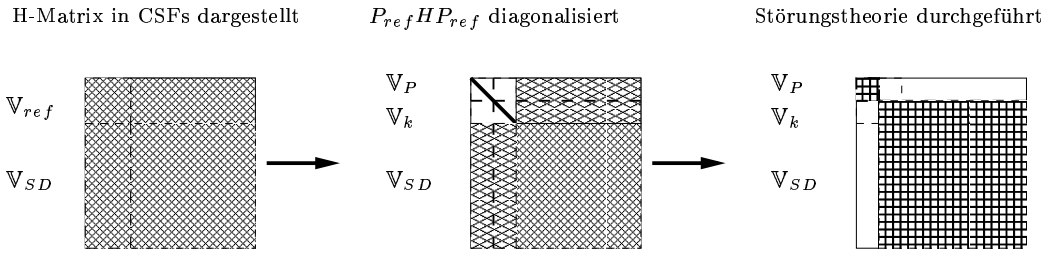

Abbildung 1.1: Die einzelnen Schritte bei der Durchführung einer MSMRMP2-Rechnung. Die erste Diagonalisierung innerhalb des Referenzraumes $\mathbb{V}_{ref}$ entspricht einem Wechsel der Basis in diesem Raum. Diese erlaubt eine Unterteilung in den Modellraum $\mathbb{V}_P$ und einen dazu orthogonalen Teil des Referenzraumes $\mathbb{V}_k$. Im zweiten Schritt wird H mittels Störungstheorie auf Blockdiagonalgestalt gebracht. Der kleinere der beiden Blöcke ist der effektive Hamiltonoperator $\mathcal{H}$.

Für die Bestimmung des Wellenoperators bei Verwendung geschlossenschaliger Modellfunktionen wird routinemäßig die Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) angewendet. Der Modellraum ist in diesem Fall eindimensional. Als Modelloperator wird der zugehörige Fockoperator benutzt. Bei der Multireferenz Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MRMP2) handelt es sich um eine Verallgemeinerung der MP2-Methode auf offenschalige und Multireferenz Modellfunktionen. Bei der MRMP2-Methode wird ebenso wie bei der MP2-Methode ein eindimensionaler Modellraum verwendet. Bei eindimensionalen Modellräumen ist die Darstellung des effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung identisch mit der in zweiter Ordnung korrigierten elektronischen Energie. Die Eigenfunktion des effektiven Hamiltonoperators ist in diesem Fall identisch mit der Modellfunktion. Die MP2 und die MRMP2-Methode werden in der Regel in der Literatur nicht als Methoden zur Ähnlichkeitstransformation des Hamiltonoperators dargestellt, sondern als Methoden zur störungstheoretischen Bestimmung der Koeffizienten der Wellenfunktion. Bei stark miteinander wechselwirkenden Zuständen ist eine simultane Behandlung der Zustände nötig. Die Verallgemeinerung der MRMP2-Methode auf mehrdimensionale Modellräume führt zur Multistate-Multireferenz Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MSMRMP2). Die einzelnen Schritte sind in Abbildung (1.1) grafisch dargestellt. Der Modelloperator, der bei MRMP2 und MSMRMP2 verwendet wird, hat innerhalb des Entwicklungsraums keine Diagonalgestalt. Das hat zur Folge, daß die störungstheoretischen Ausdrücke für den effektiven Hamiltonoperator erst nach Lösung

eines großdimensionalen linearen Gleichungssystems zugänglich sind. Die Anforderung an Rechenzeit und Speicherdarf wachsen daher ungünstig mit der Größe des molekularen Systems an.

Im dritten Kapitel werden Varianten der MSMRMP2-Methode vorgestellt, um die Flexibilität und damit den Anwendungsbereich der Methode zu vergrößern. Die entsprechenden MRMP2-Methoden ergeben sich aus den MSMRMP2 durch getrennte Behandlung der einzelnen Zustände.

Die erste MSMRMP2-Variante verwendet anstelle des nicht-diagonalen Modelloperators[3]

$$H_0 = \sum_t \sum_u |\Phi_t\rangle\langle\Phi_t|F|\Phi_u\rangle\langle\Phi_u|$$

einen teilweise diagonal projezierten Modelloperator.

$$H_0 = \sum_t \sum_u |\Phi_t\rangle\langle\Phi_t|F|\Phi_u\rangle\langle\Phi_u| + \sum_d |\Phi_d\rangle\langle\Phi_d|F|\Phi_d\rangle\langle\Phi_d|$$

$|\Phi_t\rangle$, $|\Phi_u\rangle$ und $|\Phi_d\rangle$ bezeichnen beliebige Funktionen des Modell- und Entwicklungsraumes. Motiviert wird dies durch den geringeren Rechen- und Speicheraufwand gegenüber der konventionellen MSMRMP2-Methode. Über die Einstellung eines Selektionsschwellwertes läßt sich die Größe des diagonal projezierten Bereiches steuern. Abbildung (1.2) gibt eine grafische Darstellung der entsprechenden Matrixdarstellungen. Selektionskriterium ist dabei der störungstheoretisch abgeschätzte Energiebeitrag der jeweiligen Konfiguration. Auf diese Weise wird während des Selektionsprozesses bereits ein Teil des effektiven Hamiltonoperators bestimmt. Eine Verkleinerung des Schwellwertes bewirkt eine Verkleinerung des diagonal projezierten Bereiches des Modelloperators. Als Grenzfall ergibt sich damit die konventionelle MSMRMP2-Methode. Die Rechtfertigung der Projektion wird an einigen Beispielen demonstriert.

In einer zweiten Variante der MSMRMP2-Methode wird eine Möglichkeit zur Verbesserung der erzielbaren Genauigkeit vorgestellt. Insbesondere bei der Ermittlung von anderen molekularen Eigenschaften als der Energie hängt die Genauigkeit von der Qualität der Modellfunktionen ab. In der vorgestellten Variante wird der Konfigurationsraum, aus dem die Modellfunktionen gebildet werden, um die wichtigsten Konfigurationen des Entwicklungsraumes erster Ordnung erweitert. Als Kriterium dient erneut ein Selektionsschwellwert. Bei sukzessiver Verkleinerung des Schwellwertes ergibt sich als Grenzwert die *Multireferenz singles doubles Configuration Interaction* (MRSDCI) Methode.

[3]Hier ist nur eine vereinfachte Form des Modelloperators wiedergegeben.

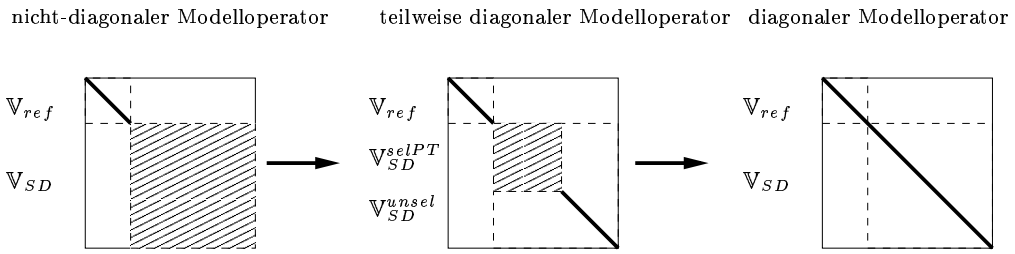

Abbildung 1.2: Gestalt des Modelloperators H_0. Die Unterteilung des Entwicklungsraumes $\mathbb{V}_{SD}$ zweiter Ordnung in die beiden Räume $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ und $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$, in denen H_0 nicht diagonal bzw. diagonal projeziert ist erfolgt über den Selektionsschwellwert T_{selPT}

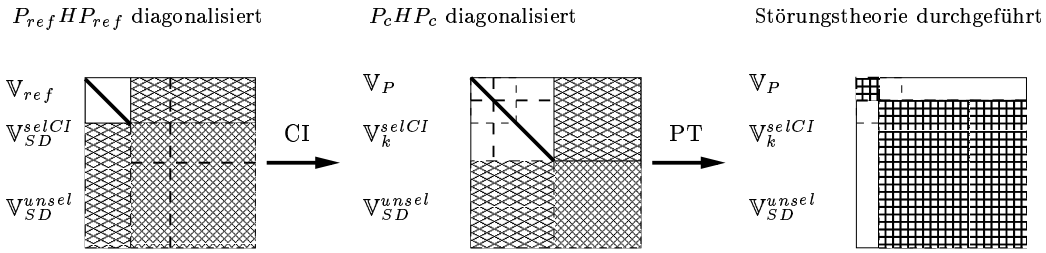

Abbildung 1.3: In der zweiten vorgestellten Variante der MSMRMP2-Methode wird H in einem größeren Raum $\mathbb{V}_{ref} \cup \mathbb{V}_{SD}^{c}$, der auch einen selektierten Teil $\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ des Entwicklungsraumes $\mathbb{V}_{SD}$ enthält, diagonalisiert. Anschließend wird die störungstheoretisch durchgeführte Blockdiagonalisierung nur innerhalb des nicht selektierten Raumes $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$ durchgeführt.

Während durch die erste Variante eine Reduzierung des Rechen- und Speicheraufwands ermöglicht wird, steigt bei der zweiten Variante zugunsten einer höheren Genauigkeit der Rechenaufwand gegenüber der konventionellen Methode an. Als dritte Variante der MSMRMP2-Methode wird daher eine Kombination aus den beiden vorhergehenden Varianten vorgeschlagen. Über zwei Selektionsschwellwerte wird eingestellt, welcher Teil des Entwicklungsraum variationell behandelt werden soll und in welchem Bereich ein diagonal projezierter Modelloperator verwendet werden soll. Die Plausibilität des Ansatzes wird erneut an einigen Beispielen demonstriert.

Im vierten Kapitel wird die Implementation der vorgestellten Methoden in das von Hanrath und Engels verfasste Programmpaket `diesel` besprochen. Insbesondere wird auf den Datenaustausch zwischen den einzelnen Programmen des Paketes sowie mit den kommerziell vertriebenen Programmpaketen `TURBOMOLE` und `MOLCAS` eingegangen.

Im fünften Kapitel werden die vorgestellten Methoden auf spektroskopische Probleme angewendet. Als erste Anwendung wird das Circulardichroismus-Spektrum (CD-Spektrum) von (S,S)-Trans-2,3-Dimethyloxirane ((S,S)-DMO) simu-

liert. In früheren Studien kamen bereits die MRDCI-Methode sowie verschiedene Zeitabhängige Dichtefunktional-Ansätze zum Einsatz. Es werden neue MRDCI-Rechnungen und MSMRMP2-Rechnungen präsentiert, wobei verschiedene Molekülorbitale verwendet werden. Gegenüber früheren in der Literatur veröffentlichten Studien kann die Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentellem Spektrum verbessert werden. Verbleibende Unterschiede werden auf die Komplexität der Potentialfläche der angeregten Zustände zurückgeführt.

Als weitere Anwendung wird die adiabatische elektronische Anregung in den $1^1A''(n \rightarrow \pi^*)$ Zustand des Formaldehyds betrachtet. Die Geometrieoptimierung im angeregten Zustand erfolgt auf MRDCI-Niveau, die Einzelpunktrechnung in den jeweiligen Minima der Potentialfläche mit dem modifiziertem MSMRMP2.

Kapitel 2

Theorie

Als flexible Methode zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung

$$H|\Psi_a\rangle = E_a|\Psi_a\rangle$$

hat sich die Quasi-entartete Störungstheorie (QDPT) bewährt. In diesem Kapitel soll der Formalismus der Quasi-entarteten Störungstheorie und der damit verbundenen Theorie der effektiven Hamiltonoperatoren vorgestellt werden. Die einzelnen Größen werden nur so weit erläutert, wie dies für den weiteren Verlauf der Arbeit notwendig ist. Für tiefergehende Betrachtungen sei auf die umfangreiche Literatur verwiesen ([1, 2, 3, 4, 5, 6]).

In der Theorie der effektiven Hamiltonoperatoren [6] wird der Hamiltonoperator durch eine Ähnlichkeitstransformation auf Blockdiagonal-Gestalt gebracht.

$$U^{-1} \cdot \begin{pmatrix} H_{PP} & H_{PQ} \\ H_{QP} & H_{QQ} \end{pmatrix} \cdot U = \begin{pmatrix} \mathcal{H} & 0 \\ 0 & \mathcal{H}^{\perp} \end{pmatrix}$$

P und Q sind die Projektionsoperatoren auf den Modellraum $\mathbb{V}_P$ bzw. den dazu orthogonalen Raum $\mathbb{V}_Q$ ($Q = 1 - P$). Der Block $\mathcal{H}$ wird effektiver Hamiltonoperator genannt. Er besitzt dieselben Eigenwerte wie der vollständige Hamiltonoperator, weist aber nur die Dimension des Modellraums auf.

$$\mathcal{H}|\eta_a\rangle = E_a|\eta_a\rangle$$

Bei den Eigenfunktionen $|\eta_a\rangle$ des effektiven Hamiltonoperators handelt es sich um die Projektionen der Eigenfunktionen des vollständigen Hamiltonoperators

$$|\eta_a\rangle = P|\Psi_a\rangle$$

Die exakte Durchführung der Ähnlichkeitstransformation ist in den meisten Fällen fast ebenso aufwendig wie die direkte Lösung der Schrödingergleichung und daher unpraktikabel. Die Quasi-entartete Störungstheorie ermöglicht es, die Transformation störungstheoretisch durchzuführen. Dazu wird der Hamiltonoperator H in einen Modelloperator H_0 und eine Störung V zerlegt.

$$H = H_0 + V$$

Dies erlaubt die Umformulierung der Schrödigergleichung in die verallgemeinerte Blochgleichung [4].

$$[\Omega, H_0]P = (V\Omega - \Omega PV\Omega)P$$

wobei Ω den Wellenoperator bezeichnet. Die Entwicklung von Ω in Ordnungen der Störung V führt zu störungstheoretischen Ausdrücken $\Omega^{(n)}$. Ω projeziert die Eigenfunktionen $|\eta_a\rangle$ des effektiven Hamiltonoperators auf die Eigenfunktionen des vollständigen Hamiltonoperators.

$$|\Psi_a\rangle = \Omega|\eta_a\rangle$$

Mithilfe des Wellenoperators Ω laßt sich der effektive Hamiltonoperator in der Form

$$\mathcal{H}_I = PH\Omega P$$

ausdrücken und störungstheoretische Ausdrücke für diesen herleiten. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden zunächst die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen beteiligten Funktionenräumen, den entsprechenden Projektionsoperatoren und dem Wellenoperator zusammengefasst. Es folgt eine Herleitung der verallgemeinerten Blochgleichung sowie von störungstheoretischen Ausdrücken für den effektiven Hamiltonoperator. Die Ausdrücke des effektiven Hamiltonoperator zweiter Ordnung erfahren dabei einer gesonderten Betrachtung, da diese im weiteren Verlauf dieser Arbeit wiederholt verwendet werden.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die Anwendung störungstheoretischer Methoden zur Lösung des Problems der Elektronenkorrelation betrachtet. Es werden drei aus der Literatur bekannte Verfahren diskutiert. Als erstes wird die Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)[7] besprochen, die auch die größte Verbreitung der vorgestellten Verfahren aufweist. Sie verwendet einen eindimensionalen Modellraum, bestehend aus dem elektronischen Grundzustand. Der zugehörige Fockoperator wird als Modelloperator gewählt. Die Anwendung der Quasi-entarteten Störungstheorie erscheint in diesem Fall als übertrieben kompliziert gegenüber den üblicherweise in der Literatur zu findenden Herleitungen (vgl. zum Beispiel [8]), bietet sich aber an, um den Vergleich der vom MP2 abgeleiteten Verfahren zu vereinfachen.

Der im MP2 als Modelloperator verwendete Fockoperator ist spezifisch für die entsprechende Modellfunktion, in diesem Fall dem elektronischem Grundzustand, definiert. Dieser Umstand erschwert die Verallgemeinerung des MP2-Ansatzes auf mehrdimensionale Modellräume, da die Wahl der Modelloperators nicht mehr eindeutig ist (vgl. [9, 10]). Ein weiteres Problem der direkten Verallgemeinerung der MP2-Methode stellt die schlechte Konvergenz der Störentwicklung dar, die sich bereits in den Energien zweiter Ordnung wiederspiegelt. In linken Teil der Abb. (2.1) ist dieser Sachverhalt grafisch dargestellt. Gezeigt ist das Eigenwertspektrum des Referenzraums $\mathbb{V}_{ref}$ und des Entwicklungsraums $\mathbb{V}_{SD}$ erster Ordnung. Bei der Quasi-entarteten Störungstheorie zweiter Ordnung (QDPT2) sind Referenzraum und Modellraum identisch. Die energetisch höchsten Zustände des

Modellraums liegen nicht unbedingt unterhalb der niedrigsten Zustände des Entwicklungsraums. Die auftretenden Quasi-Entartungen können daher bereits in niedriger Ordnung Störungstheorie zur Divergenz der Störentwicklung führen. In einigen Fällen läßt sich dieses Problem durch Vergrößerung des Modellraums um die entsprechenden Funktionen des Entwicklungsraums lösen. Dies ist aber nicht immer erfolgreich, da durch Vergrößerung des Modellraums auch Funktionen in den Modellraum gelangen, die eine noch höhere Energie aufweisen.[1] QDPT2 wird daher nicht weiter diskutiert.

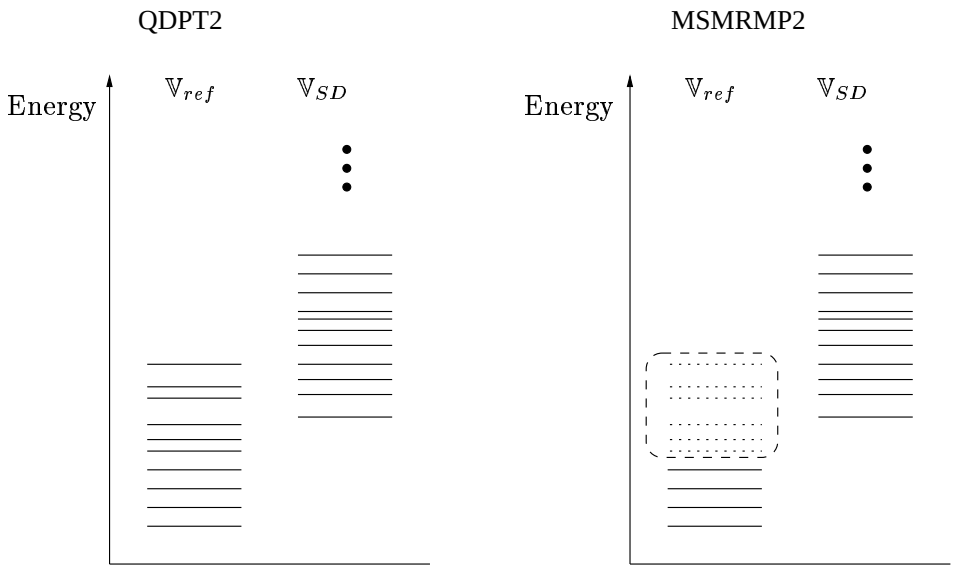

Abbildung 2.1: Eigenwertspektrum in QDPT2 (links) und MSRMP2 (rechts). Dargestellt sind jeweils die Eigenwerte der Funktionen des Referenzraums $\mathbb{V}_{ref}$ und des Entwicklungsraums erster Ordnung $\mathbb{V}_{SD}$. In QDPT2 sorgt die energetische Nähe zwischen den Zuständen des Modellrraums $\mathbb{V}_P$ zu den Zuständen des orthogonalen Raums $\mathbb{V}_Q$ bereits in zweiter Ordnung Störungstheorie für Konvergenzprobleme. In MSMRMP2 werden die energetisch hochliegenden Zustände des Referenzraums dem Entwicklungsraum zugeordnet (gepunktet dargestellt). Aufgrund ihrer Orthogonalität zu den Funktionen des Modellraums tragen sie in zweiter Ordnung Störungstheorie nicht bei.

Eine Beseitigung der Konvergenzprobleme gelingt im Rahmen der Multistate Multireferenz Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MSMRMP2). Es

[1] Weitere Möglichkeiten zur Beseitigung dieses Problems bestehen in der Definition eines Puffer-Raums, der die betreffenden Funktionen des Referenzraums enthält oder in der Verwendung von *Level-Shift* Operatoren, die einen Teil der Eigenwerte verschieben (siehe [10, 6]).

wird zunächst ein Referenzraum definiert. Der auf diesen Raum projezierte Hamiltonoperator wird diagonalisiert und nur die niedrigsten Zustände werden als Modellfunktionen in der anschließenden störungstheoretischen Behandlung verwendet. Dies ist in Abbildung (2.2) veranschaulicht.

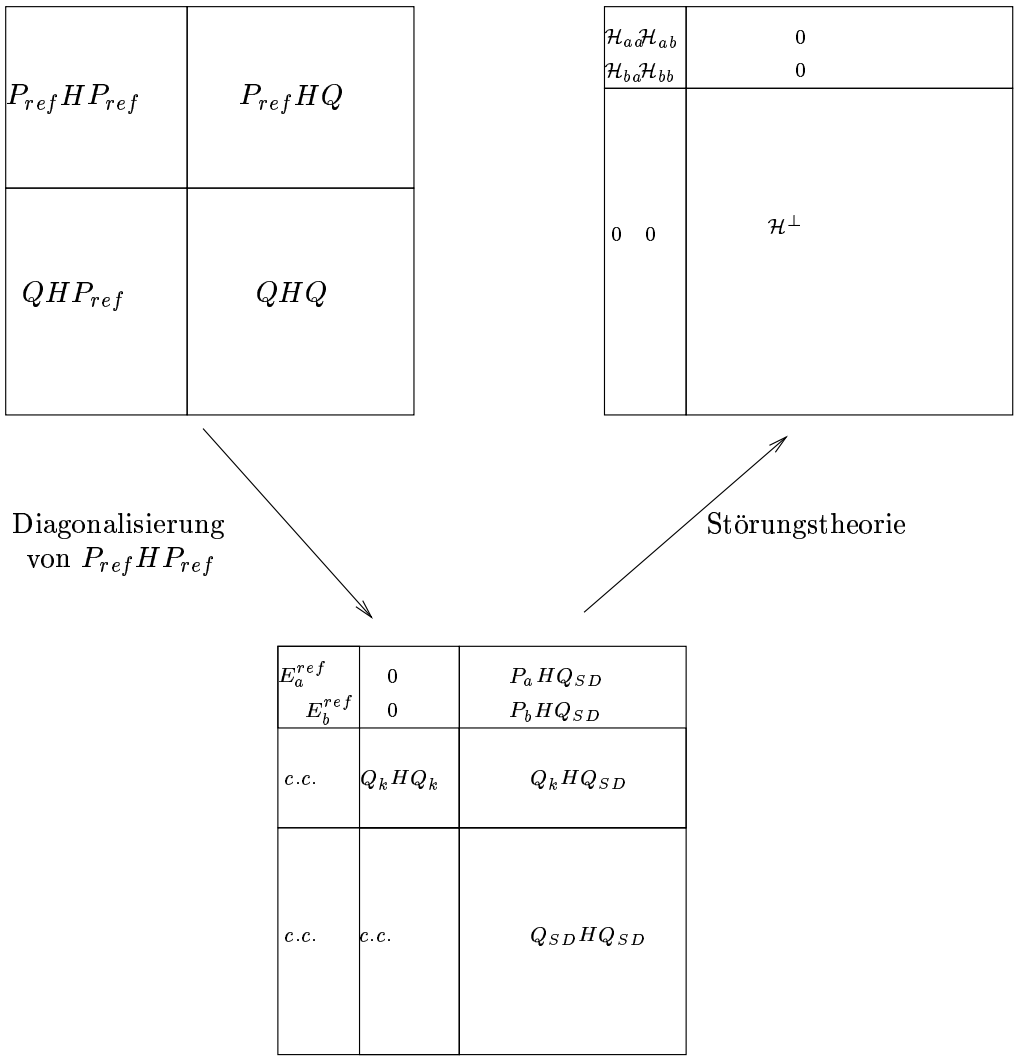

Abbildung 2.2: Gestalt der Hamiltonmatrix während der einzelnen Schritte der MSMRMP2 Methode. *c.c.* steht für komplex konjugiert.

In Abbildung (2.2) bilden die energetisch tiefliegendsten Zustände $|\phi_a\rangle$ und $|\phi_b\rangle$ des Referenzraumes $\mathbb{V}_{ref}$ den Modellraum. Die zugehörigen Energien sind E_a^{ref} und E_b^{ref}. Die energetisch hochliegenden Funktionen des Referenzraums werden einem Teil $\mathbb{V}_k$ des Entwicklungsraums $\mathbb{V}_Q$ zugeschlagen. Die Diagonalisierung

des Hamiltonoperators innerhalb des Referenzraumes entspricht einer Ähnlichkeitstransformation innerhalb dieses Raumes auf eine neue N-Teilchenbasis, in welcher der Hamiltonoperator Diagonalgestalt hat. Insbesondere verschwinden die Elemente der Hamiltonmatrix zwischen den einzelnen Eigenfunktionen des Referenzraumes. Für die Blöcke gilt daher

$$P_a H Q_k = P_b H Q_k = 0$$

Die Funktionen des Raumes $\mathbb{V}_k$ tragen daher nicht zum effektiven Hamiltonoperator zweiter Ordnung bei. In Abbildung (2.1) sind die entsprechenden Energieniveaus gepunktet dargestellt. Während die Funktionen des Raumes $\mathbb{V}_{SD}$ in Form einzelner *Configuration State Functions* (CSFs) dargestellt werden, werden die Funktionen der Räume $\mathbb{V}_P$ und $\mathbb{V}_k$ als Linearkombinationen von CSFs dargestellt. Dies muß bei der Berechnung der Matrixelemente $P_a H Q_{SD}$ bzw. $P_b H Q_{SD}$ berücksichtigt werden, da jetzt Summen von Matrixelementen zwischen einzelnen CSFs ausgewertet werden müssen.

Im weiteren Verlauf des Kapitels wird zwischen den Diskussionen über MP2 und MSMRMP2 auch die Multireferenz Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung als wichtige Zwischenstation erläutert. Genau wie im MP2 wird auch im MRMP2 mit einem eindimensionalen Modellraum gearbeitet. Die Modellfunktion besteht hingegen aus einer Linearkombination von *Configuration State Functions* (CSFs). Gegenüber dem MP2-Ansatz, bei dem als Modellfunktion nur geschlossenschalige Grundzustandwellenfunktionen verwendet werden können, erlaubt der MRMP2-Ansatz eine Verallgemeinerung auf offenschalige Systeme und elektronisch angeregte Zustände.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die MSMRMP2-Methode als Verallgemeinerung der MRMP2-Methode auf mehrdimensionale Modellräume diskutiert. Es wird gezeigt, daß die Lösungen des MRMP2 zum Aufbau des effektiven Hamiltonoperators verwendet werden können.

Die MRMP2- und MSMRMP2-Methoden bilden die Grundlage der in dieser Arbeit formulierten Methoden und werden im nächsten Kapitel erweitert um Möglichkeiten, die Anforderungen an die Computer-Hardware zu verringern, sowie bessere Genauigkeiten zu erzielen.

2.1 Beteiligte Funktionen und Funktionenräume

Das Modellsystem wird durch den Modell-Hamilton-Operator H_0 beschrieben. Der Modellraum $\mathbb{V}_P$ wird durch die Funktionen $\{|\phi_a\rangle\}$ aufgespannt. Die Modellfunktionen $|\phi_a\rangle$ seien Eigenfunktionen des Modelloperators H_0.

$$H_0|\phi_a\rangle = E_a^{(0)}|\phi_a\rangle \tag{2.1}$$

Die Modellfunktionen $|\phi_a\rangle$ seien orthormiert.

$$\langle\phi_a|\phi_b\rangle = \delta_{ab} \tag{2.2}$$

Mit dem Projektor

$$P = \sum_a |\phi_a\rangle\langle\phi_a| \tag{2.3}$$

wird auf $\mathbb{V}_P$ projeziert. Auf den komplementären Raum $\mathbb{V}_Q$ wird mit dem Operator

$$Q = 1 - P \tag{2.4}$$

$$= \sum_i |i\rangle\langle i| \tag{2.5}$$

projeziert. Im Gegensatz zu den Funktionen $|\phi_a\rangle$ des Modellraums, sind die Funktionen $|i\rangle$ des komplementären Raums nicht unbedingt Eigenfunktionen zu H_0.[2] Die Funktionen $|\Psi_a\rangle$ seien Lösungen des vollständigen Problems

$$H|\Psi_a\rangle = E_a|\Psi_a\rangle \tag{2.6}$$

Durch Projektion auf den Modellraum gelangt man zu den Funktionen $|\eta_a\rangle$

$$|\eta_a\rangle = P|\Psi_a\rangle \tag{2.7}$$

Diese Funktionen werden von Bloch auch *bonnes fonctions* genannt.[3] Da die Funktionen $|\phi_a\rangle$ und $|\eta_a\rangle$ den gleichen Raum aufspannen, gilt

$$P = \sum_{a\in P} |\phi_a\rangle\langle\phi_a| = \sum_{a\in P} |\eta_a\rangle\langle\eta_a| \tag{2.8}$$

In der Blochschen Störungstheorie wird angenommen, daß ein Wellenoperator Ω existiert, der die Funktion $|\eta_a\rangle$ auf die exakte Funktion $|\Psi_a\rangle$ abbildet.

$$|\Psi_a\rangle = \Omega|\eta_a\rangle \tag{2.9}$$

Durch Kombination der beiden Beziehungen für $|\eta_a\rangle$ erhält man

$$|\eta_a\rangle = P|\Psi_a\rangle = P\Omega|\eta_a\rangle \tag{2.10}$$

Heranmultiplizieren des bra $\langle\eta_a|$ von rechts und Summation über alle $|\eta_a\rangle$ im Raum $\mathbb{V}_P$ liefert die Beziehung

$$P = \sum_a |\eta_a\rangle\langle\eta_a| = \sum_a P\Omega|\eta_a\rangle\langle\eta_a| = P\Omega P \tag{2.11}$$

[2]Der Fall, daß die Funktionen $|i\rangle$ keine Eigenfunktionen zu H_0 sind, ist gleichbedeutend damit, daß H_0 nicht diagonal ist.

[3]In der Literatur wird der Begriff der Modellfunktion nicht immer einheitlich benutzt. Entweder werden die Funktionen $\{|\phi_a\rangle\}$ oder die Funktionen $\{|\eta_a\rangle\}$ als Modellfunktionen bezeichnet. In dieser Arbeit werden die Funktionen $\{|\phi_a\rangle\}$ als Modellfunktionen bezeichnet.

2.2 Verallgemeinerte Bloch-Gleichung

Durch Umschreiben der Schrödingergleichung erhält man

$$(E_a - H)|\Psi_a\rangle = (E_a - (H_0 + V))|\Psi_a\rangle = 0 \tag{2.12}$$

wobei $H = H_0 + V$ verwendet wurde. Anwenden von P auf

$$(E_a - H_0)|\Psi_a\rangle = V|\Psi_a\rangle \tag{2.13}$$

liefert

$$(E_a - H_0)P|\Psi_a\rangle = (E_a - H_0)|\eta_a\rangle = PV|\Psi_a\rangle \tag{2.14}$$

Dabei wurde ausgenutzt, daß H_0 und P vertauschen ($[H_0, P] = 0$). Anwenden des Wellenoperator Ω von links und Ausnutzung von Gleichung (2.9) liefert

$$\begin{aligned} \Omega(E_a - H_0)|\eta_a\rangle &= \Omega PV|\Psi_a\rangle \\ &= \Omega PV\Omega|\eta_a\rangle \end{aligned}$$

Dies läßt sich unter erneuter Ausnutzung von Gl. (2.9) arrangieren zu

$$E_a|\Psi_a\rangle - \Omega H_0|\eta_a\rangle = \Omega PV\Omega|\eta_a\rangle \tag{2.15}$$

Durch Addition der Schrödingergleichung $0 = (H - E_a)|\Psi_a\rangle$ zur linken Seite läßt sich die Energie E_a eliminieren.

$$H|\Psi_a\rangle - \Omega H_0|\eta_a\rangle = \Omega PV\Omega|\eta_a\rangle \tag{2.16}$$

Einsetzen von $H = H_0 + V$ und erneute Ausnutzung von Gl. (2.9) liefert

$$(-\Omega H_0 + H_0\Omega)|\eta_a\rangle = (-V\Omega + \Omega PV\Omega)|\eta_a\rangle \tag{2.17}$$

Dies läßt sich umschreiben zu

$$[\Omega, H_0]|\eta_a\rangle = (V\Omega - \Omega PV\Omega)|\eta_a\rangle \tag{2.18}$$

Als Operatorgleichung schreibt sich dies als

$$[\Omega, H_0]P = (V\Omega - \Omega PV\Omega)P \tag{2.19}$$

Dies ist die *verallgemeierte Blochgleichung* von Lindgren und Kvasnička.[4] Diese Gleichung läßt sich durch störungstheoretische Methoden lösen. Dazu wird der Wellenoperator wie folgt entwickelt

$$\begin{aligned} \Omega &= \Omega^{(0)} + \Omega^{(1)} + \Omega^{(2)} + \Omega^{(3)} + \dots \\ &= 1 + \Omega^{(1)} + \Omega^{(2)} + \Omega^{(3)} + \dots \end{aligned}$$

[4] Die ursprünglich von Claude Bloch formulierte Gleichung setzt voraus, daß alle Funktionen des Modellraumes P energetisch entartet sind [11, 12].

Hier wurde $\Omega^{(0)} = 1$ gesetzt (intermediäre Normierung). Aus $P\Omega P = P$ folgt zudem $P\Omega^{(n)}P = 0$ für $n \geq 1$. Einsetzen in die verallgemeinerte Blochgleichung und sortieren nach Ordnungen liefert für die verschiedenen Ordnungen von Ω.

$$\begin{aligned}
[\Omega^{(1)}, H_0]P &= QVP \\
[\Omega^{(2)}, H_0]P &= QV\Omega^{(1)}P - \Omega^{(1)}PVP \\
[\Omega^{(3)}, H_0]P &= QV\Omega^{(2)}P - \Omega^{(2)}PVP - \Omega^{(1)}PV\Omega^{(1)}P \\
&\cdots \\
[\Omega^{(n)}, H_0]P &= QV\Omega^{(n-1)}P - \sum_{m=1}^{n-1} \Omega^{(n-m)}PV\Omega^{(m-1)}P
\end{aligned}$$

2.2.1 Der effektive Hamiltonoperator

Aus der Schrödingergleichung

$$H|\Psi_a\rangle = E_a|\Psi_a\rangle \tag{2.20}$$

folgt durch Projektion

$$PH|\Psi_a\rangle = E_a P|\Psi_a\rangle \tag{2.21}$$

Ausnützen der obigen Beziehungen zwischen $|\eta_a\rangle$ und $|\Psi_a\rangle$ liefert

$$PH\Omega|\eta_a\rangle = E_a|\eta_a\rangle \tag{2.22}$$

Der Ausdruck $PH\Omega P$ wird als effektiver Hamiltonoperator $\mathcal{H}_I$ bezeichnet. Der Index I kennzeichnet die verwendete intermediäre Normierung. Mit der Definition $\mathcal{H}_I = PH\Omega P$ folgt

$$\mathcal{H}_I|\eta_a\rangle = E_a|\eta_a\rangle \tag{2.23}$$

$\mathcal{H}_I$ hat die gleichen Eigenwerte wie H, wirkt aber nur im Modellraum P. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind $|\eta_a\rangle$. Die Eigenwerte von $\mathcal{H}_I$ sind demnach die exakten Energien des Problems. Auch für den effektiven Hamiltonian ist eine Entwicklung nach Ordnungen der Störungstheorie möglich. Dies führt zu den folgenden Ausdrücken

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_I^{(0)} &= PH_0\Omega^{(0)}P = PH_0P \\
\mathcal{H}_I^{(1)} &= PV\Omega^{(0)}P = PVP \\
\mathcal{H}_I^{(2)} &= PH\Omega^{(1)}P \\
&\cdots \\
\mathcal{H}_I^{(n)} &= PH\Omega^{(n-1)}P
\end{aligned}$$

Hier wurde ausgenutzt, daß $PH_0\Omega^{(m)}P = 0$ für $m \geq 1$ ist. Die Operatoren $\mathcal{H}_I^{(n)}$ werden für $n \geq 1$ in der Literatur auch als *Level-shift* Operatoren bezeichnet [13, 6]. In n-ter Ordnung Störungstheorie besteht der zu diagonalisierende effektive Hamiltonoperator aus der Summe der jeweiligen effektiven Hamiltonoperatoren m-ter Ordnung, wobei $m \leq n$ ist.[5]

$$\mathcal{H}_I^{nth} = \sum_{m=0}^{n} \mathcal{H}_I^{(m)} \tag{2.24}$$

$\mathcal{H}_I$ läßt sich auch durch Ähnlichkeitstransformation des Hamiltonoperators gewinnen.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I &= PU_I^{-1}HU_IP \\ &= PH\Omega P \end{aligned}$$

Die Matrix U_I ist nicht unitär (d.h. $U_I^\dagger \neq U_I^{-1}$). In n-ter Ordnung Störungstheorie ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I^{nth} &= P(U_I^{-1}HU_I)^{nth}P \\ &= PH\sum_{m=0}^{n-1}\Omega^{(m)}P \quad ;\text{für } n \geq 1 \end{aligned}$$

Die obigen effektiven Hamiltonoperatoren sind im allgemeinen nicht hermitesch. Hermitesche effektive Hamiltonoperatoren können durch Symmetrisierung gewonnen werden.

$$\mathcal{H}_C^{nth} = \frac{1}{2}(\mathcal{H}_I^{nth} + (\mathcal{H}_I^{nth})^\dagger)$$

Der Index C steht hier für kanonisch (engl. *canonical*) und bezieht sich auf die Normierung der Wellenfunktion [13]. Es ist ebenfalls möglich, $\mathcal{H}_C$ formell durch eine Ähnlichkeitstransformation

$$\mathcal{H}_C^{nth} = P(U_C^{-1}HU_C)^{nth}P \quad ;\text{für } n \geq 1$$

des Hamiltonoperators zu gewinnen, wobei als Transformationsmatrix die unitäre Matrix

$$U_C = U_I(U_I^\dagger U_I)^{-1/2}$$

gewählt wird. Die Energien n-ter Ordnung sind die Eigenwerte des symmetrisierten effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}^{nth}$.

$$E_a^{nth}|\eta_a^{nth}\rangle = \mathcal{H}_C^{nth}|\eta_a^{nth}\rangle \tag{2.25}$$

[5] Die Bezeichnung $\mathcal{H}^{nth}$ wird hier für den tatsächlich zu diagonalisierenden Operator benutzt. Um Unterschied dazu bezeichnet $\mathcal{H}^{(m)}$ den Beitrag zu $\mathcal{H}$, der in m-ter Ordnung beiträgt.

Das obige *hybride* Vorgehen, zunächst die Ausdrücke in intermediärer Normierung herzuleiten und anschließend die nicht-hermiteschen effektiven Hamiltonoperatoren zu transformiern, wurde bereits von Brandow [9] empfohlen. In intermediärer Normierung sind die Ausdrücke für die effektiven Hamiltonoperatoren $\mathcal{H}_I^{(n)}$ und den Wellenoperator intuitiver. Eine anschließende Transformation erlaubt den Übergang zu einem hermiteschen effektiven Hamiltonoperator. Letzterer ist mit anderen Normierungsbedingungen der Wellenfunktion bzw. des Wellenoperators verknüpft. Eine direkte Formulierung eines hermiteschen effektiven Hamiltonoperators in den entsprechenden Normierungsbedingungen erfordert häufig einen größeren Aufwand an algebraischer Komplexität und verdeckt dadurch die einfache Struktur (siehe Hoffmann [6] für eine tiefergehende Diskussion). Shavitt und Redmon [13] geben explizite Formeln für die Transformation zwischen den aus unterschiedlichen Normierungsbedingungen hervorgegangen effektiven Hamiltonoperatoren an. Eine weitere häufig verwendete Normierungsbedingung geht auf Kirtman, Certain und Hirschfelder zurück [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20].

Diese hat gegenüber den oben vorgestellten Normierungsbedingungen den Vorteil, daß sich der effektive Hamilton-Operator $(2n+1)$-ter Ordnung aus dem Wellenoperator n-ter aufbauen läßt, was in Analogie zur Wignerschen $2n+1$ Regel ist. Letztere wird in der nicht-entarteten Störungstheorie häufig bei der Berechnung der Energie ausgenutzt.

2.2.2 Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung

In den folgenden Abschnitten werden die Energien nur bis zur zweiten Ordnung Störungstheorie benötigt. Hierzu werden die Gleichungen für den effektiven Hamitonian zweiter Ordnung sowie für den Wellenoperator erster Ordnung benötigt. Diese werden im folgenden näher betrachtet und wenn möglich vereinfacht. In nullter Ordnung werden die Matrixelemente des Wellenoperators durch die Normierung

$$\langle\phi_b|\Omega^{(0)}|\phi_a\rangle = \langle\phi_b|\phi_a\rangle = \delta_{ba} \tag{2.26}$$

$$\langle i|\Omega^{(0)}|\phi_a\rangle = \langle i|\phi_a\rangle = 0 \tag{2.27}$$

definiert. Der Wellenoperator erster Ordnung ist die Lösung der entsprechenden verallgemeinerten Blochgleichung

$$[\Omega^{(1)}, H_0]P|\phi_a\rangle = QVP|\phi_a\rangle \tag{2.28}$$

Ausnutzung von $H_0|\phi_a\rangle = E_a^{(0)}|\phi_a\rangle$ liefert

$$(E_a^{(0)} - H_0)\Omega^{(1)}|\phi_a\rangle = QV|\phi_a\rangle \tag{2.29}$$

Durch Einschieben der Identität $1 = P + Q$ und Ausnutzen von $P\Omega^{(1)}P = 0$ ergibt sich

$$(E_a^{(0)} - H_0) \cdot (P + Q) \cdot \Omega^{(1)}|\phi_a\rangle = QV|\phi_a\rangle \tag{2.30}$$
$$(E_a^{(0)} - H_0) \cdot Q \cdot \Omega^{(1)}|\phi_a\rangle = QV|\phi_a\rangle \tag{2.31}$$

Projektion auf eine Funktion $\langle j| \in Q$ liefert

$$\langle j|(E_a^{(0)} - H_0) \cdot Q \cdot \Omega^{(1)}|\phi_a\rangle = \langle j|QV|\phi_a\rangle \tag{2.32}$$

Einsetzen der Definition von $Q = \sum_i |i\rangle\langle i|$ liefert

$$\sum_i \langle j|(E_a^{(0)} - H_0)|i\rangle\langle i|\Omega^{(1)}|\phi_a\rangle = \langle j|V|\phi_a\rangle \tag{2.33}$$

Dies ist ein lineares Gleichungssystem der Form

$$\sum_i A_{ji}^a \cdot x_i^a = b_j^a \tag{2.34}$$

Mit den Bezeichnungen $A_{ji}^a = \langle j|(E_a^{(0)} - H_0)|i\rangle$, $x_i^a = \langle i|\Omega^{(1)}|\phi_a\rangle$ und $b_j^a = \langle j|V|\phi_a\rangle$. Für jeden Zustand $|\phi_a\rangle$ muß also ein lineares Gleichungssystem der Form

$$A^a \cdot \vec{x}^a = \vec{b}^a \tag{2.35}$$

gelöst werden, um die zugehörigen Matrixelemente $\langle i|\Omega^{(1)}|\phi_a\rangle$ des Wellenoperators zu ermitteln. Die Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators nullter bzw. erster Ordnung sind gegeben durch

$$\langle\phi_a|\mathcal{H}_I^{(0)}|\phi_b\rangle = \langle\phi_a|H_0|\phi_b\rangle \tag{2.36}$$
$$\langle\phi_a|\mathcal{H}_I^{(1)}|\phi_b\rangle = \langle\phi_a|V|\phi_b\rangle \tag{2.37}$$

Die Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung sind

$$\begin{aligned}\langle\phi_a|\mathcal{H}_I^{(2)}|\phi_b\rangle &= \langle\phi_a|PH\Omega^{(1)}P|\phi_b\rangle \\ &= \langle\phi_a|PH \cdot (P + Q) \cdot \Omega^{(1)}P|\phi_b\rangle \\ &= \langle\phi_a|PH \cdot Q \cdot \Omega^{(1)}P|\phi_b\rangle \\ &= \sum_i \langle\phi_a|H|i\rangle\langle i|\Omega^{(1)}|\phi_b\rangle\end{aligned}$$

Hier wurde ausgenutzt, daß $P\Omega^{(1)}P = 0$ gilt. Wegen $\langle\phi_a|H|i\rangle = \langle\phi_a|V|i\rangle = b_i^a$ lassen sich die Matrixelemente von $\mathcal{H}^{(2)}$ als Skalarprodukte der Form

$$\langle\phi_a|\mathcal{H}_I^{(2)}|\phi_b\rangle = \vec{b}^a \cdot \vec{x}^b \tag{2.38}$$

schreiben. Die Summen der effektiven Hamiltonoperatoren und Energien werden im folgenden mit $\mathcal{H}_I^{2nd}$ bzw. E_a^{2nd} bezeichnet und sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I^{2nd} &= \mathcal{H}_I^{(0)} + \mathcal{H}_I^{(1)} + \mathcal{H}_I^{(2)} && (2.39) \\ &= P(H_0 + V + H\Omega^{(1)})P && (2.40) \\ &= PH(1 + \Omega^{(1)})P && (2.41) \end{aligned}$$

Die korrigierten Energien zweiter Ordnung sind entsprechend die Eigenwerte von $\mathcal{H}_C^{(2nd)} = \frac{1}{2}(\mathcal{H}_I^{2nd} + (\mathcal{H}_I^{2nd})^\dagger)$

$$E_a^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle = \mathcal{H}_C^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle \tag{2.42}$$

wobei $\mathcal{H}_C^{(2nd)}$ in der Basis $|\eta_a\rangle$ diagonal ist.

Für den Fall, daß der Modell-Hamiltonoperator H_0 diagonal im Raum Q ist, ergeben sich einige Vereinfachungen, die kurz besprochen seien. Die Lösung des Gleichungssystems wird trivial, da H_0 diagonal ist. Es folgt damit für die Elemente des Wellenoperators erster Ordnung

$$\langle j|\Omega^{(1)}|\phi_a\rangle = \frac{\langle j|V|\phi_a\rangle}{(E_a^{(0)} - E_j^{(0)})} \tag{2.43}$$

Damit ergeben sich die Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators zu

$$\begin{aligned} \langle\phi_a|\mathcal{H}_I^{(2)}|\phi_b\rangle &= \langle\phi_a|H\Omega^{(1)}|\phi_b\rangle && (2.44) \\ &= \sum_i \langle\phi_a|H|i\rangle\langle i|\Omega^{(1)}|\phi_b\rangle && (2.45) \\ &= \sum_i \frac{\langle\phi_a|V|i\rangle\langle i|V|\phi_b\rangle}{E_b^{(0)} - E_i^{(0)}} && (2.46) \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde erneut ausgenutzt, daß $\langle\phi_a|H_0|i\rangle = 0$ ist.

2.3 Anwendung auf das Elektronenkorrelationsproblem

Der Hamiltonoperator des elektronischen Problems läßt sich in zweiter Quantisierung als

$$\begin{aligned} H &= \hat{h} + \hat{g} && (2.47) \\ &= \sum_{pq} h_{pq}E_{pq} + \frac{1}{2}\sum_{pqrs} g_{pqrs}e_{pqrs} && (2.48) \end{aligned}$$

schreiben. Er enthält den vollständigen Satz von elektronischen Wechselwirkungen und ist in einer gegebenen Basis unabhängig vom elektronischen Zustand.

Im folgenden werden die Indices $i, j, k, \ldots$ für besetzte MOs, $a, b, c, \ldots$ für virtuelle MOs und $p, q, r, \ldots$ für beliebige MOs verwendet. E_{pq} ist der spingemittelte Anregungsoperator

$$E_{pq} = \sum_{\sigma} a^{\dagger}_{p\sigma} a_{q\sigma} \tag{2.49}$$

$$= a^{\dagger}_{p\alpha} a_{q\alpha} + a^{\dagger}_{p\beta} a_{q\beta} \tag{2.50}$$

e_{pqrs} bezeichnet den spingemittelten Zweiteilchen-Anregungsoperator

$$e_{pqrs} = \sum_{\sigma\tau} a^{\dagger}_{p\sigma} a^{\dagger}_{r\tau} a_{s\tau} a_{q\sigma} \tag{2.51}$$

$$= E_{pq} E_{rs} - \delta_{qr} E_{ps} \tag{2.52}$$

Die Ein-Elektronenintegrale h_{pq} sind gegeben durch

$$h_{pq} = (p|q) \tag{2.53}$$

$$= \int \phi^*_p(\vec{r})(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_I})\phi_q(\vec{r})d\vec{r} \tag{2.54}$$

wobei der Index I über alle Kerne läuft. r_I ist der Abstand zwischen Elektron und Kern I. Z_I ist die entsprechende Kernladung. ∇^2 ist die zweite Ableitung nach den Ortskoordinaten des Elektrons. Die Zwei-Elektronenintegrale g_{pqrs} sind definiert als

$$g_{pqrs} = (pq|rs) \tag{2.55}$$

$$= \int\int \frac{\phi^*_p(\vec{r}_1)\phi^*_r(\vec{r}_2)\phi_q(\vec{r}_1)\phi_s(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{2.56}$$

$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ist der Abstand zwischen den beiden Elektronen. $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ sind zugehörigen Ortsvektoren.

Im folgenden werden drei aus der Literatur bekannte störungstheoretische Verfahren vorgestellt. Alle drei Verfahren beruhen auf der Partitionierung des Hamiltonoperators in einen effektiven Einteilchenoperator und eine Störung. Dies ermöglicht eine effiziente Berechnung der Energie zweiter Ordnung.

2.3.1 Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung (MP2)

Zunächst wird die Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) vorgestellt [7]. Sie wurde ursprünglich nur für den elektronischen Grundzustand geschlossenschaliger Systeme formuliert.[6] Als einzige Modellfunktion wird die

[6] Die Erweiterung auf elektronische Grundzustände offenschaliger Systeme ist nicht eindeutig (siehe [21] zur Diskussion verschiedener Ansätze).

Hartree-Fock Wellenfunktion des geschlossenschaligen elektronischen Grundzustandes gewählt. Der Modellraum besteht demnach nur aus einer N-Teilchenfunktion. Als Modelloperator wird der Fockoperator verwendet. Der resultierende effektive Hamiltonoperator ist nur eindimensional, da nur eine Modellfunktion verwendet wird. Aus diesem Grund ist eine Diagonalisierung unnötig.

2.3.1.1 Funktionenräume

Es wird ein eindimensionaler Modellraum

$$P = |\phi_a\rangle\langle\phi_a| \tag{2.57}$$

gewählt. Die Modellfunktion ist der Hartree-Fock Grundzustand eines geschlossenschaligen Moleküls mit Gesamtspin Null.

$$|\phi_a\rangle = |HF\rangle \tag{2.58}$$

In zweiter Quantisierung schreibt sich dieser als

$$|HF\rangle = \prod_i a^\dagger_{i\alpha} a^\dagger_{i\beta} |vac\rangle \tag{2.59}$$

Q projeziert auf den komplementären Raum $\mathbb{V}_Q$

$$Q = 1 - P \tag{2.60}$$

$$= 1 - |HF\rangle\langle HF| \tag{2.61}$$

Zur weiteren algebraischen Manipulation wird $\mathbb{V}_Q$ zerlegt

$$\mathbb{V}_Q = \mathbb{V}_S \cup \mathbb{V}_D \cup \mathbb{V}_{T\cdots}$$

$\mathbb{V}_S$, $\mathbb{V}_D$ und $\mathbb{V}_{T\cdots}$ sind die Funktionenräume, die Slaterdeterminanten mit ein, zwei sowie drei und mehr Elektronen in den virtuellen Orbitalen enthalten. Die Slaterdeterminanten der jeweiligen Räume lassen sich in zweiter Quantisierung in der folgenden Form darstellen. [7]

$$\begin{aligned}
|\Phi^{a\sigma}_{i\sigma}\rangle &= a^\dagger_{a\sigma} a_{i\sigma} |HF\rangle \\
|\Phi^{a\sigma b\tau}_{i\sigma j\tau}\rangle &= a^\dagger_{a\sigma} a_{i\sigma} a^\dagger_{b\tau} a_{j\tau} |HF\rangle \\
|\Phi^{a\sigma b\tau c\rho\cdots}_{i\sigma j\tau k\rho\cdots}\rangle &= a^\dagger_{a\sigma} a_{i\sigma} a^\dagger_{b\tau} a_{j\tau} a^\dagger_{c\rho} a_{k\rho} \cdots |HF\rangle
\end{aligned}$$

Auf die jeweiligen Unterräume wird mittels Q_S, Q_D bzw. $Q_{T\cdots}$ projeziert.

$$Q = Q_S + Q_D + Q_{T\cdots}$$

[7] Hier sind nur Slaterdeterminanten mit Gesamtspin Null aufgeführt, da nur diese zur Gesamtwellenfunktion beitragen.

2.3.1.2 Fockoperator

Der Fockoperator ist ein effektiver Einteilchen-Operator. In zweiter Quantisierung ist er definiert als

$$\hat{f} = \sum_{pq} f_{pq} E_{pq} \tag{2.62}$$

Der vollständige Hamiltonoperator ist unabhängig von dem elektronischen Zustand, auf den er angewendet werden soll. Im Gegensatz dazu ist der Fockoperator speziell für einen elektronischen Zustand konstruiert. In dem hier betrachteten Fall wird der für den Zustand $|HF\rangle$ formulierte Fockoperator verwendet. Die entsprechenden Matrixelemente sind gegeben durch

$$f_{pq} = \frac{1}{2}\sum_{\sigma}\langle HF|[a^{\dagger}_{q\sigma},[a_{p\sigma},H]]_{+}|HF\rangle \tag{2.63}$$

$$= h_{pq} + \sum_{i} 2(g_{pqii} - \frac{1}{2}g_{piiq}) \tag{2.64}$$

$$= h_{pq} + \sum_{i} 2[(pq|ii) - \frac{1}{2}(pi|iq)] \tag{2.65}$$

Der Fockoperator läßt sich demnach vereinfachen zu

$$\hat{f} = \sum_{pq} h_{pq} E_{pq} + \sum_{pq}\sum_{i} 2(g_{pqii} - \frac{1}{2}g_{piiq}) E_{pq} \tag{2.66}$$

$$= \hat{h} + \hat{v}_{HF} \tag{2.67}$$

Der Vergleich zwischen vollständigem Hamiltonoperator und Fockoperator zeigt, daß der Zweielektronenteil $\hat{g}$ des ersteren durch das effektive Einelektronenpotential

$$\hat{v}_{HF} = \sum_{pq}\sum_{i} 2(g_{pqii} - \frac{1}{2}g_{piiq}) E_{pq} \tag{2.68}$$

ersetzt wurde. In kanonischen Orbitalen ist der Fockoperator diagonal

$$\hat{f} = \sum_{p} \epsilon_p E_{pp} \tag{2.69}$$

Die Orbitalenergien ϵ_p sind die Eigenwerte der jeweiligen Spinorbitale zum Fockoperator

$$\hat{f} a^{\dagger}_{p\sigma}|vac\rangle = \epsilon_p a^{\dagger}_{p\sigma}|vac\rangle \tag{2.70}$$

Unter zu Hilfenahme der Kommutatorrelation

$$[\hat{f}, a^{\dagger}_{p\sigma}] = \epsilon_p a^{\dagger}_{p\sigma} \tag{2.71}$$

zeigt sich, daß die Hartree-Fock Wellenfunktion Eigenfunktion zum Fockoperator ist.

$$\hat{f}|HF\rangle = 2\sum_i \epsilon_i |HF\rangle \tag{2.72}$$

Die Summe läuft über alle doppelt besetzten Orbitale. Die Anwendung des vollständigen Hamiltonoperators auf die Hartree-Fock-Wellenfunktion liefert die Hartree-Fock Energie.

$$E_{HF} = \langle HF|H|HF\rangle \tag{2.73}$$

Auch die Funktionen des komplementären Raumes $\mathbb{V}_Q$ sind Eigenfunktionen des Fockoperators.

$$\begin{aligned}
\hat{f}|\Phi_{i\sigma}^{a\sigma}\rangle &= (E_{HF} + \epsilon_a - \epsilon_i)|\Phi_{i\sigma}^{a\sigma}\rangle \\
\hat{f}|\Phi_{i\sigma j\tau}^{a\sigma b\tau}\rangle &= (E_{HF} + \epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j)|\Phi_{i\sigma j\tau}^{a\sigma b\tau}\rangle \\
\hat{f}|\Phi_{i\sigma j\tau k\rho\cdots}^{a\sigma b\tau c\rho\cdots}\rangle &= (E_{HF} + \epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_c + \ldots - \epsilon_i - \epsilon_j - \epsilon_k - \ldots)|\Phi_{i\sigma j\tau k\rho\cdots}^{a\sigma b\tau c\rho\cdots}\rangle
\end{aligned}$$

2.3.1.3 Modelloperator

Der einfachste Ansatz, die Korrelationsenergie störungstheoretisch zu entwickeln, geht auf Møller und Plesset zurück. Als Modelloperator (Hamiltonoperator nullter Ordnung) wird der kanonische Fock-Operator $\hat{f}$ gewählt.

$$H_0 = \hat{f} \tag{2.74}$$

$$= \sum_p \epsilon_p E_{pp} \tag{2.75}$$

Die Störung wird durch das Fluktuationspotential $\hat{V}$ beschrieben

$$V = H - H_0 \tag{2.76}$$

$$= (\hat{h} + \hat{g}) - (\hat{h} + \hat{v}_{HF}) \tag{2.77}$$

$$= \hat{g} - \hat{v}_{HF} \tag{2.78}$$

Damit liegt ein Einteilchen-Operator als Hamilton-Operator nullter Ordnung vor. Dies ermöglicht eine effiziente Auswertung der Matrixelemente von H_0.

2.3.1.4 Bestimmung der Energie zweiter Ordnung

Da der Model-Hamiltonoperator im Raum $\mathbb{V}_Q$ diagonal ist, kann Gleichung (2.43) zur Berechnug der Matrixelemente von $\Omega^{(1)}$ verwendet werden

$$\langle j|\Omega^{(1)}|\phi_a\rangle = \frac{\langle j|V|\phi_a\rangle}{(E_a^{(0)} - E_j^{(0)})} \tag{2.79}$$

Aufgrund des Brillouin-Theorems sind die Matrixelemente zwischen Einfachanregungen und der Hartree-Fock Wellenfunktion Null

$$\langle \Phi_{i\sigma}^{a\sigma} | \Omega^{(1)} | HF \rangle = \frac{\langle \Phi_{i\sigma}^{a\sigma} | V | HF \rangle}{E_{HF} - \langle \Phi_{i\sigma}^{a\sigma} | f | \Phi_{i\sigma}^{a\sigma} \rangle} = -\frac{\langle \Phi_{i\sigma}^{a\sigma} | H | HF \rangle}{\epsilon_a - \epsilon_i} = 0 \tag{2.80}$$

Die Projektionen auf die Drei- und n-fach Anregungen werden ebenfalls Null, da der elektronische Hamiltonoperator ein Zweiteilchen-Operator ist. Die einzigen von Null verschiedenen Elemente des Wellenoperators erster Ordnung sind die Projektionen auf die Doppelanregungen.

$$\langle \Phi_{i\sigma j\tau}^{a\sigma b\tau} | \Omega^{(1)} | HF \rangle = \frac{\langle \Phi_{i\sigma j\tau}^{a\sigma b\tau} | V | HF \rangle}{E_{HF} - \langle \Phi_{i\sigma j\tau}^{a\sigma b\tau} | f | \Phi_{i\sigma j\tau}^{a\sigma b\tau} \rangle} \tag{2.81}$$

Die Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}^{(2)}$ können aufgrund der Diagonalgestalt von H_0 durch Gleichung (2.44) berechnet werden.

$$\langle \phi_a | \mathcal{H}_I^{(2)} | \phi_b \rangle = \langle \phi_a | H \Omega^{(1)} | \phi_b \rangle \tag{2.82}$$

$$= \sum_i \frac{\langle \phi_a | V | i \rangle \langle i | V | \phi_b \rangle}{E_b^{(0)} - E_i^{(0)}} \tag{2.83}$$

Die Summe über die Funktionen $|i\rangle$ des Raumes $\mathbb{V}_Q$ läßt sich auf die von Null verschiedenen Elemente des Wellenoperators einschränken. Für den Beitrag zweiter Ordnung zum effektiven Hamiltonian gilt

$$\begin{aligned}
\langle HF | \mathcal{H}_I^{(2)} | HF \rangle &= \langle HF | H \Omega^{(1)} | HF \rangle \\
&= \sum_{abij} \frac{1}{2} \sum_{\sigma\tau} \frac{\langle HF | V | \Phi_{i\sigma j\tau}^{a\sigma b\tau} \rangle \langle \Phi_{i\sigma j\tau}^{a\sigma b\tau} | V | HF \rangle}{E_{HF} - \langle \Phi_{i\sigma j\tau}^{a\sigma b\tau} | f | \Phi_{i\sigma j\tau}^{a\sigma b\tau} \rangle} \\
&= -\sum_{abij} \frac{(ai|bj)[2(ai|bj) - (aj|bi)]}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}
\end{aligned}$$

Hier ist der Modellraum eindimensional. Daher ist der symmetrisierte effektive Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_C^{2nd} = \frac{1}{2}(\mathcal{H}_I^{2nd} + (\mathcal{H}_I^{2nd})^\dagger) = \mathcal{H}_I^{2nd}$$

Die Hartree-Fock Wellenfunktion ist Eigenfunktion.

$$\mathcal{H}_C^{2nd} | HF \rangle = E_{HF}^{2nd} | HF \rangle$$

Die bis einschließlich zweiter Ordnung korrigierte Energie ergibt sich zu

$$E_{HF}^{2nd} = \langle HF | H(1 + \Omega^{(1)}) | HF \rangle \tag{2.84}$$

$$= E_{HF} - \sum_{abij} \frac{(ai|bj)[2(ai|bj) - (bi|aj)]}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \tag{2.85}$$

2.3.2 Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung (MRMP2)

Der geschlossenschalige HF-Grundzustand ist in vielen Situationen als Modellfunktion unbrauchbar. Dazu gehörigen beispielsweise offenschalige Systeme, Moleküle in elektronisch angegeregten Zuständen sowie Moleküle mit starker Elektronendelokalisation. Mittels Multireferenz-Ansätzen lassen sich sehr universelle Wellenfunktionen konstruieren, die geeignete Modellfunktionen darstellen. In der Literatur existieren mittlerweile zahlreiche Verallgemeinerungen des MP2-Ansatzes auf Multireferenz-Wellenfunktionen.

Die hier vorgestellte Variante wurde von Murphy und Messmer [22, 23] eingeführt. Alternative Ansätze gehen unter anderem auf Wolinski und Pulay [24], Andersson, Roos et al. [25, 26, 27], Hirao [28, 29, 30, 31] oder auch Celani und Werner [32] zurück. Ein Überblick über einige weitere Verfahren, die sich auch in der Wahl des verallgemeinerten Fockoperators unterscheiden, ist bei Kozlowski und Davidson zu finden [33].

2.3.2.1 Funktionenräume

Die Modellfunktion wird als Linearkombinationen mehrerer N-Teilchen-Funktionen angesetzt.

$$|\phi_a\rangle = |\alpha\rangle = \sum_r c_r^a \, |\Phi_r\rangle \tag{2.86}$$

Als N-Teilchenbasis werden *Configuration State Functions* (CSFs) gewählt. CSFs sind ihrerseits bereits Eigenfunktionen der Spinoperatoren S^2 und S_z und erfüllen das Pauli-Prinzip. CSFs werden durch Antisymmetrisierung eines geordneten Produktes $|\Phi_R\rangle$ von Raumorbitalen und N-Teilchen-Spineigenfunktionen $\Theta^N_{S,M,\lambda}$ gebildet.

$$|\Phi_r\rangle = |\Phi_{R\lambda}\rangle = \hat{\mathcal{A}}(|\Phi_R\rangle \; \Theta^N_{S,M,\lambda}) \tag{2.87}$$

Dabei bezeichnet $\hat{\mathcal{A}}$ den Antisymmetrisator, $|\Phi_R\rangle$ das geordnete Produkt von Raumorbitalen (auch Konfiguration genannt) und $\Theta^N_{S,M,\lambda}$ eine Spineigenfunktion für N Elektronen mit Gesamtspin S und S_z-Komponente M. λ ist der Entartungsindex im Falle, daß mehrere Spineigenfunktionen sowohl den selben Gesamtspin, als auch die selbe S_z-Komponente besitzen. Der Antisymmetrisator ist gegeben durch

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} (-1)^P \mathcal{P}$$

Die Summe läuft über alle $N!$ möglichen Permutationen $\mathcal{P}$ der Symmetrischen Gruppe S_N, wobei P die Parität von $\mathcal{P}$ ist. Durch die Spin- und Permutationseigenschaften der Basisfunktionen wird sichergestellt, daß auch die Modell-

funktion $|\alpha\rangle$ die erforderlichen Spin- und Permutationseigenschaften aufweist.[8] Desweiteren ermöglicht die Verwendung von CSFs im Rahmen des Ansatzes der Symmetrischen Gruppe (engl. Symmetric Group Approach, SGA) eine effiziente Berechnung der Hamiltonmatrixelemente, da eine getrennte Behandlung von Spin- und Raumteil möglich ist. Der Modellraum $\mathbb{V}_P$ bleibt in Analogie zum MP2 eindimensional.

$$P = |\alpha\rangle\langle\alpha| \tag{2.88}$$

Auf den komplementären Raum $\mathbb{V}_Q$ wird entsprechend mit

$$Q = 1 - |\alpha\rangle\langle\alpha| \tag{2.89}$$

projeziert. Für die weiteren Betrachtungen wird dieser Raum weiter unterteilt.

$$\mathbb{V}_Q = \mathbb{V}_k \cup \mathbb{V}_S \cup \mathbb{V}_D \cup \mathbb{V}_{T\cdots}$$

$\mathbb{V}_k$ ist das orthogonale Komplement zum Modellraum $\mathbb{V}_P$ innerhalb des Referenzraumes $\mathbb{V}_{ref}$. Es gilt also

$$\mathbb{V}_k = \mathbb{V}_{ref} \setminus \mathbb{V}_P$$

Es sei darauf hingewiesen, daß H im Raum $\mathbb{V}_k$ nicht notwendigerweise diagonal sein muß. $\mathbb{V}_S$ und $\mathbb{V}_D$ enthalten alle CSFs, deren Raumteil (Konfiguration) durch Einfach- oder Doppelanregung aus einer der Referenzkonfigurationen hervorgegangen ist. $\mathbb{V}_{T\cdots}$ wird aus höheren Anregungen gebildet. Da die CSFs der Räume $\mathbb{V}_S$ und $\mathbb{V}_D$ direkt mit dem Referenzraum, und damit mit $|\alpha\rangle$ bereits in erster Störungstheorie wechselwirken, werden sie zusammengefaßt.

$$\mathbb{V}_{SD} = \mathbb{V}_S \cup \mathbb{V}_D$$

Dieser Raum wird auch *first-order interaction space* genannt. Mit dem Projektor

$$Q = Q_k + Q_{SD} + Q_{T\cdots}$$

wird auf den gesamten komplementären Raum projeziert.

2.3.2.2 Verallgemeinerter Fockoperator

Bei dem im vorigen Abschnitt vorgestellten Fockoperator handelt es sich um einen Einteilchenoperator, der spezifisch für einen Zustand, den geschlossenschaligen Grundzustand, konstruiert wurde. Die Verallgemeinerung des Fockoperators auf Multireferenz-Wellenfunktionen liefert

$$\hat{F}^\alpha = \sum_{pq} F^\alpha_{pq} E_{pq}$$

[8] Da im nichtrelativistischen Fall Funktionen mit unterschiedlichem Gesamtspin oder mit unterschiedlicher Spinprojektion energetisch entarten und nicht miteinander in Wechselwirkung treten, kann auch Rechenaufwand gespart werden.

Die Matrixelemente des verallgemeinerten Fockoperators (auch Multireferenz-Fockoperator, MR-Fockoperator genannt) ergeben sich durch Ersetzen von $|HF\rangle$ durch $|\alpha\rangle$ in Gleichung (2.63)

$$F_{pq}^{\alpha} = \frac{1}{2}\sum_{\sigma}\langle\alpha|[a_{q\sigma}^{\dagger},[a_{p\sigma},H]]_{+}|\alpha\rangle \tag{2.90}$$

$$= h_{pq} + \sum_{ij} D_{ij}^{\alpha}(g_{pqij} - \frac{1}{2}g_{pijq}) \tag{2.91}$$

$$= h_{pq} + \sum_{ij} D_{ij}^{\alpha}[(pq|ij) - \frac{1}{2}(pi|jq)] \tag{2.92}$$

In der ersten Gleichung läuft die Summe über alle verschiedenen Spins σ. D_{ij}^{α} bezeichnet die Matrixelemente der Einteilchendichtematrix zum Zustand $|\alpha\rangle$. In der zweiten Gleichung wurde die Spinintegration bereits durchgeführt. Die Verallgemeinerung des Fockoperators auf mehrdeterminantige Wellenfunktionen $|\alpha\rangle$ führt also auf den nichtdiagonalen Multireferenz-Fockoperator $\hat{F}^{\alpha}$. Für den geschlossenschaligen Einreferenzfall ($D_{ij}^{\alpha} = \delta_{ij}\cdot 2$) geht dieser in den im vorigen Abschnitt vorgestellten Fockoperator über. Es ist anzumerken, daß $|\alpha\rangle$ nicht mehr Eigenfunktion zu $\hat{F}^{\alpha}$ ist.

2.3.2.3 Modelloperator

Bei der Verallgemeinerung der Møller-Plesset Störungstheorie auf Multireferenz-Wellenfunktionen stammt die Modellfunktion aus einem MCSCF, CASSCF oder auch einem restricted CI (RCI).

$$|\alpha\rangle = \sum_{r} c_r^a|\Phi_r\rangle \tag{2.93}$$

Die Wahl des geblockten MR-Fockoperators als Hamiltonoperator nullter Ordnung ermöglicht es, daß die Modellfunktion $|\alpha\rangle$ Eigenfunktion zu H_0 ist, obwohl sie keine Eigenfunktion zu $\hat{F}^{\alpha}$ ist. Die Blockung des Multireferenz-Fockoperators gelingt mittels Projektionsoperatoren.

$$H_0^{\alpha} = P\hat{F}^{\alpha}P + \sum_{k}|k\rangle\langle k|\hat{F}^{\alpha}|k\rangle\langle k| + Q_{SD}\hat{F}^{\alpha}Q_{SD} + Q_{T\ldots}\hat{F}^{\alpha}Q_{T\ldots}$$

$$= E_a^{(0)}P + \sum_{k}|k\rangle\langle k|\hat{F}^{\alpha}|k\rangle\langle k| + Q_{SD}\hat{F}^{\alpha}Q_{SD} + Q_{T\ldots}\hat{F}^{\alpha}Q_{T\ldots}$$

Dabei wurde $E_a^{(0)} = \langle\alpha|\hat{F}^{\alpha}|\alpha\rangle$ gesetzt. Da der MR-Fockoperator ein nichtdiagonaler Einteilchenoperator ist, existieren von Null verschiedene Matrixelemente zwischen Ein- und Zweifachanregungen, zwischen Zwei- und Dreifachanregungen,

bzw. allgemein zwischen m und $(m+1)$Fach-Anregungen. Durch die erzwungene Blockung des Model-Hamiltonoperators wird sichergestellt, daß die Funktionenräume $\mathbb{V}_k$, $\mathbb{V}_{SD}$ und $\mathbb{V}_{T\ldots}$ in erster Ordnung-Störungstheorie nicht miteinander wechselwirken.[9]

2.3.2.4 Bestimmung der Energie zweiter Ordnung

Nun ist zwar $|\alpha\rangle$ Eigenfunktion zu H_0, aber die Funktionen des Q-Raumes sind im allgemeinen keine Eigenfunktionen zu H_0. H_0 ist also nicht diagonal und Gleichung (2.33) muß zur Berechnung des Wellenoperators herangezogen werden.

$$\sum_{i\in Q}\langle\Phi_j|(E_a^{(0)}-H_0)|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|\Omega^{(1)}|\alpha\rangle = \langle\Phi_j|V|\alpha\rangle \tag{2.94}$$

Zur Berechung der Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators muß entsprechend Gleichung (2.38) verwendet werden.

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\mathcal{H}_I^{2nd}|\alpha\rangle &= \langle\alpha|H(1+\Omega^{(1)})|\alpha\rangle && (2.95)\\ &= \langle\alpha|H|\alpha\rangle + \sum_{i\in Q}\langle\alpha|H|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|\Omega^{(1)}|\alpha\rangle && (2.96)\end{aligned}$$

Da der Hamiltonoperator innerhalb des Referenzraumes diagonal ist, sind die Matrixelemente zwischen $\alpha\rangle$ und Q_k Null.

$$\langle\alpha|H|Q_k = 0$$

Die Hamiltonmatrixelemente zwischen $|\alpha\rangle$ und Funktionen des Raumes $\mathbb{V}_{T\ldots}$ verschwinden, da H ein Zweiteilchenoperator ist

$$\langle\alpha|H|Q_{T\ldots} = 0$$

[9]Die Blockung der H_0 wird in der Literatur durchaus unterschiedlich vollzogen. Bei der Blockung

$$H_0^\alpha = P\hat{F}^\alpha P + Q\hat{F}^\alpha Q$$

beinflussen die CSFs der Räume $\mathbb{V}_k$ und $\mathbb{V}_{T\ldots}$ die Matrixelemente von $\langle i|\Omega^{(1)}|\alpha\rangle$ (mit $i\in\mathbb{V}_{SD}$) im Raum $\mathbb{V}_{SD}$. Bei Betrachtung der Bestimmungsgleichung für die Matrixelemente des effektiven Hamilttonoperators

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\mathcal{H}^{2nd}|\beta\rangle &= \langle\alpha|H|\beta\rangle + \sum_{i\in Q}\langle\alpha|H|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|\Omega^{(1)}|\beta\rangle\\ &= \langle\alpha|H|\beta\rangle + \langle\alpha|H|(Q_k+Q_{SD}+Q_{T\ldots})|\Omega^{(1)}|\beta\rangle\end{aligned}$$

wird ersichtlich, daß nur die CSFs aus dem Raum V_{SD} einen von Null verschiedenen Beitrag liefern. Der Einfluß der CSFs aus den Räumen $\mathbb{V}_k$ und $\mathbb{V}_{T\ldots}$ besteht daher lediglich in einer Veränderung des Blocks $Q_{SD}\Omega^{(1)}P$, während die Blöcke $Q_k\Omega^{(1)}P$ und $Q_{T\ldots}\Omega^{(1)}P$ selbst keinen Einfluß auf $\mathcal{H}^{2nd}$ haben. Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Situation in höherer Ordnung Störungstheorie natürlich anders verhält.

Zur Berechnung der Matrixelemente von $\mathcal{H}^{2nd}$ kann die Summe daher auf CSFs des Raumes $\mathbb{V}_{SD}$ eingeschränkt werden.

$$\langle\alpha|\mathcal{H}_I^{2nd}|\alpha\rangle = \langle\alpha|H|\alpha\rangle + \sum_{i\in Q_{SD}} \langle\alpha|H|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|\Omega^{(1)}|\alpha\rangle \tag{2.97}$$

Da nur die Matrixelemente von $\Omega^{(1)}$ interessant sind, die von Null verschiedene Beiträge liefern, braucht nur die Projektion von $\Omega^{(1)}|\alpha\rangle$ auf CSFs des Raumes $\mathbb{V}_{SD}$ berechnet zu werden.

$$\sum_{i\in Q_{SD}} \langle\Phi_j|(E_a^{(0)} - H_0)|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|\Omega^{(1)}|\alpha\rangle = \langle\Phi_j|V|\alpha\rangle \tag{2.98}$$

Der P-Raum ist erneut nur eindimensional. Es gilt daher $\mathcal{H}_C^{2nd} = \mathcal{H}_I^{2nd}$. $|\alpha\rangle$ ist bereits Eigenfunktion von $\mathcal{H}_C^{2nd}$ und E_a^{2nd} ist der Erwartungswert

$$E_a^{2nd} = \langle\alpha|H(1+\Omega^{(1)})|\alpha\rangle \tag{2.99}$$

$$= \langle\alpha|H|\alpha\rangle + \sum_{i\in Q_{SD}} \langle\alpha|H|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|\Omega^{(1)}|\alpha\rangle \tag{2.100}$$

Wenn $|\alpha\rangle$ eine CAS oder CI-Wellenfunktion ist, bezeichnet $\langle\alpha|H|\alpha\rangle$ die zugehörige CAS- bzw. CI-Energie. Falls die Energien mehrerer Zustände, etwa zur Simulation eines elektronischen Anregungsspektrums, von Interesse sind, wird jeder Zustand einzeln behandelt.

2.3.3 Multi-state Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung (MSMRMP2)

Die beiden bisher vorgestellten Verfahren kamen mit einem eindimensionalen Modellraum aus. Bei der Beschreibung elektronisch angegeregter Zustände kann die soeben vorgestellte MRMP2-Methode starke Ungenauigkeiten aufweisen, wenn die Zustände im störungstheoretisch behandelten Funktionenraum stark miteinander wechselwirken. In diesen Fällen stellt die CASSCF, MCSCF bzw. Restricted-CI (RCI) Wellenfunktion keine gute Wellenfunktion nullter Ordnung dar. In der Literatur wurden diese Situationen vorallem im Bereich vermiedener Kreuzungen sowie bei Valenz-Rydberg Mischungen ausgemacht [34]. MRMP2 kann aufgrund der getrennten Behandlung der einzelnen Zustände die Wechselwirkung zwischen ihnen nur in nullter Ordnung erfassen. Durch Erweiterung des Modellraums auf die stark miteinander wechselwirkenden Zustände kann die Wechselwirkung bis einschließlich zweiter Ordnung Störungstheorie erfaßt werden. In der *Multipartitioning-Perturbation Theory* von Zaitsevskii und Malrieu [35, 36] wird formell für jede Modellfunktion je ein Modelloperator definiert. Mithilfe der Multipartitioning-Perturbation-Theory gelang Finley et al. [37] eine sehr effiziente Verallgemeinerung der populären CASPT2-Methode [26] auf mehrdimensionale Modellräume. Gegenüber dem CASPT2 brauchen beim Multistate CASPT2

(MS-CASPT2) keine neuen Matrixelemente von H_0 und H zu berechnet werden. Die folgenden Betrachtungen folgen im wesentlichen den Ausführungen von Finley et al. [37].

2.3.3.1 Funktionenräume

Im Multistate MRMP2 (MSMRMP2) Ansatz wird mit einem mehrdimensionalen Modellraum $\mathbb{V}_P$ gearbeitet. Die elektronischen Zustände, die für die weiteren Untersuchungen von Interesse sind, werden zur Konstruktion des Modellraums verwendet. Der Projektor auf diesen Raum wird definiert durch

$$P = \sum_{a=1}^{d} |\phi_a\rangle\langle\phi_a| \quad (a = 1, 2, \ldots, d) \tag{2.101}$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{d} |\phi_a\rangle\langle\phi_a| \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d) \tag{2.102}$$

Lateinische und griechische Indices werden hier synonym verwendet. Die Summe läuft im allgemeinen nicht über den kompletten Referenz- bzw. CASSCF-Raum, sondern über Zustände des Modellraums $\mathbb{V}_P$ mit Dimension $d = dim(\mathbb{V}_P)$, der aus den energetisch tiefliegendsten Zuständen des Referenzraumes besteht. Wie zuvor im eindimensionalen Fall, ist jedes $|\phi_\alpha\rangle$ selbst Eigenfunktion eines MCSCF, CASSCF oder restricted CI und als solches eine Linearkombination aus CSFs.

$$|\phi_a\rangle = |\alpha\rangle = \sum_r c_r^\alpha \, |\Phi_r\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d) \tag{2.103}$$

Der komplementäre Raum $\mathbb{V}_Q$ wird analog zum MRMP2 weiter unterteilt.

$$\mathbb{V}_Q = \mathbb{V}_k \cup \mathbb{V}_{SD} \cup \mathbb{V}_{T\ldots}$$

$\mathbb{V}_k$ enthält in diesem Fall alle Eigenfunktionen des Referenzraums, die nicht in $\mathbb{V}_P$ enthalten sind. Die anderen beiden Räume wurden bereits im vorigen Abschnitt beschriebenen. Der zugehörige Projektor nimmt die Form

$$\begin{aligned} Q &= 1 - \sum_{\alpha=1}^{d} |\alpha\rangle\langle\alpha| \\ &= Q_k + Q_{SD} + Q_{T\ldots} \end{aligned}$$

an.

2.3.3.2 Verallgemeinerter Fockoperator

Bei dem im letzten Abschnitt vorgestellten MR-Fockoperator handelt es sich um einen zustandsspezifischen Operator. Für jeden Zustand des Modellraums muß

daher ein separater MR-Fockoperator konstruiert werden.

$$\hat{F}^{\alpha} = \sum_{pq} F^{\alpha}_{pq} E_{pq} \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d)$$

Die Matrixelemente wurden bereits im vorigen Abschnitt vorgestellt (vgl. Gleichung (2.90))

2.3.3.3 Modelloperator

In der *Multipartitioning-Perturbation Theory* (vgl. Malrieu et al. [35]) wird für jeden Zustand $|\alpha\rangle$ des Modellraums eine eigene Partitionierung des elektronischen Hamiltonoperators vorgenommen.

$$H = H^{\alpha}_0 + V_{\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d)$$

Dies bietet sich an, da bereits die MR-Fockoperatoren zustandsspezifische Operatoren sind. Die jeweiligen Hamiltonoperatoren nullter Ordnung werden definiert als

$$\begin{aligned} H^{\alpha}_0 &= |\alpha\rangle\langle\alpha|\hat{F}^{\alpha}|\alpha\rangle\langle\alpha| + \sum_{\beta\neq\alpha} |\beta\rangle\langle\beta|\hat{F}^{\alpha}|\beta\rangle\langle\beta| \\ &\quad + \sum_{k} |k\rangle\langle k|\hat{F}^{\alpha}|k\rangle\langle k| + Q_{SD}\hat{F}^{\alpha}Q_{SD} + Q_{T\ldots}\hat{F}^{\alpha}Q_{T\ldots} \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d) \\ &= E^{(0)}_{\alpha}|\alpha\rangle\langle\alpha| + \sum_{\beta\neq\alpha} |\beta\rangle\langle\beta|\hat{F}^{\alpha}|\beta\rangle\langle\beta| \\ &\quad + \sum_{k} |k\rangle\langle k|\hat{F}^{\alpha}|k\rangle\langle k| + Q_{SD}\hat{F}^{\alpha}Q_{SD} + Q_{T\ldots}\hat{F}^{\alpha}Q_{T\ldots} \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d) \end{aligned}$$

Durch diese Blockung ist sichergestellt, daß H_0 und P vertauschen.[10] Die Blockung bewirkt wie bereits im vorigen Abschnitt eine Beschränkung des first-order-interaction-space auf die CSFs des Raums $\mathbb{V}_{SD}$.

2.3.3.4 Bestimmung der Energien zweiter Ordnung

Der Wellenoperator erster Ordnung ist simultane Lösung von $d = dim(\mathbb{V}_P)$ Gleichungssystemen des Typs.

$$\sum_{i\in Q_{SD}} \langle j|(E^{(0)}_{\alpha} - H^{\alpha}_0)|i\rangle\langle i|\Omega^{(1)}_P|\alpha\rangle = \langle j|V|\alpha\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d) \tag{2.104}$$

[10] Dies wurde bei der Herleitung der verallgemeinerten Blochgleichung in Gleichung (2.14) vorrausgesetzt.

Die Summe über die Elemente des Q wurde erneut auf die Funktionen des $\mathbb{V}_{SD}$ eingeschränkt, da nur diese von Null verschiedenene Beiträge zu den Matrixelementen des effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung liefern. Der Wellenoperator wurde mit dem Index P versehen, um deutlich zu machen, daß er simultan alle Eigenfunktionen des effektiven Hamiltonoperators in die zugehörigen Wellenfunktionen des vollständigen Hamiltonians überführt. Die interressierenden Matrixelemente von Ω_P bilden somit eine rechtwinklige Matrix der Dimension $dim(\mathbb{V}_P) \cdot dim(\mathbb{V}_{SD})$. Durch simultanes Lösen von $d = dim(\mathbb{V}_P)$ Gleichungssystemen lassen sich alle Matrixelemente $\langle\alpha|\Omega_P^{(1)}|i\rangle \quad (\alpha \in P, i \in Q_{SD})$ also eindeutig bestimmen. Multiplikation der obigen Gleichung mit dem bra $\langle\alpha|$ von links und Addition über alle Zustände von P führt zu

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha=1}^{d} \sum_{i \in Q_{SD}} \langle j|(E_\alpha^{(0)} - H_0^\alpha)|i\rangle\langle i|\Omega_P^{(1)}|\alpha\rangle\langle\alpha| &= \sum_{\alpha=1}^{d} \langle j|V_\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha| \\
\sum_{i \in Q_{SD}} \langle j|(E_\alpha^{(0)} - H_0^\alpha)|i\rangle\langle i| \sum_{\alpha=1}^{d} \Omega_P^{(1)}|\alpha\rangle\langle\alpha| &= \sum_{\alpha=1}^{d} \langle j|H|\alpha\rangle\langle\alpha| \\
\sum_{i \in Q_{SD}} \langle j|(E_\alpha^{(0)} - H_0^\alpha)|i\rangle\langle i|\Omega_P^{(1)} P &= \langle j|HP
\end{aligned}$$

Eine Behandlung der verallgemeinerten Blochgleichung für das single-state MRMP2 aus dem vorigen Abschnitt führt hingegen zu

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha=1}^{d} \sum_{i \in Q_{SD}} \langle j|(E_\alpha^{(0)} - H_0^\alpha)|i\rangle\langle i|\Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle\langle\alpha| &= \sum_{\alpha=1}^{d} \langle j|V|\alpha\rangle\langle\alpha| \\
\sum_{i \in Q_{SD}} \langle j|(E_\alpha^{(0)} - H_0^\alpha)|i\rangle\langle i| \sum_{\alpha=1}^{d} \Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle\langle\alpha| &= \langle j|HP
\end{aligned}$$

Dabei wurde die Bezeichnung Ω_α für den Wellenoperator gewählt, der nur die Funktion $\eta_\alpha\rangle$ in die zugehörige Funktion des vollständigen Hamiltonians überführt. Der Vergleich liefert [11]

$$\Omega_P^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^{d} \Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle\langle\alpha| \tag{2.105}$$

Der Wellenoperator für den mehrdimensionalen Raum läßt sich also als Linearkombination der Wellenoperatoren des eindimensionalen Raumes formulieren. Die d Gleichungssysteme lassen sich durch diesen Ansatz für $\Omega_P^{(1)}$ entkoppeln. Die eindimensionalen Wellenoperatoren $\Omega_\alpha^{(1)}$ können in d separaten Gleichungssystemen bestimmt werden und anschließend zu $\Omega_P^{(1)}$ linearkombiniert werden. Der

[11] Die Definition von P und Q-Raum in den beiden Abschnitten unterscheidet sich zwar. Die Rechnung ist hiervon jedoch nicht beeinträchtigt, da die betreffenden Matrixelemente von Ω Null werden.

effektive Hamiltonoperator ist in zweiter Ordnung Störungstheorie

$$\mathcal{H}_I^{2nd} = PHP + PH\Omega_P^{(1)}P \tag{2.106}$$

Damit ergeben sich für die Diagonalelemente von $\mathcal{H}^{2nd}$ die Energien der single-state MRMP2 Rechnungen

$$\begin{aligned}
\langle\alpha|\mathcal{H}_I^{2nd}|\alpha\rangle &= \langle\alpha|H|\alpha\rangle + \langle\alpha|H\Omega_P^{(1)}|\alpha\rangle && (2.107)\\
&= \langle\alpha|H|\alpha\rangle + \langle\alpha|H\Omega_P^{(1)}|\alpha\rangle && (2.108)\\
&= \langle\alpha|H|\alpha\rangle + \langle\alpha|H\sum_{\gamma=1}^{d}\Omega_\gamma^{(1)}|\gamma\rangle\langle\gamma|\alpha\rangle && (2.109)\\
&= \langle\alpha|H|\alpha\rangle + \sum_{i\in Q_{SD}}\langle\alpha|H|i\rangle\langle i|\Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle && (2.110)
\end{aligned}$$

Die Ausserdiagonalelemente ergeben sich zu

$$\begin{aligned}
\langle\alpha|\mathcal{H}_I^{2nd}|\beta\rangle &= \langle\alpha|H\Omega_P^{(1)}|\beta\rangle && (2.111)\\
&= \sum_{i\in Q_{SD}}\langle\alpha|H|i\rangle\langle i|\sum_{\gamma=1}^{d}\Omega_\gamma^{(1)}|\gamma\rangle\langle\gamma|\beta\rangle && (2.112)\\
&= \sum_{i\in Q_{SD}}\langle\alpha|H|i\rangle\langle i|\Omega_\beta^{(1)}|\beta\rangle && (2.113)
\end{aligned}$$

Durch Symmetrisierung und Diagonalisierung des effektiven Hamiltonoperators gelangt man zu den bis einschließlich zweiter Ordnung Störungstheorie korrigierten Energien E_α^{2nd}.

$$E_a^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle = \mathcal{H}_C^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle \tag{2.114}$$

Hier bezeichnet $\mathcal{H}_C^{2nd} = \frac{1}{2}(\mathcal{H}_I^{2nd} + (\mathcal{H}_I^{2nd})^\dagger)$ den symmetrisierten Operator.

2.3.3.5 Vergleich zum MRMP2-Verfahren

Beim MRMP2-Ansatz werden bereits alle Matrixelemente der Form $\langle\alpha|H|i\rangle$ und $\langle i|\Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle$, mit $|\alpha\rangle \in \mathbb{V}_P$ und $|i\rangle \in \mathbb{V}_{SD}$ berechnet. Wenn beispielsweise die beiden Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ behandelt werden sollen, so müssen zunächst die beiden zugehörigen linearen Gleichungssysteme gelöst werden.

$$\begin{aligned}
A^\alpha\vec{x}^\alpha &= \vec{b}^\alpha && (2.115)\\
A^\beta\vec{x}^\beta &= \vec{b}^\beta && (2.116)
\end{aligned}$$

Es wurde $A^{\alpha}_{ji} = \langle j|(E^{(0)}_{\alpha} - H_0)|i\rangle$, $x^{\alpha}_i = \langle i|\Omega^{(1)}|\alpha\rangle$ und $b^{\alpha}_j = \langle j|H|\alpha\rangle$ gesetzt. Für β gilt entsprechendes. Die zugehörigen Energien ergeben sich zu

$$E^{2nd}_{\alpha} = \langle\alpha|H|\alpha\rangle + \vec{x}^{\alpha} \cdot \vec{b}^{\alpha}$$

und

$$E^{2nd}_{\beta} = \langle\beta|H|\beta\rangle + \vec{x}^{\beta} \cdot \vec{b}^{\beta}$$

Beim MSMRMP2 stehen diese Ausdrücke auf der Diagonalen.

$$\langle\alpha|\mathcal{H}^{2nd}_I|\alpha\rangle = E^{2nd}_{\alpha} \tag{2.117}$$

$$\langle\beta|\mathcal{H}^{2nd}_I|\beta\rangle = E^{2nd}_{\beta} \tag{2.118}$$

Die Außerdiagonalelemente werden in dieser Notation zu

$$\langle\alpha|\mathcal{H}^{2nd}_I|\beta\rangle = \vec{x}^{\alpha} \cdot \vec{b}^{\beta} \tag{2.119}$$

$$\langle\beta|\mathcal{H}^{2nd}_I|\alpha\rangle = \vec{x}^{\beta} \cdot \vec{b}^{\alpha} \tag{2.120}$$

Die gegenüber dem MRMP2-Verfahren zusätzlich zu berechnenden Außerdiagonalelemente lassen sich also aus Größen berechnen, die bereits für die Ermittlung der MRMP2-Energien benötigt werden. Die MSMRMP2-Energien ergeben sich dann als Eigenwerte des effektiven Hamiltonoperators.

$$\mathcal{H}^{2nd}_I = \begin{pmatrix} E^{2nd}_{\alpha} & \vec{x}^{\alpha} \cdot \vec{b}^{\beta} \\ \vec{x}^{\beta} \cdot \vec{b}^{\alpha} & E^{2nd}_{\beta} \end{pmatrix}$$

Ein weitere Annehmlichkeit des MSMRMP2-Verfahrens liegt zudem in der leichten Implementierbarkeit.

Kapitel 3

Konstruktion effektiver Hamiltonoperatoren für das Elektronenkorrelationsproblem

In diesem Kapitel werden Varianten der Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung (MRMP2) und der Multi-state Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung (MSMRMP2) vorgestellt, die deren Flexibilität bei der Konstruktion von effektiven Hamiltonoperatoren zur Lösung des Elektronenkorrelationsproblems erhöhen.

MRMP2 und MSMRMP2 wurden im vorangegangenen Kapitel als Methoden zur Beschreibung von geschlossen- und offenschaligen Molekülen im elektronischen Grundzustand sowie in elektronisch angeregten Zuständen vorgestellt. Roos und Mitarbeiter haben für die Methoden CASPT2 bzw. MS-CASPT2 in zahlreichen Veröffentlichungen den breiten Anwendungsbereich und die Genauigkeit bei der Simulation elektronischer Anregungsspektren sowie bei der Beschreibung von Potentialflächen demonstriert [38]. [1]

Ein großer Nachteil dieser Methoden ist der große Bedarf an Speicherkapazität, der das Anwendungsspektrum auf kleinere Moleküle beschränkt. Der Grund ist die aufwendige Ermittlung der Matrixelemente $\langle i|\Omega^{(1)}|\alpha\rangle$ des Wellenoperators erster Ordnung, die erst durch Lösung der hochdimensionaler linearer Gleichungssysteme

$$\sum_i \langle j|(E_\alpha^{(0)} - H_0^\alpha)|i\rangle\langle i|\Omega^{(1)}|\alpha\rangle = \langle j|H|\alpha\rangle \tag{3.1}$$

zugänglich sind. Da der Modelloperator H_0 keine Diagonalgestalt innerhalb des Entwicklungsraumes $\mathbb{V}_{SD}$ erster Ordnung aufweist, ist die iterative Lösung der

[1] Bei CASPT2 (*complete active space second order perturbation theory*) und MS-CASPT2 (*multi-state complete active space second order perturbation theory*) handelt es sich um Varianten von MRMP2 bzw. MSMRMP2 für den Spezialfall, daß der Referenzraum ein vollständiger aktiver Raum (engl. *complete active space*; kurz CAS) ist.

Gleichnungssysteme erforderlich.[2] Dies erfordert die Zwischenspeicherung mehrerer Vektoren, die jeweils die Dimension des Entwicklungsraums $\mathbb{V}_{SD}$ aufweisen.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird eine Variante der MRMP2- bzw. MSMRMP2-Methode vorgestellt, bei der durch Verwendung eines teilweise diagonalen Modelloperators der Aufwand zur Lösung der Gleichungssysteme reduziert wird. Innerhalb des Entwicklungsraum erster Ordnung wird anstelle des nichtdiagonalen Modelloperators

$$\begin{aligned} H_0^\alpha &= Q_{SD}\hat{F}^\alpha Q_{SD} \\ &= \sum_{i\in Q_{SD}} |i\rangle\langle i| \;\; \hat{F}^\alpha \sum_{j\in Q_{SD}} |j\rangle\langle j| \end{aligned}$$

ein teilweise diagonal projezierter Modelloperator verwendet.

$$H_0^\alpha = \sum_{i\in Q_{SD}^{sel}} |i\rangle\langle i| \;\; \hat{F}^\alpha \sum_{j\in Q_{SD}^{sel}} |j\rangle\langle j| + \sum_{l\in Q_{SD}^{unsel}} |l\rangle\langle l|\hat{F}^\alpha|l\rangle\langle l|$$

$|i\rangle$, $|j\rangle$ und $|l\rangle$ bezeichnen CSFs des Entwicklungsraumes $\mathbb{V}_{SD}$. In Abbildung (1.2) sind die Matrixdarstellungen des nicht-diagonalen , des teilweise diagonalprojezierten sowie des vollständig diagonalen Modelloperators grafisch dargestellt. Die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Größe des diagonal projezierten Teils des Modelloperators wird an einigen Beispielen untersucht.

Im zweiten Abschnitt dieses Kapitel wird eine Möglichkeit vorgestellt durch Verwendung besserer Modellfunktion die Genauigkeit des effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung zu erhöhen. Dieser Ansatz baut auf der Idee auf, die wichtigsten CSFs des Entwicklungsraums $\mathbb{V}_{SD}$ erster Ordnung bereits beim Aufbau der Modellfunktion, also in nullter Ordnung Störungstheorie, zu berücksichtigen. Neben den CSFs $|\Phi_r\rangle$ des Referenzraumes $\mathbb{V}_{ref}$ werden auch die CSFs $|\Phi_t\rangle$, die einem selektierten Teils $\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ des Entwicklungsraums $\mathbb{V}_{SD}$ entstammen, in der Entwicklung der neuen Modellfunktionen $|\alpha_c\rangle$ verwendet.

$$\begin{aligned} |\alpha_c\rangle &= \sum_r c_r^{\alpha_c}|\Phi_r\rangle + \sum_t c_t^{\alpha_c}|\Phi_t\rangle \\ &= \sum_s c_s^{\alpha_c}|\Phi_s\rangle \end{aligned}$$

Die Auswahl der CSFs $|\Phi_t\rangle$ erfolgt über Selektionsschwellwert T_{selCI}. Übersteigt der in zweiter Ordnung Störungstheorie abgeschätzte Energiebeitrag des Selektionsschwellwert T_{selCI}, so wird $|\Phi_t\rangle$ ebenfalls zum Aufbau der Modellfunktion verwendet. Die Koeffizienten der Modellfunktionen $|\alpha_c\rangle$ werden durch Diagonalisierung des auf den Raum $\mathbb{V}_c = \mathbb{V}_{ref} \cup \mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ projezierten Hamiltonoperators

[2] Ein diagonaler Modelloperator ermöglicht die direkte Berechnung der Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators ohne Zwischenspeicherung des Wellenoperators, wie in Gleichung (2.44) in Kapitel 2 zu sehen ist.

gewonnen.[3]

$$P_c H P_c |\alpha_c\rangle = E_\alpha^{CI} |\alpha_c\rangle$$

Die Flexibilität der MRMP2- bzw. MSMRMP2-Methode ist als Folge der mehrfachen Bedeutung des Referenzraums $\mathbb{V}_{ref}$ beschränkt. Der Referenzraum dient zum einen zur Konstruktion der Modellfunktionen, bestimmt aber gleichzeitig die Größe des Entwicklungsraums erster Ordnung. Daher ist eine Verbesserung der Modellfunktionen immer mit einer Vergrößerung des Entwicklungsraums und damit einer Zunahme des Rechenaufwandes verbunden.

Da die verbesserten Modellfunktionen

$$|\alpha_c\rangle = \sum_s c_s^{\alpha_c} |\Phi_s\rangle$$

gegenüber den Eigenfunktionen des Referenzraumes eine größere Anzahl an CSFs enthalten, erhöht sich der Rechenaufwand zur Durchführung der störungstheoretischen Abschätzung. Es wird gezeigt, daß der größte Teil des Rechenaufwands für die Berechnung der Matrixelmente

$$\langle i|H|\alpha_c\rangle = \langle i|H \sum_{s \in \mathbb{V}_{selCI}} c_s |\Phi_s\rangle$$

benötigt wird. Die obige Summe läuft über alle selektierten CSFs, die zur Konstruktion der Modellfunktion $|\alpha_c\rangle$ verwendet werden. Der Rechenaufwand läßt sich reduzieren, indem anstelle der Modellfunktionen $|\alpha_c\rangle$ Funktionen verwendet werden, die aus einer geringeren Zahl von CSFs aufgebaut sind.

Die im dritten Abschnitt vorgestellte Variante kombiniert die beiden zuvor diskutierten Ansätze und erlaubt dadurch ein größeres Maß an Flexibilität bei der Konstruktion des effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}^{2nd}$ zweiter Ordnung. Mit zwei Selektionsschwellwerten wird der Entwicklungsraum $\mathbb{V}_{SD}$ erster Ordnung in drei Unterräume unterteilt.

$$\mathbb{V}_{SD} = \mathbb{V}_{SD}^{selCI} \cup \mathbb{V}_{SD}^{selPT} \cup \mathbb{V}_{SD}^{unsel}$$

Die CSFs des Raumes $\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ werden zum Aufbau der Modellfunktionen verwendet. Die Matrixelemente des Wellenoperators erster Ordnung werden im Räumen

[3] Bei den bisher vorgestellten Methoden werden die Modellfunktionen

$$|\alpha_r\rangle = \sum_r c_r^{\alpha_r} |\Phi_r\rangle$$

nur aus CSFs $|\Phi_r\rangle$ des Referenzraumes $\mathbb{V}_{ref}$ aufgebaut. Die Modellfunktionen $|\alpha_r\rangle$ sind Eigenfunktionen des auf den Referenzraum projezierten Hamiltonoperators

$$P_{ref} H P_{ref} |\alpha_r\rangle = E_{\alpha_r}^{ref} |\alpha_r\rangle$$

$\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ und $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$ unter Benutzung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators ermittelt, wobei im diagonal projezierten Raum $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$ ein zusätzlich vereinfachter Modelloperator benutzt wird.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die einzelnen Varianten nochmals aus Sicht des zuletzt vorgestellten, kombinierten Verfahrens diskutiert. Desweiteren werden mögliche Erweiterungen besprochen.

3.1 Diagonal projezierter Modelloperator

Die iterative Lösung der Gleichungssysteme zur Bestimmung der Matrixelemente des Wellenoperators ist aufgrund des benötigten Speicheraufwandes nur für kleinere Moleküle möglich, da mehrere Vektoren der Dimension $dim(\mathbb{V}_{SD})$ gespeichert werden müssen. Bei sehr großen Systemen wird der benötigte Speicherplatz zum Flaschenhals. Dieser entfällt, wenn H_0 und damit die Matrix A diagonal ist. Die einzelnen Einträge von $\vec{x}^\alpha$, bzw. die Matrixelemente des Wellenoperators, werden dann zu

$$x_i^\alpha = \langle i|\Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle = \frac{1}{A_{ii}^\alpha} b_i^\alpha$$

In der Literatur existieren bereits Implementationen des MRMP2-Verfahrens, die hiervon Gebrauch machen und einen diagonalen Modelloperators verwenden. Hier sind vor allem die CASPT2D-Methode von Andersson et al. [25] und die MRMP2-Variante von Hirao [28, 29, 30, 31] sowie deren Verallgemeinerung auf mehrdimensionale Modellräume durch Nakano [39, 40] zu nennen. Der Multireferenz-Fockoperator besitzt den Vorteil invariant gegenüber Rotationen innerhalb der besetzten bzw. unbesetzten Orbitale zu sein. Bei Verwendung der nicht-diagonalen H_0-Matrix bleibt diese Eigenschaft trotz der üblichen Blockungen erhalten. Dadurch ist es möglich, die Abweichungen in den absoluten Energien zwischen Störungstheorie und Full-CI sehr konstant zu halten. Da in chemischen und spektroskopischen Fragestellungen immer nur Energiedifferenzen von Interesse sind, heben sich die Fehler auf. Bei Verwendung diagonaler H_0-Matrizen weisen die Abweichungen gegenüber Full-CI Werten eine größere Streuung auf. Energiedifferenzen werden daher meist mit einem größeren Fehler berechnet (vgl. [26]).

Eine MRMP2-Variante, die die Vorteile einer nicht-diagonalen H_0-Matrix (Invarianz gegenüber Orbitalrotation) mit denen einer diagonalen H_0-Matrix (Matrixelemente von $\Omega^{(1)}$ trivial bestimmbar) verbindet, geht auf Grimme und Waletzke zurück.[41, 42] Die Betrachtung des Ausdrucks

$$E_\alpha^{(2)} = \vec{b}^\alpha \cdot \vec{x}^\alpha \tag{3.2}$$

$$= \sum_{i \in Q_{SD}} \langle \alpha|H|i\rangle\langle i|\Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle \tag{3.3}$$

$$= \sum_{i \in Q_{SD}} \delta E_i^\alpha \tag{3.4}$$

für die Energiekorrektur zweiter Ordnung motiviert die Wahl eines diagonalen Modellhamiltonians für diejenigen CSFs $|i\rangle$, für die die einzelnen Energiebeiträge

$$\begin{aligned} \delta E_i^\alpha &= \langle\alpha|H|i\rangle\langle i|\Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle \\ &= \frac{\langle\alpha|H|i\rangle\langle i|H|\alpha\rangle}{E_\alpha^{(0)} - \langle i|F^\alpha|i\rangle} \end{aligned}$$

klein sind. Diese Entscheidung wird von der Hoffnung getragen, daß kleine Energiebeiträge nur geringfügig von der Gestalt des Modellhamiltonians (d.h. diagonal oder nicht-diagonal) abhängen. Die CSFs $|i\rangle$ des Entwicklungsraums $\mathbb{V}_{SD}$ werden je nach Größe ihres Energiebeitrags entweder dem Raum $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ oder dem Raum $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$ zugeordnet. $\mathbb{V}_{SD}$ läst sich entsprechend aufteilen

$$\mathbb{V}_{SD} = \mathbb{V}_{SD}^{selPT} \cup \mathbb{V}_{SD}^{unsel}$$

Eine CSF $|i\rangle$, die das Selektionskriterium

$$|\delta E_i^\alpha| \geq T_{selPT}$$

erfüllt, wird im Raum $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ berücksichtigt. Andernfalls wird sie dem Raum $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$ zugeordnet. Hier wurde für den Selektionsprozeß eine diagonale H_0-Matrix mit $\langle\alpha|H_0^\alpha|\alpha\rangle = E_\alpha^{(0)}$ und $\langle i|H_0^\alpha|i\rangle = \langle i|F^\alpha|i\rangle$ verwendet. Für die CSFs aus dem Raum $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ wird die nichtdiagonale H_0-Matrix verwendet, ansonsten die diagonale.

$$\begin{aligned} Q_{SD} H_0^{\alpha_r} Q_{SD} &= Q_{SD}^{selPT} H_0^{\alpha_r} Q_{SD}^{selPT} + Q_{SD}^{unsel} H_0^{\alpha_r} Q_{SD}^{unsel} \\ &= Q_{SD}^{selPT} F_a Q_{SD}^{selPT} + Q_{SD}^{unsel} \sum_{i \in Q_{SD}^{unsel}} |i\rangle\langle i|F^{\alpha_r}|i\rangle\langle i| Q_{SD}^{unsel} \\ &= Q_{SD}^{selPT} F_a Q_{SD}^{selPT} + \sum_{i \in Q_{SD}^{unsel}} |i\rangle\langle i|F^{\alpha_r}|i\rangle\langle i| \end{aligned}$$

Nur im Raum $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ müssen die Matrixelemente von Ω_α^1 über die iterative Lösung des linearen Gleichungssystems bestimmt werden. Die Energiekorrektur zweiter Ordnung lautet damit

$$\begin{aligned} E_\alpha^{(2)} &= \sum_{i \in Q_{SD}^{selPT}} \langle\alpha|H|i\rangle\langle i|\Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle + \sum_{i \in Q_{SD}^{unsel}} \delta E_i^\alpha \\ &= E_a^{(2)}(sel) + E_a^{(2)}(unsel) \end{aligned}$$

wobei der zweite Term bereits während des Selektionsprozeßes berechnet werden kann.

Im folgenden wird der Ansatz von Grimme und Waletzke auf die Multistate Variante verallgemeinert. Das von Grimme und Waletzke entwickelte Verfahren ergibt sich dann als Spezialfall.

3.1.1 Selektierende Multi-state Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung

3.1.1.1 Funktionenräume

Es wird der mehrdimensionale Modellraum $\mathbb{V}_P$ aus dem vorigen Kapitel verwendet. Auf diesen wird mit

$$P = \sum_{\alpha=1}^{d} |\alpha_r\rangle\langle\alpha_r|$$

projeziert. Der Index r wird hier verwendet, um auszudrücken, daß es sich bei den Modellfunktionen um Eigenfunktionen des Referenzraumes $\mathbb{V}_{ref}$ handelt. Der komplementäre Raum $\mathbb{V}_Q$ wird wie folgt unterteilt

$$\mathbb{V}_Q = \mathbb{V}_k \cup \mathbb{V}_{SD} \cup \mathbb{V}_{T\ldots} \tag{3.5}$$

$$= \mathbb{V}_k \cup \mathbb{V}_{SD}^{selPT} \cup \mathbb{V}_{SD}^{unsel} \cup \mathbb{V}_{T\ldots} \tag{3.6}$$

Wie zuvor enthält $\mathbb{V}_k = \mathbb{V}_{ref} \backslash \mathbb{V}_P$ alle zu den Modellfunktionen orthogonalen Eigenfunktionen im Referenzraum. Eine CSF $|i\rangle$ wird dem Raum $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ zugeordnet, falls diese das Selektionskriterium

$$|\delta E_i| \geq T_{selPT}$$

erfüllt, wobei T_{selPT} einen geeignet gewählten Selektionsschwellwert bezeichnet. Andernfalls wird $|i\rangle$ dem Raum $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$ zugeschlagen. δE_i ist gegeben durch

$$\delta E_i = \frac{\langle\alpha_r|H|i\rangle\langle i|H|\alpha_r\rangle}{E_{\alpha_r}^{(0)} - \langle i|F^{\alpha_r}|i\rangle}$$

3.1.1.2 Verallgemeinerter Fockoperator

Für jeden Zustand des Modellraums wird ein Multi-Referenz-Fockoperator

$$\hat{F}^{\alpha_r} = \sum_{pq} F_{pq}^{\alpha_r} E_{pq} \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d)$$

definiert. Die Matrixelemente wurden bereits in Gleichung (2.90) vorgestellt.

3.1.1.3 Modelloperator

Im Raum $\mathbb{V}_{SD}$ wird für $H_0^{\alpha_r}$ die neue Definition

$$Q_{SD} H_0^{\alpha_r} Q_{SD} = Q_{SD}^{selPT} F^{\alpha_r} Q_{SD}^{selPT} + \sum_{i \in Q_{SD}^{unsel}} |i\rangle\langle i| F^{\alpha_r} |i\rangle\langle i| \tag{3.7}$$

verwendet. Einsetzen der neuen Definition in Gleichung (2.104) liefert die folgende H_0-Matrix

$$\begin{aligned} H_0^{\alpha_r} &= E_{\alpha_r}^{(0)} |\alpha_r\rangle\langle\alpha_r| + \sum_{\beta_r \neq \alpha_r} |\beta_r\rangle\langle\beta_r| F^{\alpha_r} |\beta_r\rangle\langle\beta_r| + \sum_{k_r} |k_r\rangle\langle k_r| F^{\alpha_r} |k_r\rangle\langle k_r| \\ &+ Q_{SD}^{selPT} F^{\alpha_r} Q_{SD}^{selPT} + \sum_{i \in Q_{SD}^{unsel}} |i\rangle\langle i| F^{\alpha_r} |i\rangle\langle i| + Q_{T\ldots} F^{\alpha_r} Q_{T\ldots} \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d) \end{aligned}$$

wobei $E_{\alpha_r}^{(0)} = \langle\alpha_r| F^{\alpha_r} |\alpha_r\rangle$ gesetzt wurde.

3.1.1.4 Bestimmung der Energien zweiter Ordnung

Der Wellenoperator $\Omega_P^{(1)}$, der alle Eigenfunktionen des effektiven Hamiltonoperators in die Eigenfunktionen des vollständigen Hamiltonoperators überführt, läßt sich, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, als Linearkombination aus zustands-spezifischen Wellenoperatoren $\Omega_{\alpha_r}^{(1)}$ ansetzen.

$$\Omega_P^{(1)} = \sum_{\alpha_r} \Omega_{\alpha_r}^{(1)} |\alpha_r\rangle\langle\alpha_r|$$

Die Matrixelemente der einzelnen Wellenoperatoren $\Omega_{\alpha_r}^{(1)}$ werden im Raum $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ durch Lösen der einzelnen Gleichungssysteme

$$\sum_{i \in Q_{SD}^{selPT}} \langle j| (E_{\alpha_r}^{(0)} - H_0^{\alpha_r}) |i\rangle\langle i| \Omega_{\alpha_r}^{(1)} |\alpha_r\rangle = \langle j| H |\alpha_r\rangle \tag{3.8}$$

bestimmt. Im Raum $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$ sind die Matrixelemente von $\Omega_{\alpha_r}^{(1)}$ gegeben durch

$$\langle j| \Omega_{\alpha_r}^{(1)} |\alpha_r\rangle = \frac{\langle i| H |\alpha_r\rangle}{(E_{\alpha_r}^{(0)} - \langle i| F^{\alpha_r} |i\rangle)} \tag{3.9}$$

Die Diagonalelemente des effektiven Hamiltonians lassen sich unter Verwendung der Gleichungen aus dem vorangegangen Kapitel nach

$$\begin{aligned} \langle\alpha_r| \mathcal{H}_I^{2nd} |\alpha_r\rangle &= \langle\alpha_r| H (1 + \Omega_{\alpha_r}^{(1)}) |\alpha_r\rangle \\ &= \langle\alpha_r| H |\alpha_r\rangle + \sum_{i \in Q_{SD}^{selPT}} \langle\alpha_r| H |i\rangle\langle i| \Omega_{\alpha_r}^{(1)} |\alpha_r\rangle + \sum_{i \in Q_{SD}^{unsel}} \frac{\langle i| H |\alpha_r\rangle^2}{E_{\alpha_r}^{(0)} - \langle i| F^{\alpha_r} |i\rangle} \\ &= \langle\alpha_r| H |\alpha_r\rangle + \langle\alpha_r| \mathcal{H}_{sel}^{(2)} |\alpha_r\rangle + \langle\alpha_r| \mathcal{H}_{unsel}^{(2)} |\alpha_r\rangle \end{aligned}$$

bestimmen. Für die Außerdiagonalelemente folgt entsprechend

$$\begin{aligned}
\langle\alpha_r|\mathcal{H}_I^{2nd}|\beta_r\rangle &= \langle\alpha_r|H\Omega_{\beta_r}^{(1)}|\beta_r\rangle \\
&= \sum_{i\in Q_{SD}^{selPT}} \langle\alpha_r|H|i\rangle\langle i|\Omega_b^{(1)}|\beta\rangle + \sum_{i\in Q_{SD}^{unsel}} \frac{\langle\alpha_r|H|i\rangle\langle i|H|\beta_r\rangle}{E_{\beta_r}^{(0)} - \langle i|F^{\alpha_r}|i\rangle} \\
&= \langle\alpha_r|\mathcal{H}_{sel}^{(2)}|\beta_r\rangle + \langle\alpha_r|\mathcal{H}_{unsel}^{(2)}|\beta_r\rangle
\end{aligned}$$

Die Energien zweiter Ordnung ergeben sich dann als Eigenwerte des symmetrisierten effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}_C^{2nd} = \frac{1}{2}(\mathcal{H}_I^{2nd} + (\mathcal{H}_I^{2nd})^\dagger)$.

$$\mathcal{H}_C^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle = E_a^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle$$

3.1.2 Selektierende Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt sind die MRMP2-Energien identisch mit den Diagonalelementen des effektiven Hamiltonoperators. Damit ergeben sich die von Grimme und Waletzke [41, 42] hergeleiteten Formeln für die Energien zweiter Ordnung zu

$$\begin{aligned}
E_{\alpha_r}^{2nd}(MRMP2) &= \langle\alpha_r|\mathcal{H}_I^{2nd}|\alpha_r\rangle \\
&= \langle\alpha_r|H|\alpha_r\rangle + \langle\alpha_r|\mathcal{H}_{sel}^{(2)}|\alpha_r\rangle + \langle\alpha_r|\mathcal{H}_{unsel}^{(2)}|\alpha_r\rangle \\
&= E_{\alpha_r}^{ref} + E_{\alpha_r}^{(2)}(sel) + E_{\alpha_r}^{(2)}(unsel)
\end{aligned}$$

Hier wurden $E_{\alpha_r}^{ref} = \langle\alpha_r|H|\alpha_r\rangle$, $E_{\alpha_r}^{(2)}(sel) = \langle\alpha_r|\mathcal{H}_{sel}^{(2)}|\alpha_r\rangle$ und $E_{\alpha_r}^{(2)}(unsel) = \langle\alpha_r|\mathcal{H}_{unsel}^{(2)}|\alpha_r\rangle$ gesetzt.

3.1.3 Algorithmus

Der Algorithmus zur Durchführung einer selektierenden MSMRMP2-Rechnung ist in Abbildung (3.1) wiedergegeben. Durch ein externes Programm werden neben der Molekülgeometrie auch die Atomorbital-Basis (AO-Basis) und die Art der Molekülorbitale (z.B. kanonische Orbitale, natürliche Orbitale, etc.) festgelegt, sowie MO-Integrale berechnet.

Nachdem ein geeigneter Referenzraum $\mathbb{V}_{ref}$ gewählt ist, wird der auf diesen Raum projezierte Hamiltonoperator P_rHP_r diagonalisiert. Im nächsten Schritt werden

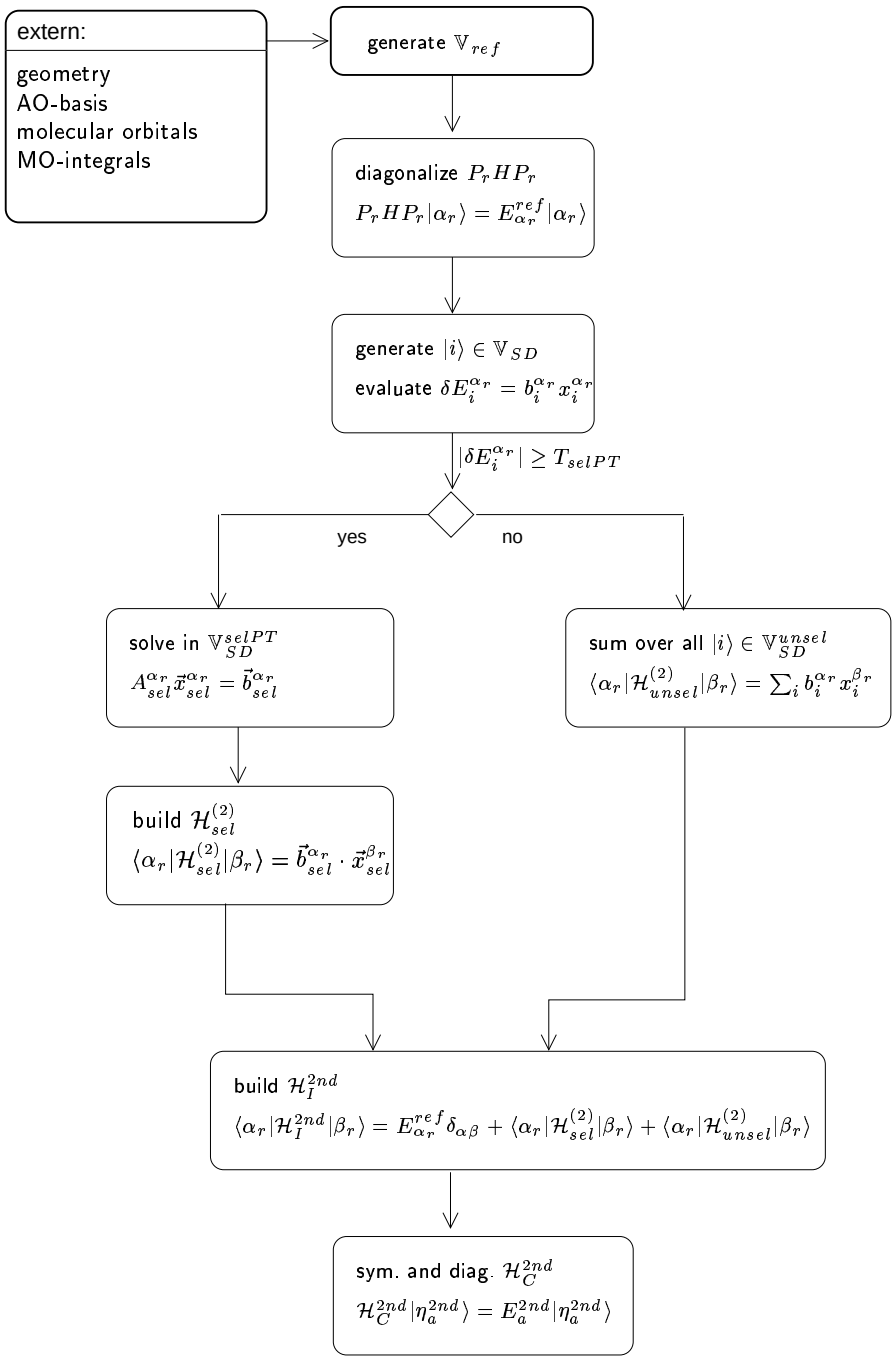

Abbildung 3.1: Algorithmus für die Durchführung von MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators, näheres siehe Text

nacheinander alle CSFs $|i\rangle$ des Entwicklungsraumes erster Ordnung $\mathbb{V}_{SD}$ erzeugt und deren Energiebeitrag zweiter Ordnung bestimmt.

$$\delta E_i^{\alpha} \quad = \quad \langle \alpha_r | H | i \rangle \langle i | \Omega^{(1)}_{\alpha_r} | \alpha_r \rangle$$

$$= \quad b_i^{\alpha_r} \cdot x_i^{\alpha_r}$$

Hier wurden die Bezeichnungen $b_i^{\alpha_r} = \langle \alpha | H | i \rangle$ und $x_i^{\alpha_r} = \langle i | \Omega_{\alpha_r}^{(1)} | \alpha_r \rangle = \frac{\langle i | H | \beta_r \rangle}{E_{\beta_r}^{(0)} - \langle i | F^{\alpha_r} | i \rangle}$ verwendet. Falls der Energiebeitrag $\delta E_i^{\alpha_r}$ kleiner als der Schwellwert T_{selPT} ist, werden alle Beiträge der CSF $|i\rangle$ zum effektiven Hamiltonoperator aufsummiert.

$$\begin{aligned} \langle \alpha_r | \mathcal{H}_{unsel}^{(2)} | \beta_r \rangle &= \sum_{i \in Q_{SD}^{unsel}} b_i^{\alpha_r} x_i^{\beta_r} \\ &= \sum_{i \in Q_{SD}^{unsel}} \frac{\langle \alpha_r | H | i \rangle \langle i | H | \beta_r \rangle}{E_{\beta_r}^{(0)} - \langle i | F^{\beta_r} | i \rangle} \end{aligned}$$

Die CSF $|i\rangle$ wird anschließend verworfen. Andernfalls wird $|i\rangle$ dem Raum $\mathbb{V}_{SD}^{sel}$ zugeschlagen und gespeichert (z.B. auf Festplatte). Nachdem alle CSFs des Entwicklungsraums erster Ordnung erzeugt sind, werden die Gleichungssysteme[4]

$$A_{sel}^{\alpha_r} \vec{x}_{sel}^{\alpha_r} = \vec{b}_{sel}^{\alpha_r}$$

für alle Zustände $|\alpha_r\rangle$ des Modellraums $\mathbb{V}_P$ gelöst. Alle Vektoren $\vec{x}_{sel}^{\alpha_r}$ und $\vec{b}_{sel}^{\alpha_r}$ werden zwischengespeichert. Nachdem alle Gleichnungssyteme gelöst sind, werden aus den so gewonnen Vektoren deren Beiträge zum effektiven Hamiltonoperator berechnet.

$$\begin{aligned} \langle \alpha_r | \mathcal{H}_{sel}^{(2)} | \beta_r \rangle &= \vec{b}_{sel}^{\alpha_r} \cdot \vec{x}_{sel}^{\beta_r} \\ &= \sum_{i \in Q_{SD}^{sel}} b_i^{\alpha_r} x_i^{\beta_r} \\ &= \sum_{i \in Q_{SD}^{sel}} \frac{\langle \alpha_r | H | i \rangle \langle i | H | \beta_r \rangle}{E_{\beta_r}^{(0)} - \langle i | F^{\beta_r} | i \rangle} \end{aligned}$$

Anschließend werden die verschiedenen Teile des effektiven Hamiltonoperators zusammengesetzt.

$$\langle \alpha_r | \mathcal{H}_I^{2nd} | \beta_r \rangle = E_{\alpha_r}^{ref} \delta_{\alpha\beta} + \langle \alpha_r | \mathcal{H}_{sel}^{(2)} | \beta_r \rangle + \langle \alpha_r | \mathcal{H}_{unsel}^{(2)} | \beta_r \rangle$$

Durch Diagonalisierung des symmetrisierten Operators

$$\mathcal{H}_C^{2nd} = \frac{1}{2} (\mathcal{H}_I^{2nd} + (\mathcal{H}_I^{2nd})^\dagger)$$

erhält man schließlich die zugehörigen Eigenwerte E_a^{2nd} und Eigenfunktionen $|\eta_a^{2nd}\rangle$.

[4] Die Subskripte *sel* sollen daran erinnern, daß $A_{sel}^{\alpha_r}$, $\vec{x}_{sel}^{\alpha_r}$ und $\vec{b}_{sel}^{\alpha_r}$ hier nur im selektierten Raum $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ betrachtet werden.

Falls nur die MRMP2-Energien gewünscht sind, brauchen nur die Diagonalelemente des effektiven Hamiltonoperators berechnet zu werden. Die Symmetrisierung und Diagonalisierung des effektiven Hamiltonoperators in Abb. (3.1) entfällt, da $\mathcal{H}_I^{2nd}$ bereits diagonal ist. Die Diagonalelemente sind dann bereits die Energien zweiter Ordnung.

3.1.3.1 Reduzierung des Rechenaufwands

In Abbildung (3.2) ist die Anzahl der auszuwertenden Matrixelemente von H und H_0 für das konventionelle MSMRMP2 Verfahren sowie für das selektierende Verfahren grafisch dargestellt.

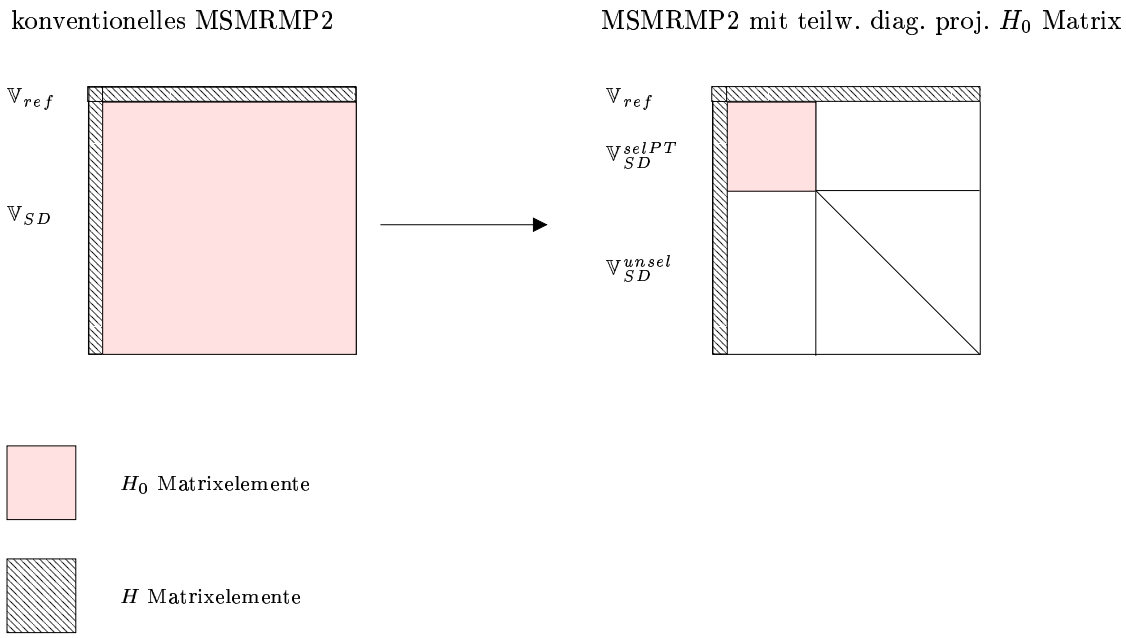

Abbildung 3.2: Auszuwertende H_0 und H Matrixelemente für das konventionelle MSMRMP2-Verfahren (links) und das MSMRMP2-Verfahren unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators.

Durch die teilweise diagonal definierte H_0-Matrix wird die Anzahl der auszuwertenden H_0-Matrixelemente von $dim(\mathbb{V}_{SD})\cdot dim(\mathbb{V}_{SD})$ auf $dim(\mathbb{V}_{SD}^{selPT})\cdot dim(\mathbb{V}_{SD}^{selPT})$ reduziert. Dies führt zu einer Reduzierung des Rechenaufwands in jeder Iteration. Als weiterer Vorteil ergibt sich die Anwendbarkeit auf größere Moleküle mit mehr als 100 korrelierten Elektronen. Bei der konventionellen Methode müssen bei der iterativen Lösung des Gleichungssystems in jeder Iteration Vektoren der Dimension $dim(\mathbb{V}_{SD})$ zwischengespeichert werden. Der Speicherbedarf wird durch die Selektion auf die Dimension $dim(\mathbb{V}_{SD}^{selPT})$ des selektierten Raumes reduziert.

Allerdings wird die Gesamtzahl der auszuwertenden H-Matrixelemente mit abnehmender Größe des Raumes $dim(\mathbb{V}_{SD}^{selPT})$ nicht reduziert, wohl aber die Dimension der zu speichernden Vektoren $\vec{b}_{sel}^{\alpha_r}$. Der Anteil des nicht-selektierten Raumes kann direkt als Beitrag zu den Matrixelementen des effektiven Hamiltonoperators aufsummiert werden.

3.1.3.2 Rechenzeiten

Die zeitintensivsten Schritte bei einer selektierenden MRMP2 bzw. MSMRMP2 Rechnung sind die Selektion sowie die Lösung des linearen Gleichungssystems. Bei der iterativen Lösung des linearen Gleichungssystems

$$A_{sel}^{\alpha_r}\vec{x}_{sel}^{\alpha_r} = \vec{b}_{sel}^{\alpha_r}$$

muß für jede Modellfunktion $|\alpha_r\rangle$ die Inhomegnität $\vec{b}_{sel}^{\alpha_r}$ berechnet werden. Desweiteren müssen mehrere Matrix-Vektor Multiplikationen mit der Matrix $A_{sel}^{\alpha_r} = H_0^{\alpha_r} - E_{\alpha_r}^{(0)}$ durchgeführt werden.

In Tabelle (3.1) sind Rechenzeiten für zwei Zustände (1^1B_{1u} Valenz- und 2^1B_{1u} Rydbergzustand) des Moleküls Ethylen in Abhängigkeit der Größe des selektierten Raumes $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ angegeben. Die zugehörigen absoluten und relativen Energien sowie die Übergangsdipolmomente für Anregungen aus dem Grundzustand werden im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert.

T_{selPT} /a.u.	$\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ / CSFs	Zeit / s
∞	0	0.0
10^{-4}	482	0.3
10^{-5}	9510	11.0
10^{-6}	49730	45.9
10^{-7}	132243	301.0
10^{-8}	391853	1570.0
0	2264418	4200.0

Tabelle 3.1: Ethylen: Rechenzeit (in s) zur Lösung des linearen Gleichungssystems (Zeit für den Selektor 40s). Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Behandlung von zwei Zuständen. Vergleichswerte (vollständiges MRMP2 mit spezialisiertem Algorithmus: 1108.2 s; MRSDCI: 17438 s)

In der dritten Spalte von Tabelle (3.1) sind nur die Zeiten angegeben, die zur Durchführung der Matrix-Vektor Multiplikationen benötigt werden. Die Berechnung der Inhomogenität $\vec{b}_{sel}^{\alpha_r}$ kann bereits während der Selektion erfolgen. Als Gesamtzeit ergibt sich damit im günstigsten Fall ($T_{selPT} = \infty$ a.u.) eine Rechenzeit von 40 s, verglichen mit 4240 s bei Behandlung des vollständigen Raumes ($T_{selPT} = 0$ a.u.). Bei der Behandlung des vollständigen Raumes im

Gleichungssystem bieten sich allerdings andere Algorithmen an, bei denen von der Struktur des kompletten Entwicklungsraumes $\mathbb{V}_{SD}$ Gebrauch gemacht und auf Konfigurationsvergleiche bei der Berechnung der einzelnen Matrixelemente verzichtet werden kann. Von Hanrath wurde ein entsprechender Algorithmus implementiert [43], der für die Lösung des vollständigen Gleichungssystems 1108 s benötigt. Die Rechenzeitverkürzung bei einem Selektionschwellwert $T_{selPT} = 10^{-6}$ a.u. liegt somit etwa bei einem Faktor 10 (40 s + 45.9 s = 85.9 s gegenüber 1108.2 s). Die entsprechende MRSDCI-Rechnung dauert 17438 s und damit etwa nochmals einen Faktor zehn länger als die MRMP2 Rechnung mit dem optimierten Algorithmus (1108 s). Beim Übergang zu größeren Molekülen (mit mehr als 100 korrelierten Elektronen) wird sich der Rechenzeitunterschied noch weiter zugunsten des Verfahrens mit diagonal-projeziertem Modelloperator verschieben, wie Grimme und Waletzke herausgefunden haben [42, 41].

3.1.4 Ergebnisse

Im folgenden werden die vorgestellten Methoden an verschiedenen kleineren Molekülen getestet. Von Interesse ist hierbei die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Wahl des Selektionsschwellwertes T_{selPT} sowie die Unterschiede, die sich durch Verwendung des *multi state* Ansatzes bei der MSMRMP2-Methode gegenüber der MRMP2-Methode ergeben. Die berechneten Energien werden mit experimentellen oder mit Full-CI Werten verglichen, soweit diese vorhanden sind. Experimentelle Werte weisen Nachteil auf, daß sie von der Interpretation des Spektrums abhängen. Full-CI Werte besitzen dagegen den Vorteil, für eine gegebene Geometrie und einen gegebenen AO-Basissatz einen fest definierten Wert zu liefern.

Bei den ersten drei betrachteten Molekülen sind elektronisch angeregte Zustände von Interesse. In den Molekülen Ethylen, B_2H_2 und Formaldehyd werden je ein Valenz- und ein Rydbergzustand der jeweils gleichen Symmetrie betrachtet. Beim Ethylen tritt eine starke Mischung der Zustände auf. Es zeigt sich, daß der MRMP2-Ansatz die Mischung der Zustände nicht richtig beschreiben kann. Der *multi-state* Ansatzes weist diese Probleme nicht auf. Im B_2H_2 und Formaldehyd wechselwirken die beiden Zustände nur geringfügig miteinander. MRMP2 und MSMRMP2 liefern in diesem Fall nahezu identische Ergebnisse. Für die Anregungsenergien dienen jeweils MRSDCI-Energien als Vergleichswerte. Die MRSDCI-Werte wurden jeweils unter den gleichen Bedingungen (gleiche Geometrie, AO-Basis, MOs, und Referenzräume) erzeugt wie die entsprechenden MRMP2 bzw. MSMRMP2-Werte. Für die Anregungsenergien in Ethylen und Formaldehyd liegen zudem experimentelle Daten vor. Neben den Anregungsenergien werden in Ethylen und B_2H_2 auch die Beträge der Übergangsdipolmomente berechnet.

$$|\mu_{if}| = |\langle\psi_i|\vec{\mu}|\psi_f\rangle|$$

Beim MSMRMP2-Ansatz sind $|\psi_i\rangle$ und $|\psi_f\rangle$ die Eigenfunktionen des effektiven

Hamiltonoperators zweiter Ordnung für den Grundzustand bzw. den angeregten Zustand. Diese sind wiederum Linearkombinationen der Eigenfunktionen des Referenzraums. Im MRMP2-Ansatz sind die Eigenfunktionen des effektiven Hamiltonoperators identisch mit den Modellfunktionen und damit identisch mit den Eigenfunktionen des Referenzraums. Die berechneten Übergangsdipolmomente werden daher bei Verwendung des MSMRMP2-Ansatzes eine Abhängigkeit vom gewählten Selektionsschwellwert zeigen, wohingegen die MRMP2-Werte konstant bleiben. Als Vergleichswerte dienen MRSDCI-Werte.

Abschließend wird an zwei Beipielen die Genauigkeit gegenüber Full-CI Energien verglichen. Full-CI Werte besitzen den Vorteil, für eine gegebene Geometrie und einen gegebenen AO-Basissatz einen fest definierten Wert zu liefern. Untersucht werden die Singulett-Triplett Aufspaltung in CH_2 sowie einige Punkte auf der Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes von CH_3. Da beiden betrachteten Zustände in CH_2 unterschiedliche Multiplizitäten aufweisen, besteht keine Wechselwirkung zwischen ihnen. MRMP2 und MSMRMP2 liefern in diesem Fall identische Ergebnisse. Da im Falle des CH_3 nur der Grundzustand von Interesse ist, ist der effektive Hamiltonoperator eindimensional. MRMP2 und MSMRMP2 sind in diesem identisch.

3.1.4.1 Valenz-Rydberg Mischung in Ethylen (C_2H_4)

Viele Elektronenkorrelationsmethoden haben Probleme, die Valenz-Rydberg Mischung zwischen dem Valenzzustand 1^1B_{1u} ($\pi \rightarrow \pi^*$ Anregung) und dem Rydberg-Zustand 2^1B_{1u} ($\pi \rightarrow 3d\pi$ Anregung) richtig wiederzugeben. Die experimentellen Anregungsenergien werden mit 8.0 eV bzw. 9.33 eV angegeben [26]. [5] Gegenüber dem Experiment überschätzt CASPT2 die Anregungsenergie für die Anregung in den Valenzzustand um etwa 0.4 eV, während die Anregung in den 3d-Rydbergzustand um 0.5 eV unterschätzt wird [37]. Bei Verwendung der *multi-state* Variante MS-CASPT2 betragen die Abweichungen weniger als 0.2 eV [37]. Andere Korrelationsmethoden wie CCSD(T), MRSDCI und SAC-CI liefern hier vergleichbare Abweichungen [6] (siehe Referenzen in [37]).

[5] Der Wert von 8.0 eV für den Valenzzustand ist als theoretischer Wert anzusehen, da eine Interpretation des Spektrums in diesem Bereich durch die komplexe Struktur schwierig ist. Das experimentelle Spektrum weist im Bereich zwischen 7.0 und 8.6 eine Vielzahl miteinander überlappender Banden auf [44, 45]. Die Bestimmung der Energie für die vertikale Anregung wird dadurch erschwert, daß im Valenzzustand eine Verdrehung der beiden CH_2-Gruppen um die Doppelbindung möglich ist. Dies sorgt für eine breite Schwingungprogression der Bande. Die Ermittlung des Bandenursprungs wird durch die Überlagerung mir mehreren Banden aus anderen Anregungen (z.B. $\pi \rightarrow 3s$, $\pi \rightarrow 3p$), die im selben Energiebereich liegen, erschwert. In dieser Arbeit wird bei Vergleichen mit dem Experiment der Wert 8.0 eV als experimentelle Anregungsenergie angegeben.

[6] Die Akronyme CCSD(T), MRSDCI und SAC-CI stehen hier für die Methoden *Coupled Cluster Singles Doubles with pertubative Triples*, *Multi-Reference Singles Doubles Configuration Interaction* bzw. *Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction.*

Im folgenden werden die Anregungsenergien und die zugehörigen Übergangsdipolmomente der beiden Zustände mit MRMP2 und MSMRMP2 berechnet. Dabei wird der Einfluß der Größe des selektierten Raumes $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ auf die Ergebnisse ebenso untersucht wie die Bedeutung des *multi-state* Ansatzes. Für die Diskussion der jeweiligen Anregungsenergien werden neben den oben zitierten experimentellen Werten auch MRSDCI Energien und Übergangsdipolmomente herangezogen. Für die Erzeugung der MRSDCI-Werte wurden Geometrie, AO-Basissatz, Molekülorbitale und Referenzräume identisch zu den MRMP2/MSMRMP2 Rechnungen gewählt.

Details der Rechnung: Bei den geometrischen Parametern handelt es sich um experimentelle Werte aus [46] ($r_{CC} = 1.339$ Å , $r_{CH} = 1.086$ Å und $\phi_{HCH} = 117.6°$).

Als AO-Basen wurden die Dunning-Huzinaga Basis (9s5p1d/5s3p1d) am Kohlenstoff und (5s2p1d/3s2p1d) am Wasserstoff verwendet [47]. Zusätzlich wurden im Mittelpunkt der CC-Bindung Rydberg 3s- und 4s-Funktionen mit den Exponenten $\alpha_{3s} = 0.03$ und $\alpha_{4s} = 0.018$, eine Rydberg 3p-Funktion mit dem Exponenten $\alpha_{3p} = 0.02$ sowie eine Rydberg 3d-Funktion mit dem Exponenten $\alpha_{3d} = 0.015$ plaziert. Für alle Zustände wurden die MOs des SCF-Grundzustands verwendet. In den nachfolgenden Rechnungen wurden alle Valenzelektronen korreliert. Anregungen aus den Orbitalen $1a_g$ und $1b_{1u}$ sowie Anregungen in die Orbitale $27a_g$ und $24b_{1u}$ wurden in den nachfolgenden Rechnungen nicht berücksichigt.

Die Referenzräume wurden iterativ nach dem von Hanrath beschriebenen Algorithmus erzeugt [43]. Für diesen wurde ein Referenzschwellwert $T_{ref} = 0.001$ eingestellt. Das bedeutet, wenn die Summe Koeffizienten-Quadrate aller zu einer Konfiguration gehörenden CSFs größer als der Referenzschwellwert T_{ref} (in diesem Fall 0.001) ist, dann wird die entsprechende Konfiguration als Referenzkonfiguration gewählt. Die auf diese Weise erzeugten Referenzräume enthielten 33 bzw. 34 CSFs in den irreduziblen Darstellungen A_g und B_{1u}.

Energien: In Tabelle (3.2) sind die Energien für den Grundzustand sowie für die beiden angeregten Zustände angegeben. MSMRMP2 liefert bei Verwendung einer diagonalen H_0 Matrix ($T_{selPT} = \infty$) für den Valenz- bzw. den Rydbergzustand 8.11 eV und 9.52 eV. Mit größer werdendem selektiertem Raum $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ wird der Valenzzustand um 0.23 eV auf 7.88 eV, der Rydbergzustand um 0.14 eV auf 9.38 eV abgesenkt. MRMP2 zeigt ein analoges Verhalten bei Vergrößerung des selektierten Raumes. Bei $T_{selPT} = \infty$ werden 8.61 eV und 9.01 eV für Valenz- bzw Rydbergzustand berechnet und erfahren eine Absenkung um 0.27 eV bzw. 0.12 auf 8.34 eV und 8.89 eV bei $T_{selPT} = 0$. Unabhängig vom Selektionsschwellwert liegen die MSMRMP2-Werte für den Valenzzustand etwa 0.5 eV tiefer und für den Rydbergzustand etwa 0.5 eV höher als die entsprechenden MRMP2-Werte.

Verglichen mit den experimentellen Werten von 8.0 eV bzw. 9.33 eV zeigen

T_{selPT}	$\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$	sel. MRMP2		sel. MSMRMP2	
a.u.	CSFs	Energie / a.u.	ΔE / eV	Energie / a.u.	ΔE / eV
		X^1A_g			
∞	0	-78.40254	0.00	-78.40278	0.00
10^{-4}	779	-78.40255	0.00	-78.40283	0.00
10^{-5}	10822	-78.40249	0.00	-78.40284	0.00
10^{-6}	44905	-78.40247	0.00	-78.40284	0.00
10^{-7}	102972	-78.40247	0.00	-78.40285	0.00
10^{-8}	285522	-78.40247	0.00	-78.40286	0.00
0	2230586	-78.40247	0.00	-78.40286	0.00
		$1^1B_{1u}(V)$			
∞	0	-78.08623	8.61	-78.10475	8.11
10^{-4}	482	-78.08731	8.58	-78.10583	8.08
10^{-5}	9510	-78.09093	8.48	-78.10956	7.98
10^{-6}	49730	-78.09303	8.42	-78.11178	7.92
10^{-7}	132243	-78.09424	8.39	-78.11256	7.90
10^{-8}	391853	-78.09542	8.36	-78.11315	7.88
0	2264418	-78.09595	8.34	-78.11343	7.88
		$2^1B_{1u}(3d\pi)$			
∞	0	-78.07137	9.01	-78.05284	9.52
10^{-4}	482	-78.07165	9.00	-78.05314	9.52
10^{-5}	9510	-78.07339	8.96	-78.05475	9.47
10^{-6}	49730	-78.07463	8.92	-78.05588	9.44
10^{-7}	132243	-78.07512	8.91	-78.05680	9.42
10^{-8}	391853	-78.07554	8.90	-78.05781	9.39
0	2264418	-78.07569	8.89	-78.05822	9.38

Tabelle 3.2: Ethylen: Valenz-Rydberg Mischung. Experimentelle Werte (aus [37]): 1^1B_{1u}: 8.0 eV und 2^1B_{1u}: 9.33 eV; MRSDCI (diese Arbeit): 1^1B_{1u}: 8.13 eV und 2^1B_{1u}: 9.41 eV

die MSMRMP2-Werte mit einer Abweichung von weniger als 0.2 eV die bessere Übereinstimmung. Die entsprechenden MRMP2-Energien weisen Abweichungen von bis zu 0.61 eV auf (Valenzzustand bei $T_{selPT} = \infty$). Beim Vergleich mit MRSDCI-Energien (8.13 eV und 9.41 eV), die mit gleichen MOs und gleichen Referenzen erzeugt wurden, liefern ebenfalls die MSMRMP2-Werte die geringere Abweichung.

Malrieu et al. [34, 35, 36] führen das Fehlverhalten von MRMP2 auf eine starke Wechselwirkung der beteiligten Zustände innerhalb des Entwicklungsraums zurück. Durch den Multistate-Ansatz läßt sich diese Wechselwirkung störungs-

theoretisch erfassen.

Insbesondere wird die Energiedifferenz zwischen den beiden angeregten Zuständen (Experimentell: 1.33 eV und MRSDCI: 1.28 eV) durch MRMP2 mit 0.40 eV (bei $T_{selPT} = \infty$) bzw. 0.55 eV (bei $T_{selPT} = 0$) falsch beschrieben. MSMRMP2 liefert hier 1.41 eV (bei $T_{selPT} = \infty$) bzw. 1.50 eV (bei $T_{selPT} = 0$) eine deutlich bessere Übereinstimmung.

T_{selPT}	$\lvert\mu_{if}\rvert$ / a.u.	
a.u.	sel. MRMP2	sel. MSMRMP2
	$1^1B_{1u}(V)$	
∞	1.033	1.280
10^{-4}	1.033	1.275
10^{-5}	1.033	1.268
10^{-6}	1.033	1.266
10^{-7}	1.033	1.264
10^{-8}	1.033	1.262
0	1.033	1.261
	$2^1B_{1u}(3d\pi)$	
∞	0.819	0.127
10^{-4}	0.819	0.143
10^{-5}	0.819	0.169
10^{-6}	0.819	0.179
10^{-7}	0.819	0.190
10^{-8}	0.819	0.202
0	0.819	0.208

Tabelle 3.3: Ethylen: Valenz-Rydberg Mischung, Einfluß auf die Übergangsdipolmomente. MRSDCI-Werte: 1^1B_{1u}: 1.280 a.u. und 2^1B_{1u}: 0.460 a.u.

Übergangsdipolmomente: Tabelle (3.3) zeigt die Abhängigkeit der Übergangsdipolmomente von der Größe des selektierten Raums $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$. Die MRMP2-Werte varieren nicht, da diese jeweils aus den Referenzraum-Wellenfunktionen berechnet werden. Beim MSMRMP2 werden die Übergangsdipolmomente aus den Eigenfunktionen des effektiven Hamiltonoperators, die ihrerseits Linearkombinationen aus den Eigenfunktionen des Referezraums sind, berechnet. Da die Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators vom Selektionsschwellwert abhängen, zeigen auch die Eigenfunktionen des effektiven Hamiltonoperators und damit auch die daraus berechneten Übergangsdipolmomente eine Abhängigkeit vom Selektionsschwellwert.

Bei $T_{selPT} = \infty$ (H_0 diagonal) werden für den Valenzzustand und den Rydberg-Zustand $|\mu_{if}| = 1.280$ a.u. bzw. 0.127 a.u. berechnet. Bei $T_{selPT} = 0$ werden $|\mu_{if}| = 1.261$ a.u. bzw. 0.208 a.u. berechnet, was einer Abnahme um 0.019 a.u. bzw. einer Zunahme um 0.081 a.u. entspricht. Der Vergleich zu entsprechenden MRSDCI-Werten (1^1B_{1u}: 1.280 a.u. und 2^1B_{1u}: 0.460 a.u.) zeigt für die MSMRMP2-Werte die deutlich bessere Übereinstimmung. Bei $T = 0$ a.u. betragen die Unterschiede -0.019 a.u. und -0.252 a.u. für Valenz- bzw. den Rydbergzustand. Die entsprechenden Abweichungen der MRMP2 betragen -0.247 a.u. und $+0.359$ a.u..

3.1.4.2 $1^3\Pi_u$ und $2^3\Pi_u$ Zustände in B_2H_2

Wie bereits beim Ethylen, werden auch beim B_2H_2 ein Valenzzustand und ein Rydbergzustand gleicher Symmetrie betrachtet. Im Gegensatz zu Ethylen ist der elektronische Grundzustand von B_2H_2 ein Triplettzustand ($X^3\Sigma_g^-$). Bei den angeregten Zuständen handelt es sich um den $1^3\Pi_u(\sigma_g \rightarrow \pi_u)$ Valenzzustand und den $2^3\Pi_u(\pi_u \rightarrow 3s\sigma_g)$ Rydbergzustand. Es zeigt sich, daß MRMP2 und MSMRMP2 sehr ähnliche Anregungsenergien und Übergangsdipolmomente liefern. Dies deutet auf eine geringe Wechselwirkung zwischen dem Valenz- und dem Rydbergzustand hin. Experimentelle Vergleichsdaten liegen nicht vor. Im folgenden werden MRSDCI-Werte zur Diskussion herangezogen. Für die Berechnung der MRSDCI-Werte wurden dieselben Molekülorbitale (MOs) und Referenzräume wie in den MRMP2/MSMRMP2-Rechnungen verwendet.

Details der Rechnung: Die Geometrie des Grundzustandes wurde Arbeiten von Perić et al. [48] entnommen (linear, $r_{BB} = 1.535$ Å , $r_{BH} = 1.148$ Å). Die MOs stammen aus einer ROHF-Rechnung (ROHF = *Restricted Open Shell Hartree Fock*) für das positiv geladenen Ion (Ladung $-0.5\,e^-$ in jeder der beiden Komponenten des π Orbitals). Die Rechnungen wurden in D_{2h}-Symmetrie durchgeführt. Als AO-Basis wurde die cc-pVTZ-Basis verwendet. Zur Beschreibung der Rydberg-Zustände wurden zusätzlich eine Rydberg 3s-Funktion ($\alpha_{3s} = 0.019$), eine Rydberg 4s-Funktion ($\alpha_{4s} = 0.0047$), eine Rydberg 3p-Funktion ($\alpha_{3p} = 0.015$), sowie eine Rydberg 3d-Funktion ($\alpha_{3d} = 0.015$) in der Mitte der BB-Bindung plaziert [48, 49]. In den folgenden Rechnungen wurden die Elektronen der beiden tiefsten MOs nicht korreliert. Ebenso wurden Anregungen in die beiden höchsten MOs nicht erlaubt. Die Referenzräume wurden iterativ erzeugt ($T_{ref} = 0.004$) und umfaßten 27 CSFs in der irreduziblen Darstellung $A_g(X^3\Sigma_g^-)$ sowie 27 CSF in B_{2u} ($1^3\Pi_u$ und $2^3\Pi_u$).

Energien: In Tabelle (3.4) sind die Energien für den Grundzustand sowie für den $1^3\Pi_u(\sigma_g \rightarrow \pi_u)$ Valenzzustand und den $2^3\Pi_u(\pi_u \rightarrow 3s\sigma_g)$ Rydbergzustand in Abhängigkeit vom Selektionsschwellwert angegeben. MRMP2 und MSMRMP2 liefern in etwa gleiche Anregungsenergien (Unterschiede kleiner als 0.02 eV). Die

T_{selPT}	$\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$	sel. MRMP2		sel. MSMRMP2	
a.u.	CSFs	Energie / a.u.	ΔE / eV	Energie / a.u.	ΔE / eV
		$X^3\Sigma_g^-$			
∞	0	-50.60643	0	-50.60643	0
10^{-4}	337	-50.60457	0	-50.60457	0
10^{-5}	6152	-50.60014	0	-50.60014	0
10^{-6}	27524	-50.59902	0	-50.59902	0
10^{-7}	59787	-50.60000	0	-50.60000	0
10^{-8}	121137	-50.60053	0	-50.60053	0
0	550188	-50.60064	0	-50.60064	0
		$1^3\Pi_u(\sigma_g \rightarrow \pi_u)$			
∞	0	-50.42227	5.01	-50.42251	5.00
10^{-4}	419	-50.41998	5.02	-50.42019	5.02
10^{-5}	6121	-50.41767	4.97	-50.41786	4.96
10^{-6}	25250	-50.41748	4.94	-50.41768	4.93
10^{-7}	60062	-50.41836	4.94	-50.41856	4.94
10^{-8}	155154	-50.41880	4.95	-50.41900	4.94
0	550188	-50.41892	4.94	-50.41912	4.94
		$2^3\Pi_u(\pi_u \rightarrow 3s\sigma_g)$			
∞	0	-50.38487	6.03	-50.38462	6.04
10^{-4}	419	-50.38471	5.98	-50.38450	5.99
10^{-5}	6121	-50.38380	5.89	-50.38361	5.89
10^{-6}	25250	-50.38335	5.87	-50.38315	5.87
10^{-7}	60062	-50.38333	5.90	-50.38313	5.90
10^{-8}	155154	-50.38333	5.91	-50.38313	5.92
0	550188	-50.38334	5.91	-50.38314	5.92

Tabelle 3.4: B_2H_2: Anregungsenergien in Abhängigkeit vom Selektionsschwellwert T_{selPT}. zum Vergleich MRSDCI-Energie (aus dieser Arbeit): $1^3\Pi_u$: 5.11 eV und $2^3\Pi_u$: 5.87 eV

Abhängigkeit vom Selektionsschwellwert ist sehr gering - so betragen die Unterschiede zwischen den Anregungsenergien, die bei $T_{selPT} = \infty$ (diagonale H_0 Matrix) berechnet werden und jenen, die bei $T_{selPT} = 0$ (nicht-diagonale H_0 Matrix) berechnet werden etwa 0.1 eV. Bei $T_{selPT} = 10^{-5}$ a.u. sind die Anregungsenergien bereits bis auf 0.03 eV konvergiert. Die Konvergenz mit größer werdendem selektiertem Raum ist daher als schnell zu bezeichnen.

Ein Vergleich der Anregungsenergien ist aus Mangel an experimentellen Werten nur mit MRSDCI-Werten möglich. Die MRSDCI-Energien wurden bei der gleichen Geometrie mit dem gleichen AO-Basisssatz, den gleichen MOs und den

gleichen Referenzräumen berechnet wie die hier vorgestellten MRMP2- bzw. MSMRMP2-Werte. Bei Verwendung einer diagonalen H_0-Matrix ($T_{selPT} = \infty$) ergeben sich für die beiden tiefsten Π_u-Zustände Anregungsenergien von 5.01 eV bzw. 6.03 eV mit dem MRMP2 und von 5.00 eV bzw. 6.04 eV mit dem MSMRMP2. Dies entspricht einer Abweichung gegenüber MRSDCI (5.11 eV und 5.87 eV) von 0.10 eV bzw. 0.16 eV für das MRMP2 und 0.11 eV bzw. 0.17 eV für das MSMRMP2. Bei Verwendung einer nicht-diagonalen H_0-Matrix ($T_{selPT} = 0$) ergeben sich dagegen Anregungsenergien von 4.94 eV bzw. 5.91 eV für das MRMP2 und 4.94 eV bzw. 5.92 eV für das MSMRMP2. Dies entspricht Abweichungen gegenüber MRSDCI von 0.17 eV bzw. 0.04 eV für MRMP2 und 0.17 bzw. 0.05 eV für MSMRMP2.

T_{selPT}	$\lvert\mu_{if}\rvert$ / a.u.	
E_h	sel. MRMP2	sel. MSMRMP2
	$1^3\Pi_u(\sigma_g \rightarrow \pi_u)$	
∞	0.360	0.288
10^{-4}	0.360	0.292
10^{-5}	0.360	0.295
10^{-6}	0.360	0.294
10^{-7}	0.360	0.293
10^{-8}	0.360	0.294
0	0.360	0.294
	$2^3\Pi_u(\pi_u \rightarrow 3s\sigma_g)$	
∞	0.868	0.894
10^{-4}	0.868	0.893
10^{-5}	0.868	0.892
10^{-6}	0.868	0.893
10^{-7}	0.868	0.893
10^{-8}	0.868	0.893
0	0.868	0.893

Tabelle 3.5: B_2H_2: Abhängigkeit der Übergangsdipolmomente vom Selektionsschwellwert; zum Vergleich MRSDCI-Werte: $1^3\Pi_u$: 0.134 a.u. und $2^3\Pi_u$: 0.786 a.u.

Übergangsdipolmomente: In Tabelle (3.5) sind die Übergangsdipolmomente für die elektronischen Übergänge vom Grundzustand in die beiden tiefsten Π_u Zustände angegeben. Es zeigt sich eine sehr geringe Abhängigkeit vom Selektionsschwellwert. MRMP2 liefert 0.360 a.u. und 0.868 a.u. für das Übergangsdipolmoment für die Anregung in den Valenz- bzw. in den Rydbergzustand. Die

entsprechenden MSMRMP2-Werte zeigen fast keine Abhängigkeit vom Selektionsschwellwert und liegen etwa 0.07 a.u. tiefer bzw. 0.3 a.u. höher. Gegenüber den MRSDCI-Werten ($1^3\Pi_u$: 0.134 a.u. und $2^3\Pi_u$: 0.786 a.u.) überschätzen beide Methoden für beide Zustände, wobei die Fehler unter 0.15 a.u. liegen.

3.1.4.3 1^1A_2 und 2^1A_2 Zustände in Formaldehyd (H_2CO)

Im folgenden werden mit der MRMP2- und MSMRMP2-Methode der $1^1A_2(n \rightarrow \pi^*)$ Valenzzustand sowie der $2^1A_2(n \rightarrow 3p_x)$ Rydbergzustand in Formaldehyd beschrieben. Aufgrund der starken Aufspaltung der beiden Zustände von 4 eV, ist die Wechselwirkung zwischen den beiden Zuständen sehr gering. MRMP2 und MSMRMP2 werden hier zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen. Beide elektronischen Übergänge sind dipolverboten. Die experimentellen Werte, die zur Diskussion herangezogen werden, entstammen Photoelektronen-Spektren (Werte aus [50] entnommen). Zusätzlich werden auch MRSDCI-Werte, die unter den gleichen Bedingungen wie die MRMP2- bzw. MSMRMP2-Werte erzeugt wurden (gleiche MOs, gleiche Referenzräume), als Vergleichswerte aufgeführt.

Details der Rechnung: Als Geometrie wurde die von Lischka et al. [51] auf MRCISD-Niveau optimierte Grundzustands-Geometrie genommen ($r_{CO} = 1.206$ Å ; $r_{CH} = 1.092$ Å ; $\phi(HCH) = 117.2°$). Als AO-Basis wurde die Ahlrichs SVP-Basis [52] verwendet. [7] Zusätzlich wurden am Sauerstoff Rydberg 3s- und 3p-Funktionen ($\alpha_{3s} = 0.032$ und $\alpha_{3p} = 0.028$, aus [53]) und am Kohlenstoff Rydberg 3s und 3p-Funktionen ($\alpha_{3s} = 0.023$ und $\alpha_{3p} = 0.021$, aus [53]) plaziert. Die MOs wurden für den RHF-Grundzustand optimiert. Anregungen aus den beiden tiefsten besetzten MOs sowie Anregungen in die beiden höchsten virtuellen MOs wurden in den korrelierten Rechnungen nicht erlaubt. Die Referenzräume wurden iterativ erzeugt ($T_{ref} = 0.002$), so daß 50 bzw. 48 CSFs für die Zustände der irreduziblen Darstellungen A_1 bzw. A_2 zur Verfügung standen.

Energien: In Tabelle (3.6) sind die Energien in Abhängigkeit von der Größe des selektierten Raumes für den Grundzustand (X^1A_1) sowie für die beiden untersten angeregten Zustände der Symmetrie A_1 ($n \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow 3p_x$ Anregungen) angegeben. Bei diagonaler H_0-Matrix liefert MRMP2 4.04 eV für den 1^1A_2-Zustand und 8.42 eV für den 2^1A_2-Zustand. Durch Vergrößerung des selektierten Raums werden die Anregungsenergien auf 3.84 eV bzw. 8.18 eV abgesenkt ($T_{selPT} = 0$ a.u.). Bei $T_{selPT} = 10^{-6}$ a.u. ($dim(\mathbb{V}_{SD}^{sel}) \approx 50000$)) sind die Werte bereits bis auf einen Fehler von 0.1 eV konvergiert. Für MSMRMP2 ist das Verhalten analog, wobei die Unterschiede zu den entsprechenden MRMP2-Werten jeweils weniger als 0.05 eV beträgt. Gegenüber den experimentellen Anregungsenergien (4.07 eV

[7] SVP steht für *split valence plus polarization.* Bei Kohlenstoff und Sauerstoff handelt es sich um eine kontrahierte (7s4p1d/3s2p1d) Basis, bei Wasserstoff um eine (4s1p/2s1p) Basis.

T_{selPT}	$\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$	sel. MRMP2		sel. MSMRMP2	
a.u.	CSFs	Energie / a.u.	ΔE / eV	Energie / a.u.	ΔE / eV
		X^1A_1			
∞	0	-114.08281	0	-114.08326	0
10^{-4}	1788	-114.08308	0	-114.08404	0
10^{-5}	13365	-114.08336	0	-114.08440	0
10^{-6}	43583	-114.08338	0	-114.08434	0
10^{-7}	113295	-114.08339	0	-114.08429	0
10^{-8}	254541	-114.08340	0	-114.08430	0
0	464466	-114.08340	0	-114.08430	0
		$1^1A_2(n \rightarrow \pi^*)$			
∞	0	-113.93435	4.04	-113.93509	4.03
10^{-4}	1703	-113.93613	4.00	-113.93709	4.00
10^{-5}	14639	-113.93865	3.94	-113.93982	3.93
10^{-6}	49191	-113.94073	3.88	-113.94192	3.88
10^{-7}	121132	-113.94174	3.85	-113.94292	3.85
10^{-8}	256964	-113.94205	3.85	-113.94323	3.84
0	481225	-113.94210	3.84	-113.94327	3.84
		$2^1A_2(n \rightarrow 3p_x)$			
∞	0	-113.77355	8.42	-113.77376	8.42
10^{-4}	1703	-113.77342	8.43	-113.77353	8.45
10^{-5}	14639	-113.77651	8.35	-113.77657	8.38
10^{-6}	49191	-113.77955	8.27	-113.77962	8.29
10^{-7}	121132	-113.78183	8.21	-113.78188	8.23
10^{-8}	256964	-113.78266	8.18	-113.78270	8.21
0	481225	-113.78280	8.18	-113.78283	8.20

Tabelle 3.6: H_2CO experimentelle Werte (aus [50]): 1^1A_2: 4.07 eV und 2^1A_2: 8.37 eV; MRSDCI: 1^1A_2: 4.17 eV und 2^1A_2: 8.33 eV

und 8.37 eV) liefern MRMP2 bzw. MSMRMP2 die beste Übereinstimmung bei Verwendung einer diagonalen H_0-Matrix (4.03 eV und 8.42 eV bzw. 4.04 eV und 8.42 eV). Auch gegenüber den MRSDCI-Werten (1^1A_2: 4.17 eV und 2^1A_2: 8.33 eV) liefern die mit einer diagonalen H_0-Matrix durchgeführten Rechnungen die geringere Abweichung.

3.1.4.4 Singulett-Triplett Aufspaltung in CH_2

Die Elektronen des CH_2 sind im Triplett Grundzustand X^3B_1 und im untersten Singulett Zustand 1^1A_1 unterschiedlich stark korreliert. Die richtige Wiedergabe

der nichtrelativistischen Energieaufspaltung zwischen den beiden Zuständen eignet sich daher gut als Test für Elektronenkorrelationsmethoden. Bauschlicher et al. haben die Energien der beiden Zustände in ihren jeweiligen Gleichgewichtsgeometrien auf Full-CI Niveau berechnet [54]. Der Vergleich mit den Full-CI Werten erlaubt eine Bewertung der numerisch erzielbaren Genauigkeit. Da es sich bei den betrachteten Zuständen um Zustände unterschiedlicher Multiplizität und unterschiedlicher Symmetrie handelt, läßt sich die Wechselwirkung zwischen ihnen nicht mit den hier vorgestellten Methoden erfassen. Wenn eindimensionale Modellräume, die jeweils aus einem der beiden Zustände bestehen, gewählt werden, sind MRMP2 und MSMRMP2 identisch. Daher wird im folgenden keine Unterscheidung zwischen MRMP2 und MSMRMP2 gemacht.

Details der Rechnung: Es wurde die von Bauschlicher und Taylor in [54] verwendete AO-Basis benutzt. Dabei handelt es sich um eine Dunning Wasserstoff-Basis (4s2p/2s1p), eine Dunning Kohlenstoff-Basis (9s5p/4s2p) sowie eine zusätzliche 3d-Funktion am Kohlenstoff (1^1A_1: $\alpha_{3d} = 0.51$; X^3B_1: $\alpha_{3d} = 0.74$). Die Geometrien wurden ebenfalls [54] entnommen ($^1A_1$: $r_{CH} = 1.117$ Å und $\phi_{HCH} = 102.4°$; $^3B_1$: $r_{CH} = 1.082$ Å und $\phi_{HCH} = 132.4°$). Für jeden der beiden Zustände wurden die MOs in separaten CASSCF-Rechnungen optimiert. Dabei wurden 6 Elektronen in den 8 Orbitalen verteilt ($2-5a_1$, $1-2b_1$ und $1-2b_2$). Die Referenzräume wurden identisch mit den aktiven Räumen der CASSCF-Rechnungen gewählt (Dimension der Referenzräume: $^1A_1$: 328 CSFs $^3B_1$: 384 CSFs). Die Elektronen des tiefsten MOs ($1a_1$) wurden in den nachfolgenden Rechnungen nicht korreliert und Anregungen in das höchste virtuelle MO nicht erlaubt.

T_{selPT}	X^3B_1		1^1A_1		ΔE
a.u.	$\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$/CSFs	Energie/a.u.	$\mathbb{V}_{SD}^{sel}$/CSFs	Energie/a.u.	eV
∞	0	-39.03799	0	-39.01542	0.61
10^{-4}	390	-39.03790	325	-39.01597	0.60
10^{-5}	1743	-39.03808	1150	-39.01622	0.59
10^{-6}	4095	-39.03809	2864	-39.01628	0.59
10^{-7}	9045	-39.03811	6706	-39.01628	0.59
10^{-8}	17225	-39.03812	12344	-39.01629	0.59
0	37566	-39.03812	24178	-39.01629	0.59

Tabelle 3.7: CH_2: Singulett-Triplett Aufspaltung. zum Vergleich Full-CI [54], (AO-Basis: siehe Text): $\Delta E = 0.52$ eV

Energien: In Tabelle (3.7) sind die absoluten Energien sowie die Größe der Singulett-Triplett Aufspaltung in Abhängigkeit von der Größe des selektierten Raumes angegeben. Da die Wellenfunktionen nullter Ordnung mit 328 bzw. 384

CSFs bereits relativ umfangreich sind, liefert die diagonale H_0-Matrix mit 0.61 eV bereits einen Wert, der um weniger als 0.1 eV vom Full-CI-Wert von 0.52 eV [55] abweicht. Die Vergrößerung des selektierten Raumes liefert bei den ersten Selektionsschwellwerten noch marginale Verbesserungen von jeweils 0.01 eV. Es ist jedoch festzustellen, daß die berechnete Singulett-Triplett Aufspaltung relativ unabhängig von der Größe des selektierten Raumes und damit von der Diagonalgestalt der H_0 Matrix ist.

3.1.4.5 Das CH_3 Radikal

Die Kenntnis von Potentialflächen ist für die Beschreibung chemischer Reaktionen sowie zur Simulation von Rotations-Schwingungs-Spektren wichtig. Zur Bewertung der erzielbaren numerischen Genauigkeit bei Verwendung eines gegebenen AO-Basissatz eignet sich insbesondere der Vergleich mit Potentialflächen, die auf Full-CI Niveau berechnet sind. Spektroskopisch beobachtbar sind nur Energiedifferenzen. Ebenso sind für chemische Reaktionen nur Energiedifferenzen von Bedeutung. Für die hier vorgestellten und zu testenden Methoden ist es daher wichtiger, daß sie an jedem Punkt der Potentialflche den gleichen Fehler aufweisen, das heißt, daß die hier berechneten Potentialflächen einen möglichst parallelen Verlauf zu den entsprechenden experimentellen bzw. Full-CI Flächen einnehmen sollen.

Im folgenden werden drei Punkte auf der Potentialfläche des elektronischen Grundzustands des Radikals CH_3 betrachtet. Im Gleichgewicht hat CH_3 die Symmetrie D_{3h}. Für die gleichzeitige Dehnung aller drei CH-Bindungen liegen Full-CI Rechnungen von Bauschlicher und Taylor [55] mit einer *double-zeta* AO-Basis vor. Da im folgenden nur der Grundzustand betrachtet wird, enthält der Modellraum in den MSMRMP2-Rechnungen nur einen Zustand. MSMRMP2 liefert daher die gleichen Ergebnisse wie MRMP2. Im folgenden werden daher nur die MRMP2 Energie besprochen.

Details der Rechnung: Die Geometrien wurden [55] entnommen (D_{3h}-Symmetrie; r_e = 1.090 Å). Die Rechnungen wurden bei CH-Bindungsabständen von $1.0 \cdot r_e$, $1.5 \cdot r_e$ und $2.0 \cdot r_e$ durchgeführt (aus [55]; $\phi_{HCH} = 120°$(D_{3h}-Symmetrie); $r_e = 1.090$ Å). Die AO-Basis ist identisch mit der von Bauschlicher und Taylor verwendeten AO-Basis gewählt [55]. Dabei handelt es sich um die beim CH_2 beschriebene Bass, wobei als Exponent für die 3d-Funktionen $\alpha_{3d} = 0.51$ gesetzt wurde. Die Rechnungen wurden in C_{2v}-Symmetrie durchgeführt. Die MOs wurden für den X^2B_2 Grundzustand (in D_{3h}: X^2A_2'') mit einer CASSCF-Rechnung (7 Elektronen in 8 MOs) optimiert. Der aktive Raum bestand aus den MOs $2-5a_1$, $1-2b_1$ und $1-2b_2$. Die Referenzräume wurden alle Konfigurationen des CAS-Raums gewählt (entpricht 580 CSFs). In den nachfolgenden Rechnungen werden die Elektronen des $1a_1$ MO nicht korreliert und Anregungen in das höchste virtuelle MO wurden nicht erlaubt.

T_{selPT} in a.u.	$(E^{MRMP2} - E^{Full-CI})$ in eV		
	r_e	$1.5 \cdot r_e$	$2.0 \cdot r_e$
∞	0.34	0.20	0.11
10^{-4}	0.33	0.20	0.12
10^{-5}	0.31	0.19	0.13
10^{-6}	0.30	0.19	0.12
10^{-7}	0.30	0.19	0.12
10^{-8}	0.30	0.18	0.12
0	0.30	0.18	0.12
Full-CI (in a.u.)	-39.7212	-39.4829	-39.3031

Tabelle 3.8: CH_3: Full-CI Energien in a.u. (aus [55]) und Abweichungen in eV

Energien: Tabelle (3.8) zeigt die Abweichungen der MRMP2-Energien von den entsprechenden Full-CI Energien an den drei betrachteten Punkten der Potentialflächen des Grundzustandes in Abhängigkeit vom Selektionsschwellwert. Die Werte zeigen nur eine geringe Abhängigkeit vom Selektionsschwellwert und damit von der Gestalt der H_0-Matrix. So liefern diagonale und nicht-diagonale H_0-Matrix bis auf 0.04 eV identische Ergebnisse. Der Fehler gegenüber den Full-CI Energien ist trotz des verhältnismäßig großen Referenzraums von 588 CSFs nicht konstant, d.h. die mit MRMP2 berechneten Potentialkurven sind nicht parallel zur Full-CI Kurve. Die Energiedifferenz, die sich durch simultane Verdopplung aller drei Bindungslängen ergibt wird fast 0.2 eV ($\Delta E(1 \cdot r_e) = 0.30$ bei $r = r_e$ eV gegenüber $\Delta E(2 \cdot r_e) = 0.12$ eV bei $r = 2.0 \cdot r_e$) zu klein berechnet.

3.2 Verwendung verbesserter Modellfunktionen

Eine Verbesserung der Genauigkeit der berechneten Energien E_a^{2nd} in zweiter Ordnung Störungstheorie ist durch eine Erhöhung der Genauigkeit des entsprechenden effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}^{2nd}$ zweiter Ordnung möglich. Letzteres läßt sich durch Vergrößerung des Funktionenraumes, der zur Entwicklung der Modellfunktion herangezogen wird, verwirklichen.[8] Dazu werden CSFs aus dem Entwicklungsraum erster Ordnung bereits zum Aufbau der Modellfunktionen verwendet. Dadurch vergrößert sich der variationell behandelte Teil (hier mit $\mathbb{V}_c = \mathbb{V}_{ref} \cup \mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ bezeichnet) auf Kosten des störungstheoretisch erfassten Teils $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$. Dieses Vorgehen hat eine große Gemeinsamkeit mit selektierenden Multireferenz CI Verfahren, die zur Approximation von vollständigen MRSDCI Rechnungen vorgeschlagen wurden.

[8] Bei strenger Anwendung des störungstheoretischen Formalismus müßte dies durch die Vergrößerung des Referenzraumes erfolgen und würde gleichzeitig in einer Vergrößerung des Entwicklungsraumes erster Ordnung resultieren und dadurch eine übermäßige Vergrößerung des Rechenaufwandes und Speicherbedarfs verursachen.

Große Verbreitung hat die Kopplung zwischen Epstein-Nesbet Störungstheorie und der CI-Methode in den Methoden A_k und B_k von Gershgorn und Shavitt (vgl. [56] und dort zitierte Literatur) sowie im MRDCI-Verfahren von Buenker et al. [57, 58, 59] gefunden. Buenker et al. versuchen durch Extrapolationstechniken die MRSDCI-Energie abzuschätzen [60]. Der Nachteil bei der Kopplung zwischen variationellen und störungstheoretischen Verfahren ist, daß eine eventuell bestehende Größenextensivität (engl. *size-extensivity*) zerstört wird. Im Falle des MRDCI wird diesem Problem durch Anwendung einer modifizierten Davidson-Korrektur [61, 60] Rechnung getragen.

Eine Kopplung zwischen Møller-Plesset Störungstheorie (in der baryzentrischen Verallgemeinerung auf Multireferenz-Wellenfunktionen[62]) und der CI-Methode wurde von Evangelisti et al. [63] vorgeschlagen. Angeli et al. [64] versuchen auf die störungstheoretische Energie zu extrapolieren, die berechnet werden würde, wenn der Referenzraum und selektierter CI-Raum identisch wären. Dadurch wird das Größenextensivität der Energien wieder hergestellt.

Engels hat in umfangreichen Untersuchungen gezeigt, daß eine störungstheoretische Berücksichtigung der nicht variationell behandelten CSFs in einem effektiven Hamiltonoperator die Genauigkeit von berechneten molekularen Eigenschaften gegenüber der MRDCI-Methode substantiell verbessert [65, 66, 67, 68]. In Anlehnung an die MRDCI-Methode benutzt Engels Epstein-Nesbet Störungstheorie.

Michael Hanrath hat eine Kopplung von selektierendem CI und MRMP2 implementiert und die Effizienz des Verfahrens bei der Berechnung von elektronischen Anregungsenergien gezeigt [43].

Im folgenden wird unter Verwendung von MSMRMP2-Störungstheorie ein effektiver Hamiltonoperator gebildet und zur Manipulation der CI-Vektoren verwendet. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß bei der Berechnung von Energien und Übergangsdipolmomente eine schnelle Konvergenz bezüglich des variationell behandelten Raums erreicht werden kann.

3.2.1 Multi-state Multireferenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung für Modellfunktionen aus einem selektierenden Konfigurationswechselwirkungsverfahren

3.2.1.1 Funktionenräume

Anders als bei den bisher vorgestellten Verfahren entstammen die CSFs der Modellfunktionen nicht nur dem Referenzraum $\mathbb{V}_{ref}$, sondern aus dem selektierten CI-Raum $\mathbb{V}_c$. Die Modellfunktionen

$$|\alpha_c\rangle = \sum_s c_s^{\alpha_c} |\Phi_s\rangle$$

sind die Eigenfunktionen des Hamiltonianoperators im Raum $\mathbb{V}_c = \mathbb{V}_{ref} \cup \mathbb{V}_{SD}^{selCI}$. Auf den Modellraum $\mathbb{V}_P \subset \mathbb{V}_c$ kann mit dem Projektor

$$P = \sum_{\alpha=1}^{d} |\alpha_c\rangle\langle\alpha_c|$$

projeziert werden. Die Zerlegung des komplementären Raums $\mathbb{V}_Q$ wird wie folgt vorgenommen.

$$\mathbb{V}_Q = \mathbb{V}_k^{selCI} \cup \mathbb{V}_{SD}^{unsel} \cup \mathbb{V}_{T\ldots}$$

Dabei ist $\mathbb{V}_k^{selCI} = \mathbb{V}_c \backslash \mathbb{V}_P$ der zum Modellraum $\mathbb{V}_P$ komplementäre Raum innerhalb des selektierten Raums $\mathbb{V}_c$. Der Raum $\mathbb{V}_{SD}^{unsel} = \mathbb{V}_{SD} \backslash \mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ enthält alle CSFs des Entwicklungsraums, die nicht dem selektierten Raum $\mathbb{V}_c$ angehören. Zusammengefaßt bestehen die folgenden Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Räumen

$$\begin{aligned} \mathbb{V}_{SD} &= \mathbb{V}_{SD}^{selCI} \cup \mathbb{V}_{SD}^{unsel} \\ \mathbb{V}_c &= \mathbb{V}_{ref} \cup \mathbb{V}_{SD}^{selCI} \\ &= \mathbb{V}_P \cup \mathbb{V}_k^{selCI} \end{aligned}$$

$\mathbb{V}_{T\ldots}$ bleibt gegenüber den früher vorgestellten Ansätzen unverändert und enthält alle CSFs, die drei oder mehr Elektronen in externen MOs aufweisen. Über die Zugehörigkeit einer CSF $|i\rangle \in \mathbb{V}_{SD}$ zum Raum $\mathbb{V}_c$ entscheidet das Selektionskriterium

$$|\delta E_i^\alpha| \geq T_{selCI}$$

mit

$$\delta E_i^\alpha = \frac{\langle\alpha_r|H|i\rangle\langle i|H|\alpha_r\rangle}{E_{\alpha_r}^{(0)} - \langle i|F^{\alpha_r}|i\rangle}$$

Bei $|\alpha_r\rangle$, $E_{a_r}^{(0)}$ und F^{α_r} bezeichnen die Eigenfunktion des Referenzraums, die zugehörige Energie nullter Ordnung bzw. den MR-Fockoperator. Der Projektor auf den komplementären Raum ist durch

$$Q = Q_k^{selCI} + Q_{SD}^{unsel} + Q_{T\ldots}$$

gegeben.

3.2.1.2 verallgemeinerter Fockoperator

Der MR-Fockoperator wird für die Eigenfunktionen des selektierenden CI formuliert

$$\hat{F}^{\alpha_c} = \sum_{pq} F_{pq}^{\alpha_c} E_{pq} \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d)$$

Dazu wird die MR-Fockmatrix für den Zustand $|\alpha_c\rangle$ gebildet.

$$F_{pq}^{\alpha_c} = \frac{1}{2}\sum_{\sigma}\langle\alpha_c|[a_{q\sigma}^{\dagger},[a_{p\sigma},H]]_{+}|\alpha_c\rangle \tag{3.10}$$

$$= h_{pq} + \sum_{ij} D_{ij}^{\alpha_c}[(pq|ij) - \frac{1}{2}(pi|jq)] \quad (\alpha = 1,2,\ldots,d) \tag{3.11}$$

$D_{ij}^{\alpha_c}$ bezeichnet die Matrixelemente der zugehörigen Einteilchendichtematrix.

3.2.1.3 Modelloperator

Für die Zustände $|\alpha_c\rangle$ des Modellraums $\mathbb{V}_P$ werden die Modelloperatoren wie folgt definiert.

$$H_0^{\alpha_c} = E_{\alpha_c}^{(0)}|\alpha_c\rangle\langle\alpha_c| + \sum_{\beta\neq\alpha}|\beta_c\rangle\langle\beta_c|F^{\alpha_c}|\beta_c\rangle\langle\beta_c| + \sum_{k}|k_c\rangle\langle k_c|F^{\alpha_c}|k_c\rangle\langle k_c|$$

$$+ \quad Q_{SD}^{unsel}F^{\alpha_c}Q_{SD}^{unsel} + Q_{T\ldots}F^{\alpha_c}Q_{T\ldots} \quad (\alpha = 1,2,\ldots,d)$$

Es wurde $E_{\alpha_c}^{(0)} = \langle\alpha_c|F^{\alpha_c}|\alpha_c\rangle$ gesetzt.

3.2.1.4 Bestimmung der Energien zweiter Ordnung

$\Omega_P^{(1)}$ wird wieder als Linearkombination zustandspezifischer Wellenoperatoren angesetzt

$$\Omega_P^{(1)} = \sum_{a=1}^{d}\Omega_{a_c}^{(1)}|\alpha_c\rangle\langle\alpha_c|$$

Der Block $Q_k^{selCI}\Omega_{\alpha_c}^{(1)}P$ wird Null da H im Raum $\mathbb{V}_k^{selCI}$ diagonal ist. Dies ist analog den Gegebenheiten im vorigen Kapitel. Im Raum $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$ sind die Matrixelemente der Wellenoperatoren über die Lösung der Gleichungssysteme

$$\sum_{i\in Q_{SD}^{unsel}}\langle j|(E_{\alpha_c}^{(0)} - H_0^{\alpha_c})|i\rangle\langle i|\Omega_{\alpha_c}^{(1)}|\alpha_c\rangle = \langle j|H|\alpha_c\rangle \quad (\alpha = 1,2,\ldots,d) \tag{3.12}$$

zugänglich. Der Block $Q_{T\ldots}\Omega_{\alpha_c}^{(1)}P$ ist im allgemeinen nicht Null, da die Modellfunktionen selbst CSFs mit bis zu zwei Elektronen in externen MOs enthalten können. Um sicherzustellen, daß CSFs aus dem Raum $\mathbb{V}_{T\ldots}$ nicht in erster Ordnung beitragen, muß per Definition festgelegt werden, daß gilt

$$Q_{T\ldots}\Omega_{\alpha_c}^{(1)}P = 0$$

Diese Forderung kann als Freiheit in der Normierung des Wellenoperators aufgefasst werden. Falls der Wellenoperator in höherer Ordnung Störungstheorie von

Interesse sein sollte, so muß auf diese Normierung in angebrachter Weise berücksichtigt werden. Bei störungstheoretischen Erweiterungen variationeller Verfahren wird der Entwicklungsraum für die störungstheoretische Abschätzung per Definition festgelegt. Die Größe des Entwicklungsraums ist durch den Wunsch nach einer effizienten Computerimplementation bestimmt. Für die Diagonalelemente des effektiven Hamiltonoperators ergibt sich mit den obigen Forderungen an $\Omega^{(1)}_{\alpha_c}$ der Ausdruck

$$\begin{aligned}\langle\alpha_c|\mathcal{H}_I^{2nd}|\alpha_c\rangle &= \langle\alpha_c|H(1+\Omega^{(1)}_{\alpha_c})|\alpha_c\rangle \\ &= \langle\alpha_c|H|\alpha_c\rangle + \sum_{i\in Q_{SD}^{unsel}} \langle\alpha_c|H|i\rangle\langle i|\Omega^{(1)}_{\alpha_c}|\alpha_c\rangle\end{aligned}$$

Für die Außerdiagonalelemente folgt entsprechend

$$\begin{aligned}\langle\alpha_c|\mathcal{H}_I^{2nd}|\beta_c\rangle &= \langle\alpha_c|H\Omega^{(1)}_{\beta_c}|\beta_c\rangle \\ &= \sum_{i\in Q_{SD}^{unsel}} \langle\alpha_c|H|i\rangle\langle i|\Omega^{(1)}_{\beta_c}|\beta_c\rangle\end{aligned}$$

Die Energien zweiter Ordnung ergeben sich dann als Eigenwerte des symmetrisierten effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}_C^{2nd} = \frac{1}{2}(\mathcal{H}_I^{2nd} + (\mathcal{H}_I^{2nd})^\dagger)$.

$$\mathcal{H}_C^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle = E_a^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle$$

3.2.2 Multireferenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung für Modellfunktionen aus einem selektierenden Konfigurationswechselwirkungsverfahren

Beim Übergang vom MSMRMP2 zum MRMP2 werden die Außerdiagonalelemente des effektiven Hamiltonian vernachlässigt. Der effektive Hamiltonian ist damit bereits diagonal. Die Diagonalelemente sind die in zweiter Ordnung Störungstheorie korrigierten Energien eines selektierenden CI.[43]

$$\begin{aligned}E_a(MRMP2) &= \langle\alpha_c|\mathcal{H}_I^{2nd}|\alpha_c\rangle \\ &= \langle\alpha_c|H|\alpha_c\rangle + \sum_{i\in Q_{SD}^{unsel}} \langle\alpha_c|H|i\rangle\langle i|\Omega^{(1)}_{a_c}|\alpha_c\rangle\end{aligned}$$

3.2.3 Algorithmus

Der Algorithmus ist in Abb. (3.3) grafisch dargestellt.

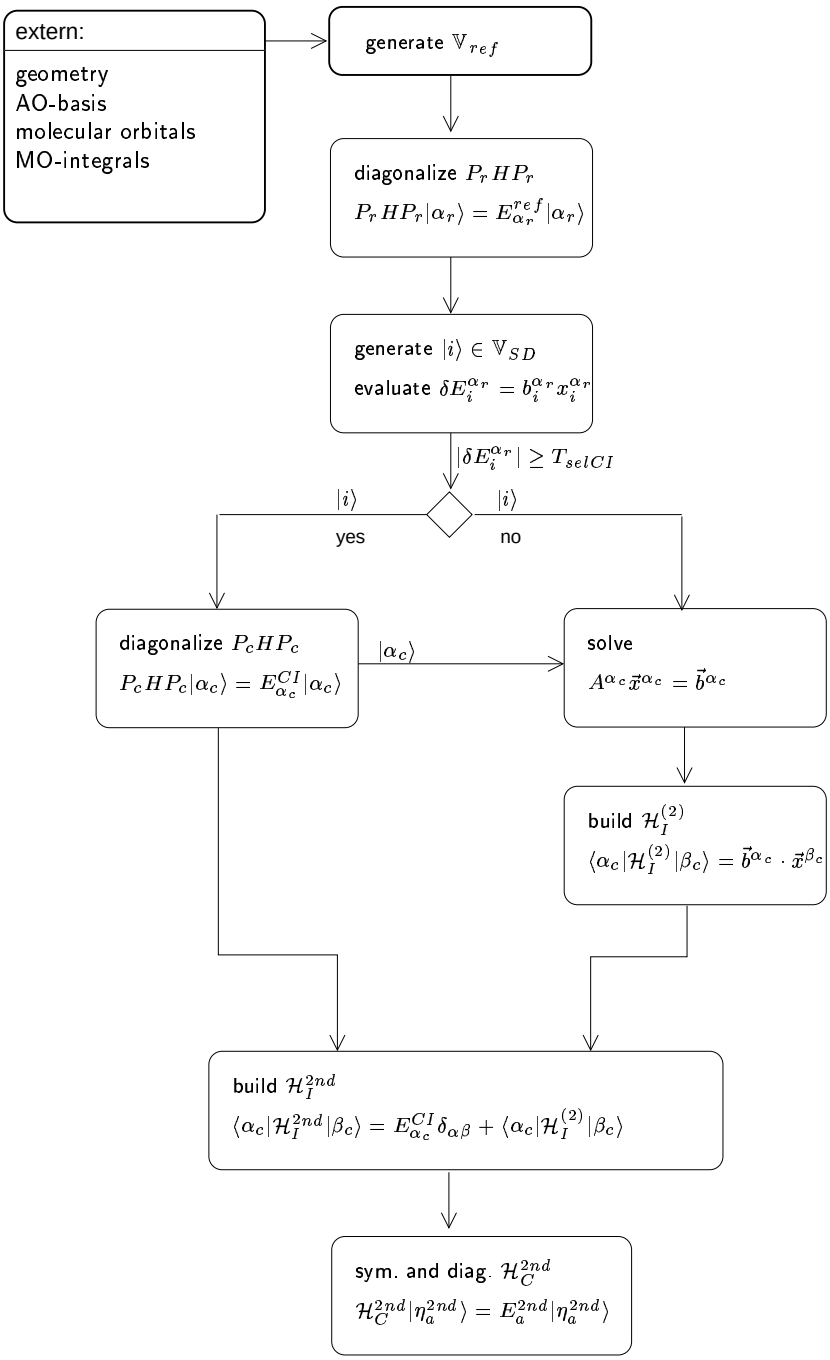

Abbildung 3.3: Algorithmus MSMRMP2 für selektierendes CI. Erklärungen siehe Text

Nach der Erzeugung der MO-Integrale durch ein externes Programm, folgen die Generierung des Referenzraumes $\mathbb{V}_{ref}$ und die Diagonalisierung des auf den Referenzraum projezierten Hamiltonoperators $P_r H P_r$. Aus den Referenzkonfigura-

tionen werden nacheinander alle CSFs $|i\rangle$ des Entwicklungsraums $\mathbb{V}_{SD}$ erzeugt und deren erwartete Wechselwirkungsenergie zweiter Ordnung berechnet.

$$\begin{aligned}\delta E_i^\alpha &= \langle\alpha_r|H|i\rangle\langle i|\Omega_{\alpha_r}^{(1)}|\alpha_r\rangle \\ &= b_i^{\alpha_r}\cdot x_i^{\alpha_r}\end{aligned}$$

Hier wurden die Bezeichnungen $b_i^{\alpha_r} = \langle\alpha_r|H|i\rangle$ und $x_i^{\alpha_r} = \langle i|\Omega_{\alpha_r}^{(1)}|\alpha_r\rangle = \frac{\langle i|H|\beta_r\rangle}{E_{\beta_r}^{(0)}-\langle i|F^{\alpha_r}|i\rangle}$ verwendet. Sollte die Wechselwirkungsenergie δE_i^α größer als der Schwellwert T_{selCI} sein, wird die CSF $|i\rangle$ dem selektierten Raum $\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ zugeordnet. In diesem Raum wird das Eigenwertproblem

$$P_c H P_c|\alpha_c\rangle = E_{\alpha_c}^{CI}|\alpha_c\rangle$$

gelöst. Alle nicht selektierten CSFs des Entwicklungsraums werden nochmals störungstheoretisch behandelt. Dazu wird für jeden Zustand $|\alpha_c\rangle$ ein Gleichungssystem

$$A^{\alpha_c}\vec{x}^{\alpha_c} = \vec{b}^{\alpha_c}$$

gelöst. Alle Vektoren $\vec{x}^{\alpha_c}$ und $\vec{b}^{\alpha_c}$ werden gespeichert und nachdem alle Gleichnungssyteme gelöst sind, zum Aufbau des effektiven Hamiltonoperator verwendet.

$$\begin{aligned}\langle\alpha_c|\mathcal{H}_{sel}^{(2)}|\beta_c\rangle &= \vec{b}^{\alpha_c}\cdot\vec{x}^{\beta_c} \\ &= \sum_{i\in Q_{SD}^{unsel}} b_i^{\alpha_c}x_i^{\beta_c} \\ &= \sum_{i\in Q_{SD}^{unsel}} \frac{\langle\alpha_c|H|i\rangle\langle i|H|\beta_c\rangle}{E_{\beta_c}^{(0)}-\langle i|F^{\beta_c}|i\rangle}\end{aligned}$$

Aus den verschiedenen Größen wird der effektive Hamiltonoperator aufgebaut.

$$\langle\alpha_c|\mathcal{H}_I^{2nd}|\beta_c\rangle = E_{\alpha_c}^{ref}\delta_{\alpha\beta} + \langle\alpha_c|\mathcal{H}_{sel}^{(2)}|\beta_c\rangle$$

Symmetrisierung und anschließende Diagonalisierung von $\mathcal{H}_C^{2nd}$ liefert die zugehörigen Eigenwerte E_a^{2nd} und Eigenfunktionen $|\eta_a^{2nd}\rangle$.

Falls der multi-state Ansatz nicht gewünscht wird, d.h. MRMP2-Rechnungen auf Basis von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI durchgeführt werden sollen, brauchen die Außerdiagonalelemente des effektiven Hamiltonoperators nicht berechnet zu werden. Die Zwischenspeicherung der Vektoren $\vec{x}$ und $\vec{b}$ mehrerer Zustände sowie die Diagonalisierung des effektiven Hamiltonoperators entfallen.

3.2.3.1 Erhöhung des Rechenaufwands gegenüber MRMP2

Der Anstieg des Rechenaufwands, der durch die Vergrößerung des an den Modellfunktionen beteiligten CSF-Raums entsteht, ist in Abbildung (3.4) dargestellt. Der größte Zuwachs an Rechenzeit entsteht durch die gestiegene Anzahl an zu berechnenden Matrixelementen der Hamiltonmatrix. Diese fallen bei der Berechnung der Vektoren $\vec{b}^{\alpha_c}$ an. Die Rechenzeit steigt ungefähr von $dim(\mathbb{V}_{ref}) \cdot dim(\mathbb{V}_{SD})$ auf $dim(\mathbb{V}_c) \cdot dim(\mathbb{V}_{SD})$ an.[9]

$$\begin{aligned} t_{MRMP2selCI} &= \frac{dim(\mathbb{V}_c) \cdot dim(\mathbb{V}_{SD})}{dim(\mathbb{V}_{ref}) \cdot dim(\mathbb{V}_{SD})} \cdot t_{MRMP2} \\ &= \frac{dim(\mathbb{V}_c)}{dim(\mathbb{V}_{ref})} \cdot t_{MRMP2} \end{aligned}$$

Mit zunehmender Größe des selektierten CI-Raums wächst auch der Rechenaufwand, der zur Diagonalisierung der Hamiltonmatrix nötig ist. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß in typischen Anwendungen der Zuwachs an Rechenzeit, der durch die aufwendigere Berechnung der Inhomogenität $\vec{b}^{\alpha_c}$ verursacht wird, größer ist als der entsprechende Rechenzeitzuwachs, der bei der Diagonalisierung der entsprechend vergrößerten Hamiltonmatrix entsteht. Dies gilt, solange die Dimension des selektierten Raums $dim(\mathbb{V}_c)$ nicht größer wird als $\frac{1}{n_{iter}} dim(\mathbb{V}_{SD})$, wobei n_{iter} die Anzahl der im CI benötigten Iterationen ist.

Zum Beweis sei angenommen, daß die Rechenzeit zur Diagonalisierung der CI-Matrix wie folgt skaliert.

$$t_{CI} = n_{iter} \cdot dim(\mathbb{V}_c)^a$$

Für a wurden Werte zwischen 1.5 und 1.6 ermittelt [43]. Die Anzahl der Iterationen n_{iter} ist typischerweise kleiner als 10. Für die Rechenzeit, die zur Berechnung des b-Vektors benötigt wird, sei angenommen, daß diese mit

$$t_{\vec{b}} = dim(\mathbb{V}_{SD}) \cdot dim(\mathbb{V}_c)^{(a-1)}$$

skaliere. Der Rechenaufwand zur Durchführung der CI-Rechnung übersteigt den Aufwand zur Berechnung der Inhomogenität, wenn die Bedingung

$$t_{CI} \geq t_{\vec{b}}$$

[9] Die Rechenzeit steigt weniger schnell als linear an, da sich durch Ausnutzung der intern/extern Trennung mit zunehmender Raumgröße Vereinfachungen ergeben.

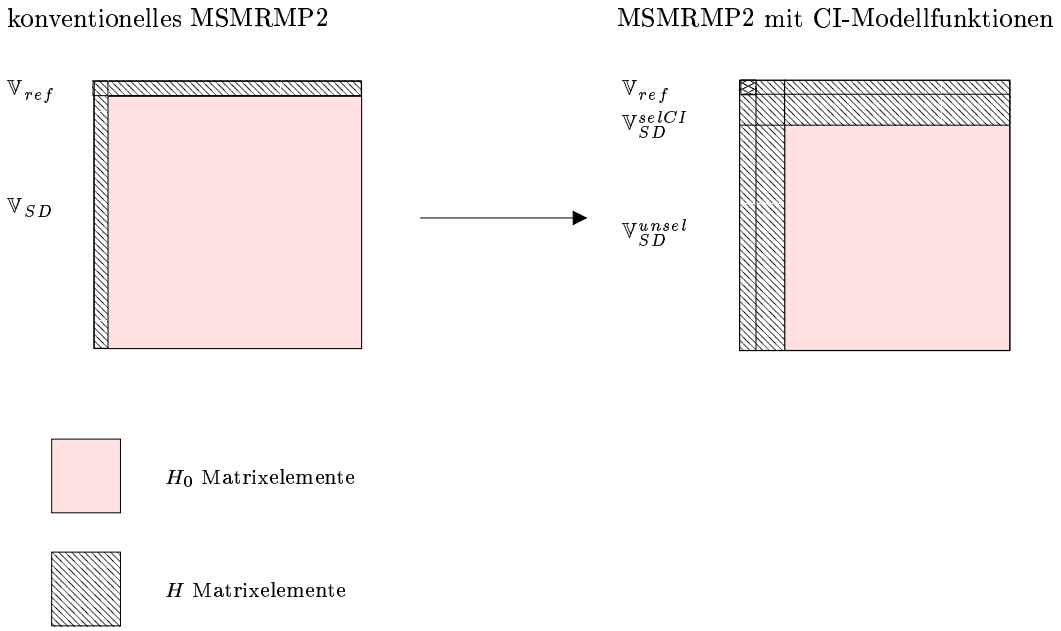

Abbildung 3.4: Erhöhung des Aufwands beim Übergang vom MRMP2 zu einem MRMP2 für ein selektierendes CI. Es sind die auszuwertenden H_0 und H Matrixelemente gezeigt.

erfüllt ist. Einsetzen und Umformen liefert

$$\begin{aligned} n_{iter} \cdot dim(\mathbb{V}_c)^a &\geq dim(\mathbb{V}_{SD}) \cdot dim(\mathbb{V}_c)^{(a-1)} \\ dim(\mathbb{V}_c) &\geq \frac{1}{n_{iter}} \cdot dim(\mathbb{V}_{SD}) \end{aligned}$$

Da in praktischen Anwendung dieses Kriterium fast nie erfüllt sein wird, ist die Berechnung der Vektoren $\vec{b}^{\alpha_c}$ als größte Quelle eines ansteigenden Rechenaufwandes anzusehen. Der Speicheraufwand bleibt nahezu unverändert, da die iterative Lösung der Gleichungssysteme

$$A^{\alpha_c}\vec{x}^{\alpha_c} = \vec{b}^{\alpha_c}$$

die Speicherung von Vektoren der Größe $dim(\mathbb{V}_{SD})$ erfordert. Die zusätzlich zu speichernden Vektoren, die zur iterativen Diagonalisierung der CI-Matrix erforderlich sind, haben hingegen nur eine Größe von $dim(\mathbb{V}_c)$.

3.2.3.2 Aufwandsreduzierung gegenüber MRSDCI

Die vorgestellten Kombinationen aus störungstheoretischer und variationeller Lösung des auf den Raum $\mathbb{V}_{SD}$ der Ein- und Zweifachanregungen eingeschränkten Eigenwertproblems lassen sich auch als Alternativen gegenüber dem MRSDCI-Verfahren diskutieren. In Abbildung (3.5) sind die in den beiden Verfahren zu

berechnenden Matrixelemente gegenübergestellt, wobei zu beachten ist, daß die H_0-Matrix sehr viel dünner besetzt ist als die H-Matrix, da H_0 ein Einteilchenoperator ist, wogegen H ein Zweiteilchenoperator ist.

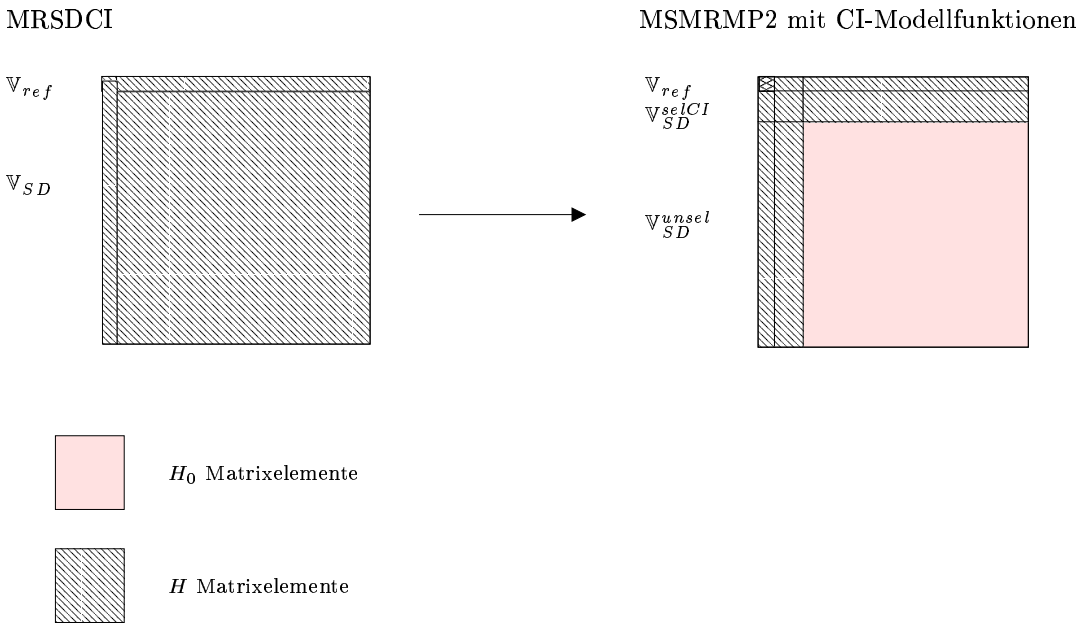

Abbildung 3.5: Aufwandreduzierung beim Übergang von MRSDCI zu einem MRMP2 für ein selektierendes CI. Es sind die auszuwertenden H_0 und H Matrixelemente gezeigt.

Zur Abschätzung des Rechenaufwandes zur Durchführung der vollständigen MRSDCI-Rechnung sei erneut die folgende Abhängigkeit der Rechenzeit von der Raumgröße angenommen, wobei diesmal der vollständige Entwicklungsraum erster Ordnung $\mathbb{V}_{SD}$ betrachtet werden muß.

$$t_{CI} = n_{iter} \cdot dim(\mathbb{V}_{SD})^a$$

Je nach Wahl des Selektionsschwellwertes T_{selCI} ist entweder die selektierende CI-Rechnung, die Berechnung der Inhomogenität $\vec{b}^{\alpha_c}$ oder die Matrix-Vektor Multiplikationen mit der Matrix $A^{\alpha_c} = H_0^{\alpha_c} - E_{\alpha_c}^{(0)}$ der aufwendigste Schritt im störungstheoretischen Verfahren. Für den Fall, daß die Berechnung der Inhomogenität der aufwendigste Schritt ist, skaliert der Rechenaufwand etwa mit

$$t_{MRMP2selCI} = t_{\vec{b}} = dim(\mathbb{V}_{SD}) \cdot dim(\mathbb{V}_c)^{(a-1)}$$

Als Verkürzung der Rechenzeit gegenüber dem MRSDCI-Verfahren ergibt sich damit der Faktor

$$\frac{t_{\vec{b}}}{t_{CI}} = \frac{dim(\mathbb{V}_{SD}) \cdot dim(\mathbb{V}_c)^{(a-1)}}{n_{iter} \cdot dim(\mathbb{V}_{SD})^a}$$

$$= \frac{1}{n_{iter}} \cdot \left(\frac{dim(\mathbb{V}_c)}{dim(\mathbb{V}_{SD})} \right)^{(a-1)}$$

Wie die späteren Beispiele zeigen, können mit selektierten CI-Räumen, die etwa drei Größenordnungen kleiner sind als die vollständigen Räume, bereits sehr zufriedenstellende Ergebnisse (d.h. Abweichung gegenüber MRSDCI $\leq$ 0.1 eV) erreicht werden. Der Speicheraufwand ist bei beiden Verfahren als etwa gleichgroß anzunehmen, da zur iterativen Lösung des Gleichungssystems genau wie bei der Lösung des MRSDCI-Eigenwertproblems die Speicherung mehrerer Vektoren der Dimension $dim(\mathbb{V}_{SD})$ nötig sind.

3.2.3.3 Rechenzeiten

In Tabelle (3.11) sind die Rechenzeiten für die einzelnen Schritte aufgelistet. Dazu gehören die Selektion, die Lösung des CI-Eigenwertproblems, die Berechnung der Inhomogenität und die Matrix-Vektor-Multiplikationen zur Lösung des linearen Gleichungssystems (GLS).

T_{selCI} /a.u.	$\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ / CSFs	Rechenzeit / s				
		sel	CI	$\vec{b}$	GLS	gesamt
∞	0	40	0	0	4200	4240.0
10^{-4}	482	40	1.5	3600	4210	7851.5
10^{-5}	9510	40	8.9	3600	4200	7848.9
10^{-6}	49730	40	124.1	3600	3780	7544.1
10^{-7}	132243	40	687	3600	3360	7687
10^{-8}	391853	40	3336	3600	2990	9966
0	2264418	0	17438	0	0	17438

Tabelle 3.9: Reichenzeiten für die Berechnung von Valenz- und Rydbergzustand in Ethylen, aufgespaltet in die Beiträge von Selektion (sel. / 2.Spalte), Bildung der Modellfunktionen (CI / 3. Spalte), Berechnung der Inhomogenität ($\vec{b}$ / 4.Spalte) und Matrix-Vektor Multiplikationen zur Lösung des GLS (GLS / 5. Spalte)

Der Zeitbedarfs, der zur Berechnung der Inhomogenität benötigt wird, skaliert hier nicht mit der Größe des selektierten CI-Raumes, sondern beträgt unabhängig vom Selektionschwellwert T_{selCI}. Die Ursache liegt an der derzeit verwendeten Routine, die dem CI-Programm entnommen ist. Dazu wird der Vektor des Modellzustandes $|\alpha_c\rangle$ auf den vollständigen Raum $\mathbb{V}_{SD}$ abgebildet und mit der entsprechenden Hamiltonmatrix H multipliziert. Die Hamiltonmatrix wird also für den vollständigen Raum verwendet, d.h. es werden $dim(\mathbb{V}_{SD}) \cdot dim(\mathbb{V}_{SD})$ Matrixelemente berechnet. Nötig wäre hingegen nur die Berechnung von $dim(\mathbb{V}_{SD}^{selCI}) \cdot dim(\mathbb{V}_{SD})$ Matrixelementen. Der Grund für diese Art der Implementation ist der

hohe Optimierungsgrad in den Routinen des CI-Programms, der mit einer naiven Implementation nur schwer zu Erreichen ist. Die naive Implementation zur Berechnung der Imhomogenität, die zwar nur die benötigten Matrixelemente berechnet, aber die Struktur der selektierten Konfigurationsräume nur unzureichend nutzt, skaliert wesentlich schlechter, wie in Tabelle (3.10) gezeigt ist.

T_{selCI} /a.u.	$\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ / CSFs	Zeit / s
∞	0	126
10^{-4}	482	1540
10^{-5}	9510	16600
10^{-6}	49730	66000

Tabelle 3.10: Reichenzeit zur der Inhomogenität $\vec{b}$ bei Verwendung der *naiven* Implementation, die keinen Gebrauch von der intern-extern Trennung macht. Angegeben sind jeweils die Gesamtzeiten, die zur Behandlung von zwei Zuständen nötig sind. Die Rechnungen wurden nur bis zum Selektionsschwellwert von $T_{selCI} = 10^{-6}$ a.u. durchgeführt.

Der *naive* Algorithmus, der keinen Gebrauch von der inter-extern Trennung macht, skaliert zwar besser als linear mit der Größe des selektierten Raumes $\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$, aber bereits bei einem Selektionsschwellwert $T_{selCI} = 10^{-5}$ a.u. wird die Rechenzeit überschritten, die bei Verwendung der CI-Routine unter einmaliger Berechnung der vollständigen Hamiltonmatrix anfällt.

Von Hanrath [43] wurde bereits ein MRMP2-Verfahren für Modellfunktionen, die einem selektierenden Konfigurationswechselwirkungsverfahren entstammen, implementiert. Die entsprechenden Rechenzeiten sind in Tabelle (3.11) angegeben. Zusätzlich zu Selektion (3. Spalte), Berechnung der Inhomogentät $\vec{b}$ (5. Spalte) und der Matrix-Vektor Multiplikationen zur Lösung des linearen Gleichungssystems (6. Spalte) fällt ein weiterer Bedarf an Rechenzeit für die Erstellung einer Wechselwirkungsliste an (4. Spalte). Letztere erlaubt eine Beschleunigung bei der Berechnung von Inhomogenität und der Durchführungen der Matrix-Vektor Multiplikationen.

Beim Vergleich der Rechenzeiten für die Durchführung der CI-Rechnung mit den Zeiten, die für die Berechnung der Inhomogenität benötigt werden, zeigt sich, daß erstere erwartungsgemäß schneller mit der Größe des selektierten Raumes anwachsen. Desweiteren ist festzustellen, daß auch beim größten aufgeführten, selektierten Raum (bei $T_{selCI} = 10^{-8}$ a.u.), der etwa 20 Prozent des gesamten Raumes ausmacht (391853 von 2264418), die Durchführung der CI-Rechnung nicht den zeit-intensivsten Schritt darstellt. In der CI-Rechnung werden 5 Iterationen benötigt, um die Eigenwerte und Eigenvektoren zu ermitteln. Nach den weiter oben angestellten Überlegungen sollte die CI-Rechnung ab einer Dimension des selektierten Raumes von $dim(\mathbb{V}_c) \geq \frac{1}{8} \cdot 2264418 = 283052$ CSFs

T_{selCI} /a.u.	$\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ / CSFs	Zeit / s					
		sel	CI	sonst	$\vec{b}$	GLS	gesamt
∞	0	40	0	756	0	352.2	1148.2
10^{-4}	482	40	1.5	732	44	350.3	1167.8
10^{-5}	9510	40	8.9	780	352	352.7	1533.6
10^{-6}	49730	40	124.1	782	1215	317.4	2478.5
10^{-7}	132243	40	687	751	3060	283.1	4821.1
10^{-8}	391853	40	3336	734	6580	245.9	10935.9
0	2264418	0	17438	0	0	0	17438

Tabelle 3.11: Reichenzeiten für die Berechnung von Valenz- und Rydbergzustand in Ethylen, aufgespaltet in die Beiträge von Selektion (sel. / 2.Spalte), Bildung der Modellfunktionen (CI / 3. Spalte), Berechnung der Inhomogenität ($\vec{b}$ / 4.Spalte) und Matrix-Vektor Multiplikationen zur Lösung des GLS (GLS / 5. Spalte)

zum zeit-intensivsten Schritt werden. In der derzeitigen Implementation wird die Inhomogenität für jeden Zustand getrennt berechnet. In der CI-Rechnung können mehrere Zustände simultan behandelt werden, ohne die Rechenzeit maßgeblich zu beeinträchtigen. Daher ist in obiger Abschätzung ein zusätzlicher Faktor 2 für die beiden behandelten Zustände zu berücksichtigen, so daß bei $dim(\mathbb{V}_c) \geq 2 \cdot 283052 = 566104$ CSFs die selektierende CI-Rechnung zum zeit-intensivsten Schritt wird.

Beim Vergleich der in den Tabellen (3.11) und (3.11) gezeigten Rechenzeiten, schneidet der Algorithmus von Hanrath deutlich besser ab. Die langsameren Routinen, die zu den in Tabelle (3.11) gezeigten Rechenzeiten führen, verfügen dagegen über eine größere Flexibilität bei der Berechnung des störungstheoretisch behandelten Raumes. Insbesondere ist damit die Behandlung von selektierten Konfigurationsräumen sowohl zur Bestimmung der Modellfunktionen als auch zur Lösung des linearen Gleichungssystems möglich. Dies ist für die Algorithmen, die im nächsten Kapitel vorgestellt werden, von Bedeutung.

3.2.4 Ergebnisse

Im folgenden werden die neu vorgestellten Methoden an den Beispielen des vorigen Abschnittes getestet. Von Interesse ist dabei der Einfluß des Selektionsschwellwertes und damit die Größe des variationell behandelten Raumes auf Energien und Übergangsdipolmomente. Desweiteren werden die Unterschiede, die sich durch Verwendung des *multi-state* Ansatzes ergeben, diskutiert werden.

3.2.4.1 Valenz-Rydberg Mischung in Ethylen (C_2H_4)

Die Details zu den durchgeführten Rechnungen sind bereits in Abschnitt (3.1.4.1) aufgeführt. Während im vorangegangen Abschnitt die MSMRMP2-Energien in guter Übereinstimmung mit den MRSDCI-Werten liegen (vgl. Tabelle (3.2)), weisen die MRMP2-Energien große Abweichungen auf. Auch die mit MRMP2 bzw. MSMRMP2 berechneten Übergangsdipolmomente zeigen größere Differenzen gegenüber den MRSDCI-Werten (vgl. Tabelle (3.3)). Hier soll der Einfluß einer verbesserten Wellenfunktion nullter Ordnung auf die Ergebnisse überprüft werden.

Energien: Die Energien sind in Abhängigkeit von der Größe des selektierten Raums in Tabelle (3.12) wiedergegeben.

Ohne Selektion ($T_{selCI} = \infty$) betragen die Abweichungen des MRMP2 gegenüber dem MRSDCI noch +0.21 eV und −0.52 eV für den Valenz- bzw. den Rydbergzustand. Die entsprechenden Abweichungen der MSMRMP2-Werte betragen −0.25 eV und −0.03 eV. Bereits mit mehreren hundert variationell behandelten CSFs ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u.) lassen sich Genauigkeit von ±0.1 eV gegenüber den entsprechenden MRSDCI-Energien erzielen. Für Anregungsenergien als auch für die absoluten Energien ist eine rasche Konvergenz zu beobachten. Die anfänglichen Unterschiede zwischen MRMP2 und MSMRMP2 verschwinden bereits beim ersten Schwellwert ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u.).

Die experimentellen Werte (aus [37]) von 8.0 eV und 9.33 eV werden überraschenderweise am besten vom MSMRMP2 bei $T_{selCI} = \infty$ reproduziert. Die entsprechenden MRSDCI-Werte sind mit 8.13 eV bzw. 9.41 eV ebenfalls in guter Übereinstimmung. Durch Davidson-Extrapolation lassen sich 8.08 eV bzw. 9.41 eV berechnen. Die Übereinstimmung des MRSDCI mit den experimentellen Werten ließe sich noch durch Verwendung besser geeigneter Molekülorbitale und größerer AO-Basissätze verbessern. Ziel dieser Gegenüberstellung ist hingegen der Nachweis darüber, daß durch Vergrößerung des variationell erfassten CSF-Raum $\mathbb{V}_c = \mathbb{V}_{ref} \cup \mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ eine Verbesserung der Übereinstimmung zwischen MRMP2/MSMRMP2 und MRSDCI zu erzielen ist. Dies konnte für beide Methoden gezeigt werden.

Übergangsdipolmomente: In Tabelle (3.13) sind die Beträge der Übergangsdipolmomente $|\mu_{if}|$ in Abhängigkeit von der Größe der variationell behandelten Räume wiedergegeben. Ohne Selektion ($T_{selCI} = \infty$) liefert MRMP2 $|\mu_{if}| = 1.033$ a.u. und $|\mu_{if}| = 0.819$ a.u. für die Übergangsdipolmomente vom Grundzustand in den Valenz- bzw. den Rydbergzustand. Gegenüber den entsprechenden MRSDCI-Werten sind dies Abweichungen von −0.247 a.u. und 0.359 a.u.. Bereits beim ersten Selektionsschwellwert von $T_{selPT} = 10^{-4}$ a.u. wird durch Vergrößerung des variationell behandelten Raumes um mehrere hundert CSFs die Differenz zwischen MRMP2 und MRSDCI-Werten auf weniger als die Hälfte des ursprüng-

T_{selCI} a.u.	$\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ CSFs	MRMP2 für sel.CI Energie / a.u.	MRMP2 für sel.CI ΔE / eV	MSMRMP2 für sel.CI Energie / a.u.	MSMRMP2 für sel.CI ΔE / eV
		X^1A_g			
∞	0	-78.40247	0.00	-78.40286	0.00
10^{-4}	779	-78.40267	0.00	-78.40271	0.00
10^{-5}	10822	-78.40475	0.00	-78.40475	0.00
10^{-6}	44905	-78.40566	0.00	-78.40566	0.00
10^{-7}	102972	-78.40634	0.00	-78.40634	0.00
10^{-8}	285522	-78.40660	0.00	-78.40660	0.00
0	2230586	-78.40674	0.00	-78.40674	0.00
		$1^1B_{1u}(V)$			
∞	0	-78.09595	8.34	-78.11343	7.88
10^{-4}	482	-78.10342	8.14	-78.10399	8.13
10^{-5}	9510	-78.10614	8.13	-78.10639	8.12
10^{-6}	49730	-78.10623	8.15	-78.10628	8.15
10^{-7}	132243	-78.10714	8.14	-78.10714	8.14
10^{-8}	391853	-78.10778	8.13	-78.10779	8.13
0	2264418	-78.10786	8.13	-78.10786	8.13
		$2^1B_{1u}(3d\pi)$			
∞	0	-78.07569	8.89	-78.05822	9.38
10^{-4}	482	-78.05559	9.44	-78.05503	9.46
10^{-5}	9510	-78.05883	9.41	-78.05858	9.42
10^{-6}	49730	-78.05893	9.43	-78.05887	9.44
10^{-7}	132243	-78.05983	9.43	-78.05983	9.43
10^{-8}	391853	-78.06080	9.41	-78.06080	9.41
0	2264418	-78.06099	9.41	-78.06099	9.41

Tabelle 3.12: Ethylen: Valenz-Rydberg Mischung, Einfluß auf die absoluten und relativen Energien

lichen Wertes reduziert. Bei Vergrößerung des variationell behandelten Raumes ergeben sich weitere Reduzierungen der Differenzen zwischen MRMP2 und MRSDCI-Werten. Es ist jedoch anzumerken, daß diese nicht systematisch sind und erst bei Selektionsschwellwerten von $T_{selPT} = 10^{-7}$ a.u. auf 0.1 a.u. reduziert werden. Die MSMRMP2-Werte liegen bei $T_{selCI} = \infty$ a.u. mit 1.261 a.u. bzw. 0.208 a.u. in deutlich besserer Übereinstimmung mit den MRSDCI-Werten als die entsprechenden MRMP2-Werte. Mit größer werdendem variationell behandelten Raum zeigen die MSMRMP2 ebenso wie die MRMP2-Werte eine Annäherung an die MRSDCI-Werte.

T_{selCI}	$\lvert\mu_{if}\rvert$ / a.u.	
E_h	MRMP2 für sel.CI	MSMRMP2 für sel.CI
	$1^1B_{1u}(V)$	
∞	1.033	1.261
10^{-4}	1.306	1.342
10^{-5}	1.388	1.426
10^{-6}	1.380	1.398
10^{-7}	1.322	1.325
10^{-8}	1.292	1.287
0	1.280	1.280
	$2^1B_{1u}(3d\pi)$	
∞	0.819	0.208
10^{-4}	0.598	0.487
10^{-5}	0.681	0.590
10^{-6}	0.617	0.575
10^{-7}	0.506	0.501
10^{-8}	0.450	0.463
0	0.460	0.460

Tabelle 3.13: Ethylen: Valenz-Rydberg Mischung, Einfluß auf die Übergangsdipolmomenten

Koeffizienten der Wellenfunktion: Beim MRMP2 bleiben die Koeffizienten gegenüber der vorangegangenen variationellen Rechnung unverändert. Beim *multi-state* Ansatz werden die Koeffizienten der einzelnen CSFs in den Wellenfunktionen der beteiligten Zustände relaxiert. Die Wellenfunktion des Valenzzustandes ist im wesentlichen gegeben durch

$$|1^1B_{1u}(V)\rangle = c_1^{\pi\to\pi^*}|\pi\to\pi^*\rangle + c_1^{\pi\to 3d}|\pi\to 3d\rangle + \ldots$$

wobei $|\pi\to\pi^*\rangle$ und $|\pi\to 3d\rangle$ die CSFs bezeichnet, die durch Anregung eines Elektrons aus besetzten π Orbital des Hartree-Fock Grundzustandes in das virtuelle π^* bzw. das $3d$ Rydbergorbital erfolgt. $c_1^{\pi\to\pi^*}$ und $c_1^{\pi\to 3d}$ sind die zugehörigen Koeffizenten. Analog ist die Wellenfunktion des Rydbergzustandes gegeben durch

$$|2^1B_{1u}(3d\pi)\rangle = c_2^{\pi\to\pi^*}|\pi\to\pi^*\rangle + c_2^{\pi\to 3d}|\pi\to 3d\rangle + \ldots$$

wobei die Bezeichnung entsprechend gewählt sind. In Tabelle (3.14) sind die beiden größten Koeffizienten der Wellenfunktionen der beiden Zustände in Abhängigkeit vom Selektionsschwellwert angegeben. Im Vergleich zu den Koeffizienten in den MRSDCI Wellenfunktionen (d.h. bei $T_{selCI} = 0$) weisen die Koeffizienten in den Eigenfunktionen des Referenzraumes (d.h. bei $T_{selCI} = \infty$) die falschen

T_{selCI} /a.u.	MRMP2 für sel.CI		MSMRMP2 für sel.CI	
		$1^1B_{1u}(V)$		
	$c_1^{\pi\to\pi^*}$	$c_1^{\pi\to 3d}$	$c_1^{\pi\to\pi^*}$	$c_1^{\pi\to 3d}$
∞	0.3906	0.8930	0.8206	0.5175
10^{-4}	0.6600	0.6943	0.7299	0.6186
10^{-5}	0.6626	0.6742	0.7096	0.6239
10^{-6}	0.6814	0.6480	0.7020	0.6253
10^{-7}	0.7002	0.6194	0.7022	0.6171
10^{-8}	0.7055	0.6032	0.6990	0.6109
0	0.6967	0.6090	0.6967	0.6090
		$2^1B_{1u}(3d\pi)$		
	$c_2^{\pi\to\pi^*}$	$c_2^{\pi\to 3d}$	$c_2^{\pi\to\pi^*}$	$c_2^{\pi\to 3d}$
∞	0.8847	-0.3923	0.5116	-0.8268
10^{-4}	0.6861	-0.6667	0.6112	-0.7375
10^{-5}	0.6696	-0.6666	0.6196	-0.7139
10^{-6}	0.6441	-0.6851	0.6215	-0.7058
10^{-7}	0.6136	-0.7065	0.6113	-0.7084
10^{-8}	0.5937	-0.7138	0.6013	-0.7072
0	0.5978	-0.7043	0.5978	-0.7043

Tabelle 3.14: Ethylen: Valenz-Rydberg Mischung, Die beiden größten Koeffizienten in den Wellenfunktionen des Valenz- und des Rydbergzustandes

Größenverhältnisse auf. So sind beispielsweise $c_1^{\pi\to\pi^*} = 0.39$ und $c_1^{\pi\to 3d} = 0.89$ in den Eigenfunktionen des Referenzraumes gegenüber 0.70 und 0.61 in den MRSDCI-Wellenfunktionen. Die weiter oben erfolgte Berechnung von Übergangdipolmomenten benutzte diese Wellenfunktionen für die MRMP2-Werte. Durch den *multi-state* Ansatz werden die Koeffizienten in den beteiligten Wellenfunktionen relaxiert. Bei $T = \infty$ erfolgt die Korrektur der Koeffizienten auf die Werte von +0.82 und +0.52.

Mit zunehmender Größe des variationell behandelten Raumes werden die Koeffizienten in den MRSDCI-Wellenfunktionen immer besser reproduziert. Die Koeffizienten der MSMRMP2-Wellenfunktionen weisen dabei die schnellere Konvergenz auf.

3.2.4.2 $1^3\Pi_u$ und $2^3\Pi_u$ Zustände in B_2H_2

Im folgenden wird, wie bereits beim Ethylen, der Versuch unternommen, durch eine systematische Verbesserung der Wellenfunktionen nullter Ordnung die Genauigkeit der berechneten Energien und Übergangsdipolmomente zu verbessern. Die Details zur Durchführung der Rechnungen sind den Ausfürungen im Ab-

schnitt (3.1.4.2) zu entnehmen.

T_{selPT}	$\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$	MRMP2 für sel.CI		MSMRMP2 für sel.CI	
a.u.	CSFs	Energie / a.u.	ΔE / eV	Energie / a.u.	ΔE / eV
		$X^3\Sigma_g^-$			
∞	0	-50.60064	0	-50.60064	0
10^{-4}	337	-50.60616	0	-50.60616	0
10^{-5}	6152	-50.61254	0	-50.61254	0
10^{-6}	27524	-50.61397	0	-50.61397	0
10^{-7}	59787	-50.61471	0	-50.61471	0
10^{-8}	121137	-50.61506	0	-50.61506	0
0	550188	-50.61520	0	-50.61520	0
		$1^3\Pi_u(\sigma_g \rightarrow \pi_u)$			
∞	0	-50.41892	4.94	-50.41912	4.94
10^{-4}	419	-50.42049	5.05	-50.42049	5.05
10^{-5}	6121	-50.42439	5.12	-50.42439	5.12
10^{-6}	25250	-50.42586	5.12	-50.42587	5.12
10^{-7}	60062	-50.42685	5.11	-50.42685	5.11
10^{-8}	155154	-50.42737	5.11	-50.42737	5.11
0	550188	-50.42751	5.11	-50.42751	5.11
		$2^3\Pi_u(\pi_u \rightarrow 3s\sigma_g)$			
∞	0	-50.38334	5.91	-50.38314	5.92
10^{-4}	419	-50.38978	5.89	-50.38978	5.89
10^{-5}	6121	-50.39742	5.85	-50.39742	5.85
10^{-6}	25250	-50.39902	5.85	-50.39901	5.85
10^{-7}	60062	-50.39934	5.86	-50.39934	5.86
10^{-8}	155154	-50.39952	5.87	-50.39952	5.87
0	550188	-50.39960	5.87	-50.39960	5.87

Tabelle 3.15: B_2H_2: tiefste angeregte $^3\Pi_u$-Zustände

Energien: In Tabelle (3.17) sind die Energien in Abhängigkeit der Größe des selektierten Raums angegeben. Auffallend ist die schnelle Konvergenz der beiden störungstheoretischen Ansätze. Bereits bei Selektion und variationeller Behandlung von wenigen hundert der insgesamt über 500.000 CSFs konnte die Abweichung gegenüber den MRSDCI auf weniger als 0.1 eV reduziert werden.

Übergangsdipolmomente: In Tabelle (3.17) sind die Beträge $|\mu_{if}|$ der Übergangsdipolmomente in Abhängigkeit von der Größe des selektierten Raums an-

T_{selCI}	$\lvert\mu_{if}\rvert$ / a.u.	
E_h	MRMP2 für sel.CI	MSMRMP2 für sel.CI
	$1^3\Pi_u(\sigma_g \rightarrow \pi_u)$	
∞	0.360	0.294
10^{-4}	0.144	0.141
10^{-5}	0.152	0.147
10^{-6}	0.164	0.176
10^{-7}	0.150	0.156
10^{-8}	0.139	0.140
0	0.134	0.134
	$2^3\Pi_u(\pi_u \rightarrow 3s\sigma_g)$	
∞	0.868	0.893
10^{-4}	0.805	0.806
10^{-5}	0.790	0.791
10^{-6}	0.804	0.803
10^{-7}	0.798	0.797
10^{-8}	0.788	0.788
0	0.786	0.786

Tabelle 3.16: B_2H_2: tiefste angeregte $^3\Pi_u$-Zustände, Einfluß von $dim(\mathbb{V}_{SD}^{sel})$ auf die Übergangsdipolmomenten

gegeben. Bereits beim ersten Selektionsschwellwert ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u.) werden die MRSDCI-Werte von MRMP2 sowie von MSMRMP2 mit Abweichungen von weniger als 10 % reproduziert. Für den $1^3\Pi_u$ Zustand kann die große Diskrepanz der MRMP2 bzw. MSMRMP2-Werten von 0.360 a.u. bzw. 0.294 a.u. gegenüber den im MRSDCI berechnetem Wert von 0.134 a.u. erheblich reduziert.

3.2.4.3 1^1A_2 und 2^1A_2 Zustände in Formaldehyd (H_2CO)

Bei den mit selektierendem MRMP2 bzw. sel. MSMRMP2 gewonnen Ergebnissen war insbesondere die über 0.2 eV zu tief berechnete Anregungsenergie für den Valenzzustand aufgefallen.

Die Details zu den durchgeführten Rechnungen wurden bereits in Abschnitt (3.1.4.3) besprochen.

Energien: Tabelle (3.17) zeigt die Abhängigkeit der berechneten Energien von der Größe der selektierten Räume. Sowohl die MRMP2 als auch die MSMRMP2-Werte konvergieren sehr schnell gegen die entsprechenden MRSDCI-Werte. Bereits beim ersten Selektionsschwellwert ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u.) sind die Unterschiede zwischen MRMP2 bzw. MSMRMP2 und MRSDCI-Energien kleiner als 0.1 eV,

T_{selCI} a.u.	$\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ CSFs	MRMP2 für sel.CI Energie / a.u.	ΔE / eV	MSMRMP2 für sel.CI Energie / a.u.	ΔE / eV
		X^1A_1			
∞	0	-114.08340	0	-114.08430	0
10^{-4}	1788	-114.08295	0	-114.08305	0
10^{-5}	13365	-114.08523	0	-114.08531	0
10^{-6}	43583	-114.08595	0	-114.08597	0
10^{-7}	113295	-114.08622	0	-114.08622	0
10^{-8}	254541	-114.08629	0	-114.08629	0
0	464466	-114.08631	0	-114.08631	0
		$1^1A_2(n \rightarrow \pi^*)$			
∞	0	-113.94210	3.84	-113.94327	3.84
10^{-4}	1703	-113.93120	4.13	-113.93145	4.13
10^{-5}	14639	-113.93218	4.16	-113.93238	4.16
10^{-6}	49191	-113.93280	4.17	-113.93284	4.17
10^{-7}	121132	-113.93314	4.17	-113.93315	4.17
10^{-8}	256964	-113.93320	4.17	-113.93320	4.17
0	481225	-113.93321	4.17	-113.93321	4.17
		$2^1A_2(n \rightarrow 3p_x)$			
∞	0	-113.78280	8.18	-113.78283	8.20
10^{-4}	1703	-113.77628	8.34	-113.77663	8.34
10^{-5}	14639	-113.77824	8.35	-113.77837	8.35
10^{-6}	49191	-113.77910	8.35	-113.77912	8.35
10^{-7}	121132	-113.77978	8.34	-113.77978	8.34
10^{-8}	256964	-113.77998	8.34	-113.77998	8.34
0	481225	-113.78002	8.33	-113.78002	8.33

Tabelle 3.17: H_2CO experimentelle Werte (aus [50]): 1^1A_2: 4.07 eV und 2^1A_2: 8.37 eV

wobei nur etwa 1700 der insgesamt etwa 500.000 CSFs des Entwicklungsraums $\mathbb{V}_{SD}$ variationell behandelt wurden. Verglichen mit den experimentellen Werten von 4.07 eV für den Valenzzustand und 8.37 eV für den Rydbergzustand liegen fast alle Werte weniger als 0.1 eV entfernt. Größere Abweichungen existieren lediglich für den Selektionsschwellwert $T_{selCI} = 0$. Zudem wird ersichtlich, daß die Wellenfunktionen nullter Ordnung vorzugsweise mindestens die hier verwendeten etwa 30 Referenzkonfigurationen zuzüglich der etwa 1700 bei $T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u. selektierten CSFs enthalten sollte. Falls die 1700 ihrerseits zusätzlich im Referenzraum vorhanden wären, so stiege auch die Größe der Entwicklungraums auf eine für ein so kleines Molekül wie Formaldehyd unangemessene Größe an.

3.2.4.4 Singulett-Triplett Aufspaltung in CH_2

Wie in Abschnitt (3.1.4.4) gezeigt wird, wird mit MRMP2 für die energetische Aufspaltung des tiefsten Singulett-Zustandes (1^1A_1) und des Triplett-Grundzustandes (X^3B_1) in CH_2 ein Wert von 0.59 eV berechnet. Bei gleichen Geometrien beträgt der Full-CI Wert für die gleiche AO-Basis 0.52 eV [54]. Im folgenden wird versucht, durch Vergrößerung des variationell behandelt Raumes die Übereinstimmung gegenüber der auf Full-CI Niveau berechneten Energieaufspaltung zu verbessern.

Genauere Informationen zu den Geometrien, den AO-Basissätzen und den verwendeten MOs, die den durchgeführten Rechnungen zugrundeliegen, sind in Abschnitt (3.1.4.4) zusammengestellt.

Die beiden betrachteten Zustände liegen in unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen und weisen unterschiedliche Multiplizäten auf. Sie besitzen daher keine Wechselwirkung über den effektiven Hamiltonoperator. Die Wechselwirkung zu den nächstgelegenen Zuständen gleicher Symmetrie und Multiplizität ist relativ gering, so daß im folgenden, wie bereits in Abschnitt (3.1.4.4) geschehen, die beiden Zustände jeweils alleine betrachtet werden. Die entsprechenden Modellräume sind dann eindimensional und MRMP2 identisch mit MSMRMP2.

T_{selCI}	X^3B_1		1^1A_1		Δ
a.u.	$\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$/CSFs	Energie/a.u.	$\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$/CSFs	Energie/a.u.	eV
∞	0	-39.03812	0	-39.01629	0.59
10^{-4}	390	-39.04229	325	-39.02340	0.51
10^{-5}	1743	-39.04442	1150	-39.02506	0.53
10^{-6}	4095	-39.04475	2864	-39.02533	0.53
10^{-7}	9045	-39.04491	6706	-39.02556	0.53
10^{-8}	17225	-39.04497	12344	-39.02563	0.53
0	37566	-39.04499	24178	-39.02565	0.53

Tabelle 3.18: CH_2: Singulett-Triplett Splitting. Full-CI: 0.52 eV

Energien: In Tabelle (3.18) ist die Größe der Singulett-Triplett Aufspaltung für verschiedenen Selektionsschwellwerte aufgelistet. Bei variationeller Behandlung von etwa 300 selektierten CSFs des Entwicklunsraums (zuzüglich der jeweils etwa 300 CSFs der Referenzräume) ist eine Übereinstimmung mit den Full-CI Werten von Bauschlicher und Taylor [54] bis auf 0.01 eV erreicht. Auch MRSDCI ($T_{selCI} = 0$) liefert keine weitere Verbesserung.

3.2.4.5 Das CH_3 Radikal

In Abschnitt (3.1.4.5) wurde gezeigt, daß die Potentialkurven von MRMP2 nicht parallel zur Full-CI Kurve verlaufen. Die Energiedifferenz zwischen den Punkten bei $r_{CH} = 1 \cdot r_e$ und $r_{CH} = 2 \cdot r_e$ wird im Vergleich zu Full-CI 0.2 eV zu klein berechnet. Hier soll gezeigt werden, daß durch variationelle Behandlung der wichtigsten CSFs eine Verbesserung der Qualität der Potentialkurven möglich ist. Geometrien, AO-Basis, MO-Basis und Referenzräume sind in Abschnitt (3.1.4.5) ausführlich beschrieben.

T_{selPT} in a.u.	$(E^{MRMP2} - E^{Full-CI})$ in eV		
	r_e	$1.5 \cdot r_e$	$2.0 \cdot r_e$
∞	0.30	0.18	0.12
10^{-4}	0.21	0.13	0.10
10^{-5}	0.08	0.09	0.06
10^{-6}	0.06	0.05	0.03
10^{-7}	0.05	0.03	0.02
10^{-8}	0.05	0.02	0.02
0	0.04	0.02	0.01
Full-CI (in a.u.)	-39.7212	-39.4829	-39.3031

Tabelle 3.19: CH_3: Full-CI Energien in a.u. (aus [55]) und Abweichungen in eV

Energien: In Tabelle (3.19) sind die Full-CI Energien von Bauschlicher und Taylor [55] sowie die Abweichung von diesen in eV die drei CH-Bindungslängen $r_{CH} = 1 \cdot r_e$,$r_{CH} = 1.5 \cdot r_e$ und $r_{CH} = 2 \cdot r_e$ angegeben. Während bei $T_{selCI} = \infty$ die Energiedifferenz zwischen $r_{CH} = 1 \cdot r_e$ und $r_{CH} = 2 \cdot r_e$ noch um 0.18 eV (0.30 eV − 0.12 eV) zu klein berechnet wird, läßt sich der Fehler bereits beim ersten Selektionsschwellwert ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u.) 0.11 eV (0.21 eV − 0.10 eV) reduzieren. Bei $T_{selCI} = 10^{-5}$ a.u. beträgt der Fehler in der Energiedifferenz nur noch 0.02 eV (0.08 eV − 0.06 eV). Mit zunehmender Größe des variationell behandelten Raumes ändert sich die Situation nur noch geringfügig.

3.3 Kombinierte Verfahren

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, daß durch die Vergrößerung des variationell behandelten Raums systematische Verbesserungen erzielbar sind. Der größte Nachteil der Methode liegt im Anstieg des Aufwands, der zur störungstheoretischen Abschätzung des nichtselektierten Entwicklungsraums nötig ist. Die Berechnung der Inhomogenität $\vec{b}^\alpha$ im Gleichungssystem

$$A^\alpha \vec{x}^\alpha = \vec{b}^\alpha$$

wird zum rechen-intensivsten Schritt. Dies liegt an der Dimension von $\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ bzw. der damit verbundenen langen Entwicklung der Wellenfunktionen nullter Ordnung. Die einzelnen Einträge

$$\begin{aligned} b_i^\alpha &= \langle i|H|\alpha\rangle \\ &= \langle i|H|\sum_s c_s^\alpha \Phi_s\rangle \end{aligned}$$

erfordern eine Summierung über alle CSFs des selektierten Raums $\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$. Eine Reduzierung des Rechenaufwands kann durch eine kürzere Expansion der Wellenfunktion nullter Ordnung erreicht werden. Hierbei bieten sich insbesondere die Eigenfunktionen des Referenzraums als Modellfunktionen mit kurzer CI-Entwicklung an.

Als Speicher und I/O-intensivster Schritt ist die iterative Lösung des Gleichungssystems zu nennen. Wie bereits an anderer Stelle diskutiert kann der I/O-Aufwand durch die Wahl eines diagonalen Modelloperators stark reduziert werden.

Es bietet sich an, die Ansätze aus den beiden vorangegangenen Abschnitten zu kombinieren.

Zunächst wird die Theorie aus dem vorigen Abschnitt bei ausschließlicher Verwendung der Eigenvektoren des selektierenden CI als Modellfunktionen um die Möglichkeit erweitert, einen diagonalen H_0-Operator zu verwenden und damit die I/O Kosten zur iterativen Lösung des Gleichungssystems zu reduzieren.

Die Verwendung von Eigenfunktionen des Referenzraums als kompaktere Modellfunktionen wird als zusätzliche Näherung eingeführt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Vektoren sowohl in der Größe iherer Entwicklung als auch in ihrer Richtung geändert werden können. Dieser Umstand wird durch eine Transformation des zugehörigen Teils des effektiven Hamiltonoperators berücksichtigt. Die gleichen Probleme sind auch in anderen kombinierten Methoden, wie etwa der MRDCI-Methode bekannt. Beim MRDCI müssen Störsummen, die auf Basis von Eigenfunktionen des Referenzraums gebildet wurden, den Eigenvektoren der auf den selektierten CI-Raum projezierten Hamiltonmatrix zugeordnet werden. Dies gelingt nur dann problemlos, wenn die CI-Vektoren parallel zu den Referenzraum-Vektoren liegen. Bonacic-Koutecky et al.[69] renormierende Projektion der Referenzraum-Vektoren auf die CI-Vektoren vor, und verbinden dies mit einer gewichteten Extrapolation.

Nach einer Vorstellung des Algorithmus werden einige Ergebnisse diskutiert. Es stellt sich dabei heraus, daß bereits ein kleiner Teil der CSFs zur Lösung des Gleichungssystems unter Verwendung der CI-Vektoren als Modellfunktionen ausreicht, um hohe Genauigkeiten zu erzielen.

3.3.1 Selektierende Multi-state Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung für Modellfunktionen aus einem selektierenden Konfigurationswechselwirkungsverfahren

3.3.1.1 Funktionenräume

Als Modellfunktionen werden die Eigenfunktionen

$$|\alpha_c\rangle = \sum_s c_s^{\alpha_c} |\Phi_s\rangle$$

des Hamiltonians im selektierten CI-Raum $\mathbb{V}_c = \mathbb{V}_{ref} \cup \mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ gewählt. Der mehrdimensionale Modellraum $\mathbb{V}_P \subset \mathbb{V}_c$ ist ein Unteraum von $\mathbb{V}_c$. Auf den Modellraum kann mit

$$P = \sum_{\alpha=1}^{d} |\alpha_c\rangle\langle\alpha_c|$$

projeziert werden. Bei der Zerlegung des komplementären Raums $\mathbb{V}_Q$ wird wie folgt vorgegangen. Zunächst werden die Funktionen in drei Unterräume aufgeteilt

$$\mathbb{V}_Q = \mathbb{V}_k^c \cup \mathbb{V}_{SD}^c \cup \mathbb{V}_{T\ldots} \tag{3.13}$$

$$= \mathbb{V}_k^c \cup \mathbb{V}_{selPT} \cup \mathbb{V}_{unsel} \cup \mathbb{V}_{T\ldots} \tag{3.14}$$

$\mathbb{V}_k^c = \mathbb{V}_c \backslash \mathbb{V}_P$ enthält die zu den Modellfunktionen orthogonalen Funktionen im Raum selektierten CI-Raum $\mathbb{V}_c$. Der Raum $\mathbb{V}_{SD}^c = \mathbb{V}_{SD} \backslash \mathbb{V}_c$ enthält alle CSFs des Entwicklungsraums, die nicht dem selektierten CI-Raum $\mathbb{V}_s$ angehören. Alle verbleibenden CSFs mit drei und mehr Elektronen in externen MOs gehören dem Raum $\mathbb{V}_{T\ldots}$ an. Der Entwicklungsraum $\mathbb{V}_{SD}^c$ wird weiter unterteilt in die beiden Räume $\mathbb{V}_{selPT}$ und $\mathbb{V}_{unsel}$. Über die Zugehörigkeit einer CSF $|i\rangle \in \mathbb{V}_{SD}$ zu den verschiedenen Räumen wird über die folgenden Selektionskriterien entschieden.

$$|\delta E_i| \geq T_{selCI} \quad \Rightarrow \quad |i\rangle \in \mathbb{V}_c$$

$$T_{selCI} > |\delta E_i| \geq T_{selPT} \quad \Rightarrow \quad |i\rangle \in \mathbb{V}_{selPT}$$

$$|\delta E_i| < T_{selPT} \quad \Rightarrow \quad |i\rangle \in \mathbb{V}_{unsel}$$

Es gilt $T_{selCI} > T_{selPT}$. Der abgeschätzte Energiebeitrag wird nach

$$\delta E_i = \frac{\langle\alpha_r|H|i\rangle\langle i|H|\alpha_r\rangle}{E_{\alpha_r}^{(0)} - \langle i|F^{\alpha_r}|i\rangle}$$

berechnet. Dabei bezeichnen $|\alpha_c\rangle$, $E_{a_r}^{(0)}$ und F^{α_c} die Eigenfunktion des Referenzraums, die zugehörige Energie nullter Ordnung und den entsprechenden MR-Fockoperator. Der Projektor auf den komplementären Raum ist durch

$$Q = Q_k^c + Q_{selPT} + Q_{unsel} + Q_{T\ldots}$$

gegeben.

3.3.1.2 Verallgemeinerter Fockoperator

Es wird der im vorigen Kapitel definierte MR-Fockoperator

$$\hat{F}^{\alpha_c} = \sum_{pq} F_{pq}^{\alpha_c} E_{pq} \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d)$$

verwendet. Die Matrixelemente wurden bereits in Gleichung(3.10) vorgestellt.

3.3.1.3 Modelloperator

Für die Funktionen des Modellraums werden die Hamilton-Operatoren nullter Ordnung in folgender Weise definiert.

$$\begin{aligned} H_0^{\alpha_c} &= E_{\alpha_c}^{(0)} |\alpha_c\rangle\langle\alpha_c| + \sum_{\beta_c \neq \alpha_c} |\beta_c\rangle\langle\beta_c|F^{\alpha_c}|\beta_c\rangle\langle\beta_c| + \sum_{k_c} |k_c\rangle\langle k_c|F^{\alpha_c}|k_c\rangle\langle k_c| \\ &+ Q_{selPT} F^{\alpha_c} Q_{selPT} + \sum_{i \in Q_{unsel}} |i\rangle\langle i|F^{\alpha_c}|i\rangle\langle i| + Q_{T\ldots} F^{\alpha_c} Q_{T\ldots} \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d) \end{aligned}$$

Es wurde $E_{\alpha_c}^{(0)} = \langle\alpha_c|F^{\alpha_c}|\alpha_c\rangle$ gesetzt.

3.3.1.4 Bestimmung der Energien zweiter Ordnung

Für den Wellenoperator wird erneut als Linearkombination angesetzt.

$$\Omega_P^{(1)} = \sum_{a=1}^{d} \Omega_{\alpha_c}^{(1)} |\alpha_c\rangle\langle\alpha_c|$$

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert, sind die Blöcke $Q_k^c \Omega_{\alpha_c}^{(1)} P$ und $Q_{T\ldots} \Omega_{\alpha_c}^{(1)} P$ Null. Die Matrixelemente von $\Omega_{\alpha_c}^{(1)}$ lassen sich im Raum $\mathbb{V}_{selPT}$ durch Lösen der folgenden Gleichungssysteme bestimmen.

$$\sum_{i \in Q_{selPT}} \langle j|(E_{\alpha_c}^{(0)} - H_0^{\alpha_c})|i\rangle\langle i|\Omega_{\alpha_c}^{(1)}|\alpha_c\rangle = \langle j|H|\alpha_c\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d) \tag{3.15}$$

Im Raum $\mathbb{V}_{unsel}$ lassen sich die Matrixelemente von $\Omega_a^{(1)}$ bestimmen durch

$$\langle j|\Omega_{\alpha_c}^{(1)}|\alpha_c\rangle = \frac{\langle i|H|\alpha_c\rangle}{(E_a^{(0)} - E_i^{(0)})} \tag{3.16}$$

wobei $E_i^{(0)} = \langle i|F^{\alpha_c}|i\rangle$ gesetzt wurde. Die Diagonalelemente des effektiven Hamiltonians lassen sich unter Verwendung der Gleichungen aus dem vorangegangenen

Kapitel nach

$$\begin{aligned}
\langle\alpha_c|\mathcal{H}_I^{2nd}|\alpha_c\rangle &= \langle\alpha_c|H(1+\Omega_a^{(1)})|\alpha_c\rangle \\
&= \langle\alpha_c|H|\alpha_c\rangle + \sum_{i\in Q_{selPT}} \langle\alpha_c|H|i\rangle\langle i|\Omega_a^{(1)}|\alpha_c\rangle + \sum_{i\in Q_{unsel}} \frac{\langle i|H|\alpha_c\rangle^2}{E_a^{(0)}-E_i^{(0)}} \\
&= \langle\alpha_c|H|\alpha_c\rangle + \langle\alpha_c|\mathcal{H}_{sel}^{(2)}|\alpha_c\rangle + \langle\alpha_c|\mathcal{H}_{unsel}^{(2)}|\alpha_c\rangle
\end{aligned}$$

bestimmen. Für die Außerdiagonalelemente folgt entsprechend

$$\begin{aligned}
\langle\alpha_c|\mathcal{H}_I^{2nd}|\beta_c\rangle &= \langle\alpha_c|H\Omega_{\beta_c}^{(1)}|\beta_c\rangle \\
&= \sum_{i\in Q_{selPT}} \langle\alpha_c|H|i\rangle\langle i|\Omega_{\beta_c}^{(1)}|\beta_c\rangle + \sum_{i\in Q_{unsel}} \frac{\langle\alpha_c|H|i\rangle\langle i|H|\beta_c\rangle}{E_{\beta_c}^{(0)}-E_i^{(0)}} \\
&= \langle\alpha_c|\mathcal{H}_{sel}^{(2)}|\beta_c\rangle + \langle\alpha_c|\mathcal{H}_{unsel}^{(2)}|\beta_c\rangle
\end{aligned}$$

Die Energien zweiter Ordnung ergeben sich dann als Eigenwerte von $\mathcal{H}_C^{2nd} = \frac{1}{2}(\mathcal{H}_I^{2nd} + (\mathcal{H}_I^{2nd})^\dagger)$.

$$E_a^{2nd} = \langle\eta_a^{2nd}|\mathcal{H}_C^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle$$

3.3.2 Selektierende Multi-Referenz Møller-Plesset Störungstheorie Zweiter Ordnung für Modellfunktionen aus einem selektierenden Konfigurationswechselwirkungsverfahren

Wenn kein multi-state Ansatz verwendet werden soll, brauchen nur die Diagonalelemente des zuvor beschriebenen effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung berechnet werden.

$$\langle\alpha_c|\mathcal{H}_I^{2nd}|\alpha_c\rangle = \langle\alpha_c|H|\alpha_c\rangle + \langle\alpha_c|\mathcal{H}_{sel}^{(2)}|\alpha_c\rangle + \langle\alpha_c|\mathcal{H}_{unsel}^{(2)}|\alpha_c\rangle$$

3.3.3 Weitere Näherungen

Die CSFs, die nach obigem Ansatz zur Wellenfunktion und damit auch zum effektiven Hamiltonoperator beitragen, lassen sich in drei Räume unterteilen. Im Raum $\mathbb{V}_c = \mathbb{V}_{ref} \cup \mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ wird der vollständige Hamiltonian diagonalisiert. Im Raum $\mathbb{V}_{selPT}$ müssen die Matrixelemente des Wellenoperators iterativ bestimmt werden. Im Raum $\mathbb{V}_{unsel}$ wird die Projektion des verallgemeinerten Fockoperators auf die Diagonale verwendet. Bei den meisten Anwendungen wird vorraussichtlich der Raum $\mathbb{V}_{unsel}$ beträchtlich größer sein als die anderen beiden. Die Berechnung

der Matrixelemente von $\mathcal{H}^{(2)}_{unsel} = PHQ_{unsel}\Omega P$ wird zum teuersten Schritt. Die Rechenkosten sind proportional zu $dim(\mathbb{V}_c) \cdot \dim(\mathbb{V}_{unsel})$.[10]

$$\langle\alpha_c|\mathcal{H}^{2nd}_{unsel}|\beta_c\rangle = \langle\alpha_c|HQ_{unsel}\Omega^{(1)}_{\beta_c}|\beta_c\rangle \tag{3.17}$$

$$= \sum_{i\in Q_{unsel}} \frac{\langle\alpha_c|H|i\rangle\langle i|H|\beta_c\rangle}{E^{(0)}_{\beta_c} - E^{(0)}_i} \tag{3.18}$$

$$= \sum_{i\in Q_{unsel}} \frac{\langle\sum_{s\in Q_s} c^a_s\Phi_s|H|i\rangle\langle i|H|\sum_{r\in Q_s} c^b_r|\Phi_r\rangle}{E^{(0)}_{\beta_c} - E^{(0)}_i} \tag{3.19}$$

Durch Verwendung von Eigenfunktionen des Referenzraums $\mathbb{V}_{ref}$ läßt sich der Rechenaufwand um den Faktor $dim(\mathbb{V}_{ref})/dim(\mathbb{V}_s)$ reduzieren. Dies sind üblicherweise mehrere Größenordnungen. Beim Selektionsprozess werden bereits alle Größen berechnet, die nötig sind, um die entsprechenden Matrixelemente von $\mathcal{H}^{(2)}_{unsel}$ über Referenzraumzustände zu bilden.

$$\langle\alpha_r|\mathcal{H}^{2nd}_{unsel}|\beta_r\rangle = \langle\alpha_r|HQ_{unsel}\Omega^{(1)}_{b_r}|\beta_r\rangle \tag{3.20}$$

$$= \sum_{i\in Q_{unsel}} \frac{\langle\alpha_r|H|i\rangle\langle i|H|\beta_r\rangle}{E^{(0)}_{b_r} - \langle i|F^{b_r}|i\rangle} \tag{3.21}$$

wobei diesmal die Energien nullter Ordnung $E^{(0)}_{b_r} = \langle\beta_r|F^{b_r}|\beta_r\rangle$ die Diagonalelemente des MR-Fockoperators zum Referenzraumzustand $|\beta_r\rangle$ sind. Bei der Substitution

$$\langle\alpha_c|\mathcal{H}^{2nd}_{unsel}|\beta_c\rangle \rightarrow \langle\alpha_r|\mathcal{H}^{2nd}_{unsel}|\beta_r\rangle$$

bzw.

$$\sum_{i\in Q_{unsel}} \frac{\langle\alpha_c|H|i\rangle\langle i|H|\beta_c\rangle}{E^{(0)}_{\beta_c} - \langle i|F^{\beta_c}|i\rangle} \rightarrow \sum_{i\in Q_{unsel}} \frac{\langle\alpha_r|H|i\rangle\langle i|H|\beta_r\rangle}{E^{(0)}_{\beta_r} - \langle i|F^{b_r}|i\rangle}$$

entstehen zwei Fehler. Es werden Eigenfunktionen $|\alpha_r\rangle$ im Referenzraum anstelle der Eigenfunktionen $|\alpha_c\rangle$ im selektierten CI-Raum verwendet. Desweiteren ändern sich beide Terme im Energienenner. Während für den letzteren der beiden Fehler kein effizientes Verfahren zur Korrektur existiert, gibt es eine Möglichkeit, den ersteren der beiden Fehler mindestens teilweise auszugleichen. Dies gelingt durch eine angenäherte Transformation der Eigenfunktionen.

$$\mathcal{H}^c_{unsel} \approx \mathbf{X}^\dagger\mathcal{H}^r_{unsel}\mathbf{X}$$

Es wurden die Bezeichnungen $\mathcal{H}_c$ und $\mathcal{H}_r$ für $\mathcal{H}^{2nd}_{unsel}$ in der Basis von Eigenfunktionen im selektierten CI- bzw. im Referenzraum gewählt. Im allgemeinen ist

[10] In den Gleichungen tauchen drei Summenzeichen auf, sodaß eine Aufwandssaklierung von $dim(\mathbb{V}_c)\cdot\dim(\mathbb{V}_{unsel})\cdot\dim(\mathbb{V}_{unsel})$ vermutet werden könnte. Da aber im Zähler erst die Summen und dann die Produkte ausgerechnet werden, ergibt sich obige Skalierungsangabe.

diese Transformation nicht exakt durchführbar, da der sel. CI-Raum aus mehr CSFs aufgebaut wird als der Referenzraum. Eine brauchbare Näherung läßt sich in folgender Weise konstruieren. Zunächst entsteht durch Projektion der Referenzraumfunktionen auf die Eigenfunktionen des sel. CI-Raums eine Basis, deren Funktionen nicht normiert und auch nicht orthogonal sind. Durch symmetrische Orthonormierung gelangt man schließlich zu einem orthonormierten Satz an Funktionen, die den gleichen Raum wie die Eigenfunktionen des Referenzraums aufspannen, gleichzeitig aber möglichst viel Ähnlichkeit mit den Eigenfunktionen des selektierten CI aufweisen. Von den Eigenfunktionen des Referenzraums kann mittels der Transformationsmatrizen $\mathbf{X}$ in die neuen Basisfunktionen transformiert werden.

$$\mathbf{X} = (\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^\dagger)^{-\frac{1}{2}} \cdot \mathbf{S} \tag{3.22}$$

Der angenäherte effektive Hamiltonoperator zweiter Ordnung ergibt sich mir obiger Tranformation zu

$$\mathcal{H}^{(2)}_{approx} \approx \mathcal{H}^{(2)}_{sel} + \mathbf{X}^\dagger \cdot \mathcal{H}^{(2)}_{unsel} \cdot \mathbf{X}$$

Probleme können auftreten, wenn die Eigenfunktionen $|\alpha_c\rangle$ im selektierten Raum $\mathbb{V}_c$ nur noch wenig Ähnlichkeit mit den Eigenfunktionen $|\alpha_r\rangle$ des Referenzraumes $\mathbb{V}_{ref}$ aufweisen. Dies kann entweder durch große Beiträge einzelner CSFs, die nicht Teil des Referenzraumes $\mathbb{V}_{ref}$ oder durch starke Wechselwirkung der betrachteten Zustände geschehen. Ersteres läßt sich meistens durch eine Vergrößerung des Referenzraumes, letzteres ist durch eine Vergrößerung des Raumes $\mathbb{V}^{selPT}_{SD}$ zu beheben.

3.3.4 Algorithmus

In Abbildung (3.6) ist der Algorithmus für die Durchführung eines selektierenden MSMRMP2 auf Basis eines selektierenden CI schematisch wiedergegeben. Nach Festlegung von Geometrie und AO-Basis werden durch ein externes Programm die Molekülorbitale und die MO-Integrale erzeugt.

Nach Erzeugung eines geeigneten Referenzraumes wird der Hamiltonoperator im dem von den Referenzen aufgespannten Raum diagonalisiert.

$$P_r H P_r |\alpha_r\rangle = E^{ref}_{\alpha_r} |\alpha_r\rangle$$

Hier bezeichnet P_r den Projektor auf den Referenzraum. Aus den Referenzkonfiguration werden durch alle CSFs des Entwicklungsraums $\mathbb{V}_{SD}$ erzeugt. Je nach Größe des Energiebeitrages

$$\begin{aligned} \delta E^\alpha_i &= \langle \alpha_r | H | i \rangle \langle i | \Omega^{(1)}_{\alpha_r} | \alpha_r \rangle \\ &= b^{\alpha_r}_i \cdot x^{\alpha_r}_i \end{aligned}$$

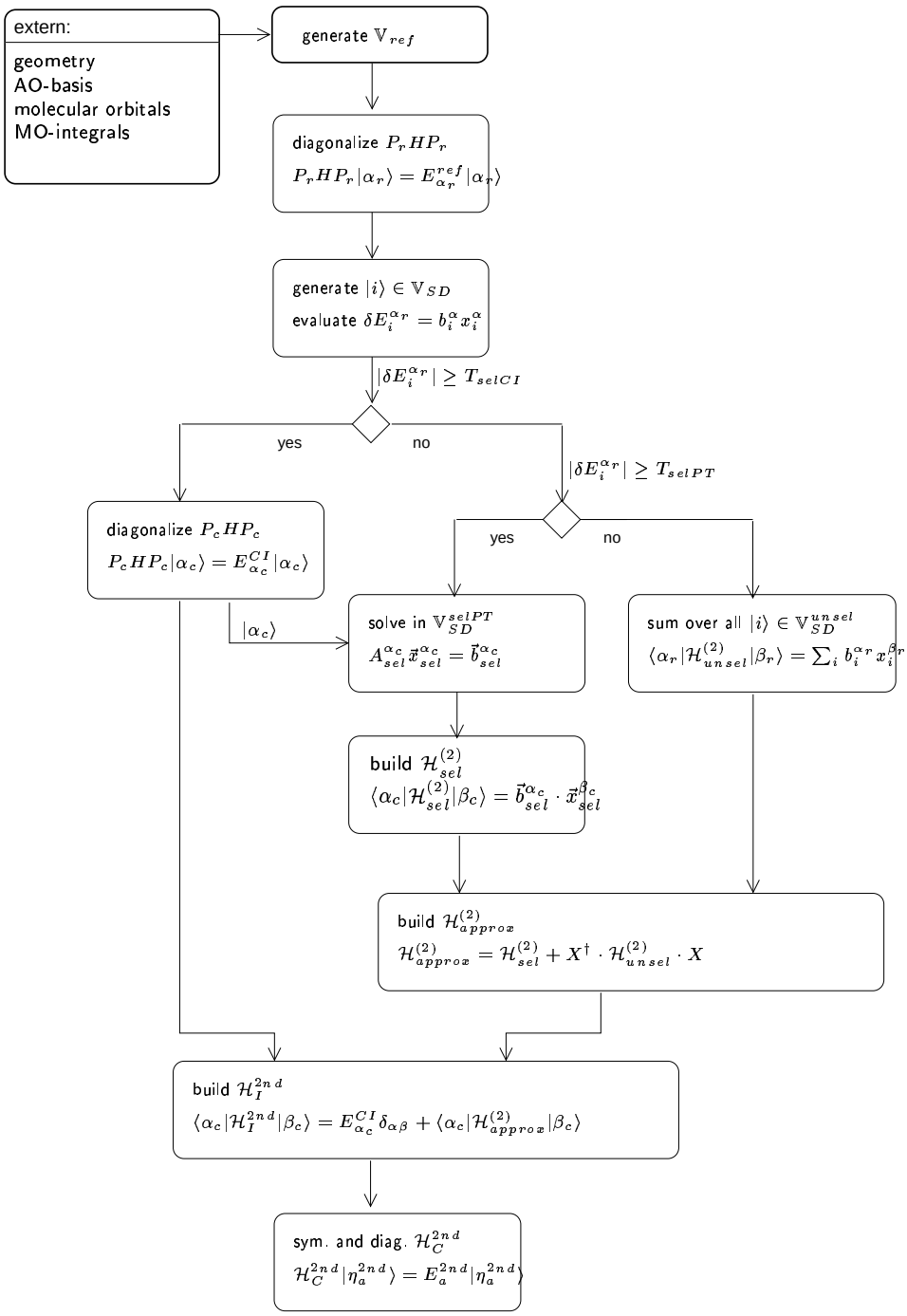

Abbildung 3.6: Algorithmus zur Durchführung einer MSMRMP2-Rechnung unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und Modellfunktionen, die aus einem selektierenden CI-Verfahren stammen. Erklärungen siehe Text

wird die CSF $|i\rangle$ einem der Unterräume von $\mathbb{V}_{SD}$ zugeordnet. Über die Zuordnung entscheiden die drei Selektionskriterien.

$$\begin{aligned} |\delta E_i| \geq T_{selCI} &\Rightarrow |i\rangle \in \mathbb{V}_{SD}^{selCI} \\ T_{selCI} > |\delta E_i| \geq T_{selPT} &\Rightarrow |i\rangle \in \mathbb{V}_{selPT} \\ |\delta E_i| < T_{selPT} &\Rightarrow |i\rangle \in \mathbb{V}_{unsel} \end{aligned}$$

Die CSFs der ersten beiden Räume werden in Form von Konfigurationsbäumen auf Festplatte gespeichert. Für die CSFs des Raums $\mathbb{V}_{unsel}$ werden die Beiträge zum effektiven Hamiltonoperator aufsummiert und anschließend verworfen.

$$\langle \alpha_r | \mathcal{H}_{unsel}^{(2)} | \beta_r \rangle = \sum_i b_i^{\alpha_r} x_i^{\beta_r}$$

Der auf den Raum $\mathbb{V}_c$ projezierte Hamiltonoperator $P_c H P_c$ wird diagonalisiert

$$P_s H P_s |\alpha_c\rangle = E_{\alpha_c}^{CI} |\alpha_c\rangle$$

Die Eigenvektoren $|\alpha_c\rangle$ werden als Wellenfunktionen nullter Ordnung zu Lösung des Gleichungssystems verwendet.

Nacheinander werden für alle Zustände $|\alpha_c\rangle$ die Gleichungssysteme

$$A_{sel}^{\alpha_c} \vec{x}_{sel}^{\alpha_c} = \vec{b}_{sel}^{\alpha_c}$$

gelöst. Aus den Vektoren $\vec{x}_{sel}^{\alpha_c}$ und $\vec{b}_{sel}^{\alpha_c}$ werden die zugehörigen Beiträge zum effektiven Hamiltonoperator zweiter Ordnung berechnet.

$$\langle \alpha_c | \mathcal{H}_{sel}^{(2)} | \beta_c \rangle = \vec{x}_{sel}^{\alpha_c} \cdot \vec{b}_{sel}^{\alpha_c}$$

Da $\mathcal{H}_{unsel}^{(2)}$ in der Basis der Referenzraum-Wellenfunktionen dargestellt ist, $\mathcal{H}_{sel}^{(2)}$ aber in der Basis der Eigenfunktionen des selektierenden CI, müssen zunächst die beiden Teile des Operators in der selben Basis dargestellt werden.

Eine genäherte Transformation von Referenzraum- auf CI-Eigenfunktion gelingt mit der unitären Matrix X. Die Beiträge zweiter lassen sich näherungsweise schreiben als

$$\mathcal{H}_{approx}^{(2)} = \mathcal{H}_{sel}^{(2)} + X^\dagger \cdot \mathcal{H}_{unsel}^{(2)} \cdot X$$

Die Matrixelemente des vollständigen effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung lauten damit

$$\langle \alpha_c | \mathcal{H}_I^{2nd} | \beta_c \rangle = E_{\alpha_c}^{CI} \delta_{\alpha\beta} + \langle \alpha_c | \mathcal{H}_{approx}^{(2)} | \beta_c \rangle$$

Die Diagonalisation des symmetrisierten Operators $\mathcal{H}_C^{2nd} = \frac{1}{2}(\mathcal{H}_I^{2nd} + (\mathcal{H}_I^{2nd})^\dagger)$ liefert schließlich die korrigierten Energien zweiter Ordnung sowie die zugehörigen Eigenfuntkionen, die zur Transformation der CI-Wellenfunktion verwendet werden können.

$$E_a^{2nd} |\eta_a^{2nd}\rangle = \mathcal{H}_C^{2nd} |\eta_a^{2nd}\rangle$$

3.3.4.1 Rechenzeiten:

In Tabelle (3.20) sind die Gesamtzeiten, die zur Berechnung der Energien des Valenz- und des Rydbergzustands benötigt werden, in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten T_{selCI} und T_{selPT} angegeben. Die Kombinationen von Selektionsschwellwerten ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u. / $T_{selPT} = 10^{-5}$ a.u.) benötigt mit 56.4 s nur geringfügig mehr Rechenzeit als die für die Selektion benötigten 40 s.

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	40.0	40.3	51.0	85.9	341.0	1610.0	4240.0
10^{-4}		41.5	56.4	112.8	480.5	2181.5	7851.5
10^{-5}			48.9	121.6	458.9	2188.9	7848.9
10^{-6}				164.1	545.1	2144.1	7544.1
10^{-7}					727.1	2537.1	7687.1
10^{-8}						3376.6	9966.6
0							17438

Tabelle 3.20: Gesamte Rechenzeiten (in s) die bei der Behandlung von Valenz- und Rydbergzustand in Ethylen anfällt, in Abhängigkeit der beiden Selektionsschwellwerte T_{selCI} und T_{selPT}.

In Tabelle (3.21) sind die Gesamtzeiten aufgesplittet in die Zeiten, die bei Durchführung der einzelnen Schritte anfallen. Hierzu gehören die Selektion (3. Spalte), die CI-Rechnung zur Bestimmung der Modellfunktionen $|\alpha_c\rangle$ (4. Spalte), die Berechnung der Inhomogenität $\vec{b}^{\alpha_c}$ (5. Spalte) sowie die Matrix-Vektor Multiplikationen zur Lösung des linearen Gleichungssystems (6. Spalte).

Für kleine selektierte Räume ist die Selektion der zeitintensivste Schritt. Bei größeren selektierten Räumen ($T_{selPT} \leq 10^{-6}$ a.u.) wird die Ausführung der Matrix-Vektor Multiplikationen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Zu beachten ist auch, daß die Berechnung der Inhomogenität nur in Ausnahmefällen den größten Beitrag zur Rechenzeit liefert. In einigen Fällen ($T_{selPT} = 10^{-8}$ a.u.) ließe sich durch Optimierung dieser Routine die Rechenzeit um bis zu 50 Prozent reduzieren. In üblichen Anwendungen treten diese Fälle aber selten auf.

Grimme und Waletzke haben bei der Anwendung auf größere Moleküle mit mehr als 100 korrelierten Elektronen die Erfahrung gemacht haben, daß die Selektion mit zunehmender Molekülgröße zum zeitintensivsten Schritt wird [42, 41]. Ähnliche Erfahrungen wurden mit den Programmen, die in der vorliegenden Arbeit erstellt worden sind, an den Beispielen 6-Hydroxyquinolin und 7-Hydroxyquinolin gewonnen. Mit 54 korrelierten Elektronen und jeweils 150 CSFs im Referenzraum lassen sich etwa 10^9 CSFs im Raum $\mathbb{V}_{SD}$ erzeugen. Mit den Einstellungen ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u. / $T_{selPT} = 10^{-5}$ a.u.) läßt sich eine Überein-

T_{selPT} /a.u.	T_{selCI} /a.u.	sel.	CI	$\vec{b}$	GLS	ges
∞	∞	40.0	0.0	0.0	0.0	40.0
10^{-4}	∞	40.0	0.0	0.0	0.3	40.3
	10^{-4}	40.0	1.5	0.0	0.0	41.5
10^{-5}	∞	40.0	0.0	0.0	11.0	51.0
	10^{-4}	40.0	1.5	6.1	8.8	56.4
	10^{-5}	40.0	8.9	0.0	0.0	48.9
10^{-6}	∞	40.0	0.0	0.0	45.9	85.9
	10^{-4}	40.0	1.5	36.0	35.3	112.8
	10^{-5}	40.0	8.9	36.0	36.7	121.6
	10^{-6}	40.0	124.1	0.0	0.0	164.1
10^{-7}	∞	40.0	0.0	0.0	301.0	341.0
	10^{-4}	40.0	1.5	178.0	261.0	480.5
	10^{-5}	40.0	8.9	177.0	233.0	458.9
	10^{-6}	40.0	124.1	178.0	203.0	545.1
	10^{-7}	40.0	687.1	0.0	0.0	727.1
10^{-8}	∞	40.0	0.0	0.0	1570.0	1610.0
	10^{-4}	40.0	1.5	700.0	1440.0	2181.5
	10^{-5}	40.0	8.9	700.0	1440.0	2188.9
	10^{-6}	40.0	124.1	700.0	1280.0	2144.1
	10^{-7}	40.0	687.1	700.0	1110.0	2537.1
	10^{-8}	40.0	3336.6	0.0	0.0	3376.6
0	∞	40.0	0.0	0.0	4200.0	4240.0
	10^{-4}	40.0	1.5	3600.0	4210.0	7851.5
	10^{-5}	40.0	8.9	3600.0	4200.0	7848.9
	10^{-6}	40.0	124.1	3600.0	3780.0	7544.1
	10^{-7}	40.0	687.1	3600.0	3360.0	7687.1
	10^{-8}	40.0	3336.6	3600.0	2990.0	9966.6
	0	0.0	17438	0.0	0.0	17438

Tabelle 3.21: Rechenzeiten für die Berechnung von Valenz- und Rydbergzustand in Ethylen, aufgespaltet in die Beiträge von Selektion (sel. / 3.Spalte), Bildung der Modellfunktionen (CI / 4. Spalte), Berechnung der Inhomogenität ($\vec{b}$ / 5.Spalte) und Matrix-Vektor Multiplikationen zur Lösung des GLS (GLS / 6. Spalte)

stimmung von 0.3 eV zwischen den berechneten elektronischen Anregungsenergien mit gemessenen Werten aus Molekularstrahlexperimenten erzielen. Für die Selektion werden etwa 130.000 s (etwa 36 Stunden) benötigt werden. Die Diagonalisation beim Selektionsschwellwert $T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u. (etwa 1300 CSFs) erfordert 3 s. Die Durchführung der Störungstheorie beim Selektionsschwellwert $T_{selPT} = 10^{-5}$ a.u. (etwa 34000 CSFs) erfordert 1520 s, von denen 285 s für die Berechnung der Inhomogenität und 1235 s für die Matrix-Vektor Multiplikationen entfallen. Dieses Beispiel zeigt, daß die Berechnung der Inhomogenität trotz der schlechten Implementation nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Implementation eines schnelleren Algorithmus für diesen Schritt ist zwar wünschenswert aber in dieser Hinsicht nicht unbedingt vorrangig.

3.3.5 Ergebnisse

3.3.5.1 Valenz-Rydberg Mischung in Ethylen (C_2H_4)

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	8.61	8.58	8.48	8.42	8.39	8.36	8.34
10^{-4}		8.32	8.17	8.15	8.13	8.13	8.14
10^{-5}			8.13	8.11	8.10	8.10	8.13
10^{-6}				8.12	8.14	8.13	8.15
10^{-7}					8.15	8.13	8.14
10^{-8}						8.13	8.13
0							8.13

Tabelle 3.22: Ethylen: Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Valenzzustand berechnet mit MRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

Energien: Die Tabellen (3.22) und (3.23) zeigen die berechneten Energien für elektronische Anregungen aus dem Grundzustand in den Valenz- bzw. den Rydbergzustand in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten T_{selCI} und T_{selPT}. Abgesehen von einigen Ausnahmen wird die Übereinstimmung mit den MRSDCI-Energien innerhalb einer Zeile von links nach rechts und innerhalb einer Spalte von oben nach unten verbessert. Es ist gut zu sehen, daß eine vollständig diagonale H_0-Matrix (in den Tabellen (3.22) und (3.23) die Werte auf der Diagonalen) deutlich schlechtere Werte liefert als die teilweise nicht-diagonalen H_0-Matrizen. Bereits ein Selektionsschwellwert T_{selPT} für das Gleichungssystem, der nur eine Zehnerpotenz kleiner ist als der entsprechende Selektionsschwellwert T_{selCI} für die variationelle Berücksichtigung, ermöglicht eine deutliche Verbes-

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	9.01	9.00	8.96	8.92	8.91	8.90	8.89
10^{-4}		9.54	9.45	9.45	9.43	9.43	9.44
10^{-5}			9.38	9.37	9.37	9.38	9.41
10^{-6}				9.38	9.40	9.41	9.43
10^{-7}					9.41	9.41	9.43
10^{-8}						9.40	9.41
0							9.41

Tabelle 3.23: Ethylen: Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Rydbergzustand berechnet mit MRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

serung der Ergebnisse. Insbesondere stellt die Kombination von $T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u. und $T_{selPT} = 10^{-5}$ a.u., die 8.17 eV für den Valenz- und 9.45 eV für den Rydbergzustand liefert, eine deutliche Verbesserung gegenüber der Kombination ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u. und $T_{selPT} = 10^{-4}$ a.u.), mit der 8.32 eV bzw. 9.54 eV erreicht werden, dar.

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	8.11	8.08	7.98	7.92	7.90	7.88	7.88
10^{-4}		8.22	8.14	8.12	8.11	8.11	8.13
10^{-5}			8.10	8.09	8.09	8.09	8.12
10^{-6}				8.12	8.14	8.13	8.15
10^{-7}					8.15	8.13	8.14
10^{-8}						8.13	8.13
0							8.13

Tabelle 3.24: Ethylen: Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Valenzzustand berechnet mit MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

Die Tabellen (3.24) und (3.25) zeigen der Anregungsenergien in den Valenz- bzw. Rydbergzustand in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten, wobei diesmal die Berechnung mit MSMRMP2, also unter Verwendung des *multi-state* Ansatzes erfolgte.

Das oben bei den MRMP2-Werten gesagte trifft auch hier zu. Bereits die Berücksichtigung von wenigen CSFs im Gleichungssystem stellt eine beachtliche

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	9.52	9.52	9.47	9.44	9.42	9.39	9.38
10^{-4}		9.65	9.49	9.47	9.45	9.45	9.46
10^{-5}			9.41	9.38	9.38	9.39	9.42
10^{-6}				9.39	9.41	9.41	9.44
10^{-7}					9.42	9.41	9.43
10^{-8}						9.40	9.41
0							9.41

Tabelle 3.25: Ethylen: Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Rydbergzustand berechnet mit MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

Verbesserung gegenüber den Werten, die mit einer diagonal H_0-Matrix gewonnen werden, dar. Im Vergleich zu den MRMP2 ist eine insgesamt schnellere Konvergenz der Anregungsenergien zu beobachten. Ausnahmen bilden die Anregungsenergien von 8.22 eV für den Valenzzustand und 9.65 eV für den Rydbergzustand, die mit der Schwellwertkombination ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u. und $T_{selPT} = 10^{-4}$ a.u.) berechnet werden und damit eine deutliche Verschlechterung gegenüber den 8.08 eV bzw. 9.52 eV darstellt, die bei der Schwellwertkombination($T_{selCI} = \infty$ a.u. und $T_{selPT} = 10^{-4}$ a.u.) erreicht werden. Ein Grund für dieses Verhalten kann in der Drehung der Eigenvektoren mit größer werdendem Selektionsschwellwert T_{selCI} liegen (vergleiche dazu Tabelle (3.14)). Der Anteil des effektiven Hamiltonoperators, der die Beiträge der nicht selektierten CSFs des Raumes $\mathbb{V}_{SD}^{unsel}$ berücksichtigt, ist in der Basis der Eigenfunktionen des Referenzraumes dargestellt. Die Transformation auf Eigenfunktionen des variationell behandelten Raumes wird nicht exakt durchgeführt. Der hieraus resultierende Fehler kann für den beobachteten Effekt verantwortlich sein. Durch Vergrößerung des Raumes $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$, indem die Eigenvektoren des selektierten CI als Modellfunktionen verwendet werden, verschwindet dieser Artefakt. Dies zeigt sich beispielsweise bei den Werten von 8.14 eV und 9.49 eV die bei der Schwellkombination ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u. und $T_{selPT} = 10^{-5}$ a.u.) für Valenz- bzw. Rydbergzustand berechnet werden.

Übergangsdipolmomente: Die Tabellen (3.26) und (3.27) zeigen die mit MSMRMP2 berechneten Übergangsdipolmomente in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten (angegeben sind die Beträge $|\mu_{if}|$). Die Werte konvergieren bei festgehaltenem T_{selCI} und gleichzeitiger Vergrößerung des Raums $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ schnell gegen die Werte, die mit nicht-diagonaler H_0-Matrix berechnet werden. Die größten Effekte treten auf, wenn T_{selPT} um eine Zehnerpotenz kleiner als T_{selCI} gewählt wird. So wird für den Rydbergzustand mit der Schwellwertkombination ($T_{selCI} =$

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	1.280	1.275	1.268	1.266	1.264	1.262	1.261
10^{-4}		1.394	1.362	1.354	1.348	1.344	1.342
10^{-5}			1.458	1.440	1.434	1.429	1.426
10^{-6}				1.415	1.405	1.402	1.398
10^{-7}					1.330	1.328	1.325
10^{-8}						1.290	1.287
0							1.280

Tabelle 3.26: Ethylen: Übergangsdipolmomente μ_{if} (in a.u.) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Valenzzustand berechnet mit MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	0.127	0.143	0.169	0.179	0.190	0.202	0.208
10^{-4}		0.283	0.420	0.449	0.468	0.481	0.487
10^{-5}			0.497	0.550	0.570	0.584	0.590
10^{-6}				0.528	0.557	0.566	0.575
10^{-7}					0.487	0.493	0.501
10^{-8}						0.455	0.463
0							0.460

Tabelle 3.27: Ethylen: Übergangsdipolmomente μ_{if} (in a.u.) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Rydbergzustand berechnet mit MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

10^{-4} a.u. und $T_{selPT} = 10^{-5}$ a.u.) 0.420 a.u. gegenüber 0.283 a.u. bei der Kombination ($T_{selCI} = 10^{-4}$ a.u. und $T_{selPT} = 10^{-4}$ a.u.)berechnet. Gleiches ist bei anderen Kombination zu beobachten. So wird mit der Kombination ($10^{-5}/10^{-6}$) $|\mu_{if}| = 0.550$ a.u. statt 0.497 a.u. bei ($10^{-5}/10^{-5}$) berechnet. Eine Ausnahme bilden die bei $T_{selCI} = \infty$ für den Rydbergzustand berechneten Werte (vgl. die oberste Zeile in Tabelle (3.27)). Es ist jedoch auch festzustellen, daß im Vergleich mit den MRSDCI die Verwendung der nicht-diagonalen H_0-Matrix nicht immer einen Fortschritt gegenüber ihren diagonalen Analoga darstellt (vergleiche dazu in Tabelle (3.27) die letzte Spalte mit der Diagonalen und dem MRSDCI-Wert 0.460 a.u.).

3.3.5.2 $1^3\Pi_u$ und $2^3\Pi_u$ Zustände in B_2H_2

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	5.01	5.02	4.97	4.94	4.94	4.95	4.94
10^{-4}		5.00	5.07	5.08	5.07	5.06	5.05
10^{-5}			5.12	5.15	5.14	5.12	5.12
10^{-6}				5.15	5.14	5.12	5.12
10^{-7}					5.13	5.12	5.11
10^{-8}						5.12	5.11
0							5.11

Tabelle 3.28: B_2H_2; Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Valenzzustand berechnet mit MRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	6.03	5.98	5.89	5.87	5.90	5.91	5.91
10^{-4}		6.02	5.90	5.85	5.86	5.88	5.89
10^{-5}			5.90	5.84	5.83	5.84	5.85
10^{-6}				5.84	5.83	5.83	5.85
10^{-7}					5.84	5.85	5.86
10^{-8}						5.85	5.87
0							5.87

Tabelle 3.29: B_2H_2; Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Rydbergzustand berechnet mit MRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

Energien: Die Tabellen (3.28) und (3.29) zeigen die Abhängigkeit der mit MRMP2 berechneten Anregungsenergie in den Valenz- bzw. den Rydbergzustand von den beiden Selektionsschwellwerten. Die beim Ethylen gemachten Beobachtung, daß mit der Definition einer nicht-diagonalen H_0-Matrix in einem kleinen Teil des Entwicklungsraums $\mathbb{V}_{SD}$ die MRSDCI-Energien bereits sehr gut reproduziert werden, kann hier bestätigt werden. Die Wirkung ist bei kleinen selektierten CI-Räumen erwartungsgemäß am größten.

In den Tabellen (3.30) und (3.31) ist die Abhängigkeit der mit MSMRMP2 berechneten Anregungsenergien gezeigt. Die Werte weichen nur geringfügig von den

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	5.00	5.02	4.96	4.93	4.94	4.94	4.94
10^{-4}		4.99	5.07	5.08	5.07	5.06	5.05
10^{-5}			5.12	5.15	5.14	5.12	5.12
10^{-6}				5.15	5.14	5.12	5.12
10^{-7}					5.13	5.12	5.11
10^{-8}						5.12	5.11
0							5.11

Tabelle 3.30: B_2H_2; Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Valenzzustand berechnet mit MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	6.04	5.99	5.89	5.87	5.90	5.92	5.92
10^{-4}		6.02	5.90	5.85	5.86	5.88	5.89
10^{-5}			5.90	5.84	5.83	5.84	5.85
10^{-6}				5.84	5.83	5.83	5.85
10^{-7}					5.84	5.85	5.86
10^{-8}						5.85	5.87
0							5.87

Tabelle 3.31: B_2H_2; Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Rydbergzustand berechnet mit MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

mit MRMP2 berechneten Werten ab. Auf das bereits bei kleinen CI-Schwellwerten gute Konvergenzverhalten mit größer werdendem Raum $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ wurde bereits hingewiesen.

Übergangsdipolmomente: Die Tabellen (3.32) und (3.33) zeigen das Verhalten der mit MSMRMP2 berechneten Übergangsdipolmomente (angegeben sind die Beträge $|\mu_{if}|$) in Abhängigkeit der beiden Selektionsschwellwerte. Erfreulich ist die schnelle Konvergenz für den Valenzzustand. Die problematisch schlechten Werte, die man bei $T_{selCI} = \infty$ erhält (vgl. oberste Zeile in Tabelle (3.32)), werden mit jeder anderen Schwellwertkombination besser beschrieben. Für den Rydbergzustand präsentieren sich die Übergangsdipolmomente als sehr stabil ge-

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	0.288	0.292	0.295	0.294	0.293	0.294	0.294
10^{-4}		0.163	0.144	0.136	0.138	0.140	0.141
10^{-5}			0.150	0.140	0.141	0.145	0.147
10^{-6}				0.169	0.170	0.174	0.176
10^{-7}					0.150	0.154	0.156
10^{-8}						0.138	0.140
0							0.134

Tabelle 3.32: B_2H_2; Betrag des Übergangsdipolmomentes $|\mu_{if}|$ (in a.u.) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Valenzzustand berechnet mit MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	0.894	0.893	0.892	0.893	0.893	0.893	0.893
10^{-4}		0.801	0.805	0.806	0.806	0.806	0.806
10^{-5}			0.790	0.792	0.792	0.791	0.791
10^{-6}				0.803	0.808	0.802	0.803
10^{-7}					0.798	0.797	0.797
10^{-8}						0.788	0.788
0							0.786

Tabelle 3.33: B_2H_2; Betrag des Übergangsdipolmomentes $|\mu_{if}|$ (in a.u.) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Rydbergzustand berechnet mit MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

genüber jeder Variation der Schwellwertkombination und zeigen eine erfreulich gute Übereinstimmung mit dem MRSDCI-Wert von 0.786 a.u. .

3.3.5.3 1^1A_2 und 2^1A_2 Zustände in Formaldehyd (H_2CO)

Energien: Die Tabellen (3.34) und (3.35) zeigen das Verhalten der mit MRMP2 berechneten Anregungsenergien. Für beide Zustände ist eine schnelle Konvergenz in Richtung der MRSDCI-Werte festzustellen. Insbesondere lassen sich durch Vergrößerung des variationellen CI-Raums $\mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ große Fortschritte erzielen. Beim Valenzzustand betragen die Abweichungen gegenüber den MRSDCI-Werten bei

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	4.04	4.00	3.94	3.88	3.85	3.85	3.84
10^{-4}		4.05	4.13	4.14	4.13	4.13	4.13
10^{-5}			4.16	4.18	4.17	4.17	4.16
10^{-6}				4.19	4.18	4.17	4.17
10^{-7}					4.18	4.17	4.17
10^{-8}						4.17	4.17
0							4.17

Tabelle 3.34: H_2CO; Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Valenzzustand berechnet mit MRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	8.42	8.43	8.35	8.27	8.21	8.18	8.18
10^{-4}		8.46	8.45	8.42	8.38	8.36	8.34
10^{-5}			8.44	8.44	8.40	8.37	8.35
10^{-6}				8.45	8.41	8.37	8.35
10^{-7}					8.40	8.36	8.34
10^{-8}						8.36	8.34
0							8.33

Tabelle 3.35: H_2CO; Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Rydbergzustand berechnet mit MRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

Schwellwertenkombination von ($T_{selCI} \leq 10^{-4}$ a.u. und $T_{selPT} < 10^{-5}$ a.u.) nur wenige Zehntel eV. Das Konvergenzverhalten bei Vergrößerung des Raums $\mathbb{V}_{SD}^{selPT}$ ist beim Rydbergzustand als vergleichsweise weniger schnell zu beurteilen.

Die mit MSMRMP2 berechneten Anregungsenergien sind in den Tabellen (3.36) und (3.37) wiedergegeben. Die Werte unterscheiden sich nur geringfügig von den mit MRMP2 berechneten Werten und zeigen daher auch das gleiche Konvergenzverhalten wie diese.

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	4.03	4.00	3.93	3.88	3.85	3.84	3.84
10^{-4}		4.05	4.13	4.14	4.13	4.13	4.13
10^{-5}			4.16	4.18	4.17	4.16	4.16
10^{-6}				4.19	4.18	4.17	4.17
10^{-7}					4.18	4.17	4.17
10^{-8}						4.17	4.17
0							4.17

Tabelle 3.36: H_2CO; Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Valenzzustand berechnet mit MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

T_{selCI}/ a.u.	T_{selPT} / a.u.						
	∞	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	0
∞	8.42	8.45	8.38	8.29	8.23	8.21	8.20
10^{-4}		8.46	8.44	8.41	8.37	8.35	8.34
10^{-5}			8.44	8.44	8.40	8.37	8.35
10^{-6}				8.45	8.41	8.37	8.35
10^{-7}					8.40	8.36	8.34
10^{-8}						8.36	8.34
0							8.33

Tabelle 3.37: H_2CO; Energie (in eV) in Abhängigkeit von den beiden Selektionsschwellwerten für die Anregung in den Rydbergzustand berechnet mit MSMRMP2 unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und von Modellfunktionen aus einem selektierenden CI

3.4 Diskussion

Aus der zuletzt vorgestellten Variante lassen sich die beiden zuvor vorgestellten Varianten durch bestimmte Einstellungen der beiden Selektionsschwellwerte ableiten. Wenn der Selektionsschwellwert T_{selCI}, der über die Aufnahme von CSFs in die Modellfunktionen entscheidet, auf einen so großen Wert gesetzt wird, daß keine CSFs selektiert werden, so gelangt man zu der in Kapitel (3.1) vorgestellten Variante. Wird hingegen der Selektionsschwellwert T_{selPT}, der die Größe des diagonal-projezierten Teils des Modelloperators steuert, auf Null gesetzt, so wird die in Kapitel (3.2) vorgestellte Variante verwirklicht.

Die Verwendung verbesserter Modellfunktion geschieht hier mit dem Ziel, neben genaueren Näherungswerten für die Energien auch andere Eigenschaf-

ten wie Übergangsdipolmomente genauer zu berechnen. Dafür eignen sich unter Umständen andere Selektionsschemata besser. Beispielsweise könnten alle Einfachanregungen variationell behandelt werden und nur die Doppelanregungen selektiert werden. Ein Problem des Kombinierten Verfahrens tritt auf, wenn die Eigenfunktionen der selektierten CI-Rechnung nur noch geringe Ähnlichkeit mit den Eigenfunktionen des Referenzraumes aufweisen. Dies läßt sich oft durch Vergrößerung des Funktionenraumes beheben, in dem die Eigenfunktionen des CI als Modellfunktionen verwendet werden, wie am Beispiel von Ethylen gezeigt wird. Eine alternative könnte eine Vertauschung der Reihenfolge von selektierter CI-Rechnung und störungstheoretischer Rechnung sein.

Bei der Anwendung auf größere Moleküle wird mit zunehmender Molekülgroße auch die Größenextensivität der Methoden zunehmend wichtiger. Helgaker et al. [70] haben gezeigt, daß die MRMP2-Methode nicht größenextensiv ist. Dies ist für die MRSDCI-Methode bereits länger bekannt, spielte aber in den bisherigen Anwendungen nur eine untergeordnete Rolle, da die Fehler typischerweise relativ klein sind und sich durch Vergrößerung des Referenzraumes und Anwendung der Davidsonkorrektur[71, 61, 60] teilweise vermeiden lassen.

Kapitel 4

Implementation

Die im letzten Kapitel vorgestellten Methoden wurden in das Programmpaket `diesel` implementiert [72, 43]. Die Umsetzung der entsprechenden Algorithmen erfordert neben der Lösung verschiedener Eigenwertprobleme und linearer Gleichungssysteme auch die Berechnung der zugehörigen Matrixelemente sowie verschiedene Konstruktionen zur Verwaltung der beteiligten Konfigurationsräume.

Die verschiedenen algebraischen Probleme werden im ersten Abschnitt erläutert. Im zweiten Abschnitt wird die Berechnung der auftretenden Matrixelemente diskutiert. Im dritten Abschnitt folgt ein Überblick über das Programmpaket `diesel` und die Schnittstellen zu den Programmpaketen `MOLCAS`[73] und `TURBOMOLE`[74]. Die Verwaltungsstrukturen für die selektierten Konfigurationsräume werden bereits bei Hanrath ausführlich dokumentiert [43].

4.1 Algebraische Probleme

4.1.1 Eigenwertprobleme

Eigenwertprobleme sind bei der Ermittlung der verschiedenen Modellfunktionen sowie bei der Diagonalisation des effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}^{2nd}$ zu lösen.

Wenn die Eigenfunktionen des auf den Referenzraum $\mathbb{V}_{ref}$ projezierten Hamiltonoperators als Modellfunktionen verwendet werden sollen, muß das Eigenwertproblem

$$P_r H P_r |\alpha_r\rangle \quad = \quad E_{\alpha_r} |\alpha_r\rangle$$

gelöst werden. Die Matrix $P_r H P_r$ ist im allgemeinen von kleinerer Dimension ($dim(\mathbb{V}_{ref}) < 1000$ CSFs), so daß das Jacobi-Verfahren zur Lösung des Gleichungssystems benutzt werden kann. Wenn die Eigenfunktionen des auf den selektierten Raum $\mathbb{V}_c = \mathbb{V}_{ref} \cup \mathbb{V}_{SD}^{selCI}$ projezierten Hamiltonoperators als Modellfunktionen verwendet werden sollen, so muß das Eigenwertproblem

$$P_c H P_c |\alpha_c\rangle \quad = \quad E_{\alpha_c} |\alpha_c\rangle$$

gelöst werden. Da der selektierte Raum unter Umständen sehr große Dimensionen erreichen kann, aber im allgemeinen nur zu den niedrigsten Eigenwerten die Eigenvektoren von Interesse sind, wird das iterative Verfahren von Davidson und Liu verwendet. [75, 76] Die Energien in zweiter Ordnung Störungstheorie sind durch die Diagonalisation des effektiven Hamiltonoperators zugänglich.

$$\mathcal{H}_C^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle \quad = \quad E_a^{2nd}|\eta_a^{2nd}\rangle$$

Zur Lösung dieses Eigenwertproblems wird das Verfahren von Peters, Wilkinson, Parlett und Reinsch [77, 78, 79, 80] verwendet. Dieses ermöglicht die Berechnung komplexwertiger Eigenwerte, die bei der Diagonalisation des nicht-hermiteschen, inter-mediär normierten, effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}_I^{2nd}$ auftreten können.

4.1.2 Lineare Gleichungssysteme

Zur Ermittlung der Matrixelemente des Wellenoperatoren muß für jede Modellfunktion $|\alpha\rangle$ ein lineares Gleichungssystem der Form

$$\sum_{i \in Q_{SD}} \langle j|(E_\alpha^{(0)} - H_0^\alpha)|i\rangle\langle i|\Omega_P^{(1)}|\alpha\rangle = \langle j|H|\alpha\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d) \tag{4.1}$$

gelöst werden. In kompakter Weise läßt sich dies schreiben als

$$A^\alpha \cdot \vec{x}^\alpha = \vec{b}^\alpha$$

wobei die Elemente der Matrix A gegeben sind durch

$$A_{ji}^\alpha = \langle j|(E_\alpha^{(0)} - H_0^\alpha)|i\rangle$$

$E_\alpha^{(0)}$ und H_0^α bezeichnen die Energie nullter Ordnung sowie den Modelloperator des Zustandes $|\alpha\rangle$. Die Einträge des Residuumvektors $\vec{b}^\alpha$ sind gegeben durch $b_j^\alpha = \langle j|H|\alpha\rangle$. Die Einträge des Lösungvektors $\vec{x}^\alpha$ sind die gesuchten Matrixelemente des Wellenoperators erster Ordnung $x_i^\alpha = \langle i|\Omega^{(1)}|\alpha\rangle$. Zur iterativen Lösung der Gleichungssysteme wird das Verfahren der konjugierten Gradienten von Hestenes und Stiefel verwendet (siehe zum Beispiel Stoer und Burlisch [81]).

4.2 Berechnung der Matrixelemente

Im folgenden werden die Ausdrücke für die Matrixelemente des Hamiltonoperators H, des Modelloperators H_0 und des effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung $\mathcal{H}^{2nd}$ wiedergegeben. Die Matrixelemente von H und H_0 werden jeweils zwischen zwei Configuration State Functions (CSFs) benötigt. Die Ausdrücke lassen sich vereinfachen zu Summen von Integralen über Raumorbitale

und Spinfunktionen. Die Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung $\mathcal{H}^{2nd}$ werden jeweils zwischen zwei Modellfunktionen gebildet und lassen sich aus zuvor berechneten Matrixelementen des Hamiltonoperators und des Wellenoperators erster Ordnung bestimmen.

Von Pless [82] und Hanrath [43] wurden die Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators auf Basis des Ansatzes der Symmetrischen Gruppe (SGA) implementiert. Im folgenden wird ein kurzer Überblick gegeben. Für weitere Details sei auf die Literatur verwiesen.

Eine CSF $|\Phi_i\rangle$ ist gegeben als das antisymmetrisierte Produkt aus einer Konfiguration $|\Phi_I\rangle$, die die Verteilung der Elektronen in Raumorbitale ausdrückt und der N-Teilchen Spinfunktion $|\Theta^N_{SMn}\rangle$

$$|\Phi_i\rangle \quad = \quad \hat{\mathcal{A}}(|\Phi_I\rangle, |\Theta^N_{SMk}\rangle)$$

Dabei ist S der Gesamtspin der Wellenfunktion und M dessen z-Komponente. Der Index k ist der Entartungsindex. Der Antisymmetrisator ist definiert als

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} (-1)^P \mathcal{P}$$

Die Summe läuft über alle $N!$ Permutationen $\mathcal{P}$ der Symmetrischen Gruppe S_N, wobei P die Parität von $\mathcal{P}$ ist. Aus einer gegebenen Konfiguration $|\Phi_I\rangle$ mit ν einfach besetzten Raumorbitalen läßt sich bei gegebenen Werten für S und M eine Menge von

$$f_{S,\nu} = \binom{\nu}{\frac{1}{2}\nu - S} - \binom{\nu}{\frac{1}{2}\nu - S - 1}$$

entarteten CSFs konstruieren. Bei der Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators zwischen zwei CSFs $|\Phi_i\rangle = \hat{\mathcal{A}}(|\Phi_I\rangle, |\Theta^N_{SMk}\rangle)$ und $|\Phi_j\rangle = \hat{\mathcal{A}}(|\Phi_J\rangle, |\Theta^N_{SMl}\rangle)$ ist eine Trennung der Raum- und Spinanteile möglich.

$$\langle\Phi_i|H|\Phi_j\rangle \quad = \quad \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} (-1)^P \langle\Phi_I|H\mathcal{P}|\Phi_J\rangle \cdot \langle\Theta^N_{SMk}|\mathcal{P}|\Theta^N_{SMl}\rangle$$

Die Integrale

$$U_{kl}(\mathcal{P}) = \langle\Theta^N_{SMk}|\mathcal{P}|\Theta^N_{SMl}\rangle$$

sind die Matrixelemente der Darstellungsmatrizen $U(\mathcal{P})$ des Permutationsoperators $\mathcal{P}$ der Symmetrischen Gruppe S_N. Da alle CSFs, die aus einer Konfiguration konstruierbar sind, dasselbe Integral $\langle\Phi_I|H\mathcal{P}|\Phi_J\rangle$ für den Raumteil aufweisen, werden diese CSFs blockweise verarbeitet. Anstelle eines Matrixelementes zwischen zwei CSFs wird direkt der ganze Block der Hamiltonmatrix berechnet, der eine gemeinsame Konfiguration (Raumteil) aufweist. Die Blöcke werden im folgenden als

$$H_{IJ} = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} (-1)^P \langle\Phi_I|H\mathcal{P}|\Phi_J\rangle \cdot U(\mathcal{P})$$

geschrieben. Analog lassen sich die von den CSFs zweier Konfigurationen aufgespannten Blöcke der Matrix H_0^α schreiben, bei der es sich um die Darstellung des Modelloperators für den Zustand $|\alpha\rangle$ in einer CSF-Basis handelt.

$$(H_0^\alpha)_{IJ} = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} (-1)^P \langle \Phi_I | H_0^\alpha \mathcal{P} | \Phi_J \rangle \cdot U(\mathcal{P})$$

Im folgenden werden explizite Ausdrücke für die Matrixblöcke zwischen den CSFs zweier Konfigurationen in Form von Integralen über Raumorbitale und Spinintegralen wiedergegeben.

4.2.1 Matrixelemente des Hamiltomoperators H

Die Matrixelemente der Hamiltonmatrix H lassen sich als Summe von Produkten von Integralen über Raumorbitale mit Matrixelementen der Darstellungsmatrizen der Symmetrischen Gruppe formulieren. Die Integrale über Raumorbitale werden in Ein- und Zwei-Elekronenintegrale unterteilt. Die Ein-Elektronenintegrale sind definiert als

$$(p|q) = \int \phi_p^*(\vec{r})(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_I})\phi_q(\vec{r})d\vec{r} \tag{4.2}$$

wobei der Index I über alle Kerne läuft. r_I ist der Abstand zwischen Elektron und Kern I. Z_I ist die entsprechende Kernladung. ∇^2 ist die zweite Ableitung nach den Ortskoordinaten des Elektrons. Die Zwei-Elektronenintegrale sind definiert als

$$(pq|rs) = \int\int \frac{\phi_p^*(\vec{r}_1)\phi_r^*(\vec{r}_2)\phi_q(\vec{r}_1)\phi_s(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{4.3}$$

$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ist der Abstand zwischen den beiden Elektronen. $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ sind zugehörigen Ortsvektoren.

$U_S^{n_s}(P_{ij})$ bezeichnet die Darstellungmatrix für den Permutationsoperator P_{ij}. $U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s)$ ist die Darstellungsmatrix der Line-up Permutation $\mathcal{P}_q^s$. Diese ist definiert als die Permutation, die zwei Konfigurationen auf die großtmögliche Übereinstimmung bringt.

Im folgenden bezeichnen s_i und d_i diejenigen Raumorbitale, die in den beiden Konfigurationen $|\Phi_I\rangle$ und $|\Phi_J\rangle$ einfach bzw. doppelt besetzt sind. n_s und n_d bezeichnet die entsprechende Gesamtzahl der einfach bzw. doppelt besetzten Raumorbitale. Raumorbitale, deren Besetzung in den beiden Konfigurationen unterschiedlich ist, werden mit a, b, c und d bezeichnet. Die verschiedenen Ausdrücke sind nach Anregungsstufen $\Delta(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle)$ getrennt aufgeführt. Die Anregungsstufe gibt die Anzahl derjenigen Elektronen an, deren Verteilung auf Raumorbitale in den beiden Konfigurationen unterschiedlich ist.

1. $\Delta(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle) = 0$ (Diagonalelement):

$$
\begin{aligned}
H_{IJ} &= \Big[\sum_{i=1}^{n_s}(s_i|s_i) \\
&+ \sum_{i=1}^{n_d}(2\cdot(d_i|d_i) + (d_id_i|d_id_i)) \\
&+ \sum_{i=1}^{n_s}\sum_{j=i+1}^{n_s}(s_is_i|s_js_j) \\
&+ 2\cdot\sum_{i=1}^{n_s}\sum_{j=1}^{n_d}(s_is_i|d_jd_j) \\
&+ 4\cdot\sum_{i=1}^{n_d}\sum_{j=i+1}^{n_d}(d_id_i|d_jd_j) \\
&- \sum_{i=1}^{n_s}\sum_{j=1}^{n_d}(s_id_j|d_js_i) \\
&- 2\cdot\sum_{i=1}^{n_d}\sum_{j=i+1}^{n_d}(d_id_j|d_jd_i)\Big]\cdot 1 \\
&+ \sum_{i=j+1}^{n_s}\sum_{j=1}^{n_s-1}(s_is_j|s_js_i)\cdot U_S^{n_s}(P_{ij})
\end{aligned}
$$

2. $\Delta(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle) = 1$ (Einfachanregung): Mit

$$
\begin{aligned}
I &= \Big[(a|b) \\
&+ \sum_{i=1}^{n_s}(ab|s_is_i)) \\
&+ \sum_{i=1}^{n_d}(2\cdot(ab|d_id_i) + (ad_i|d_ib))
\end{aligned}
$$

lassen sich drei Einfachanregungen unterscheiden (in eckigen Klammern ist das Anregungsmuster angegeben):

(a) Fall 11 $[b \leftrightarrow a]$:

$$
\begin{aligned}
H_{IJ} &= \Big[I \\
&+ \sum_{i=1}^{n_s}(as_i|s_ib)\cdot U_S^{n_s}(P_{ai})\Big]\cdot U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s)
\end{aligned}
$$

(b) Fall 12 $[a\,b^2 \leftrightarrow b\,a^2]$:

$$\begin{aligned} H_{IJ} &= \Big[- I - (ab|aa) - (ab|bb) \\ &+ \sum_{i=1}^{n_s} (as_i|s_ib) \cdot [1 + U_S^{n_s}(P_{ai})] \Big] \cdot U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s) \end{aligned}$$

(c) Fall 13 $[a^2 \leftrightarrow ab]$:

$$\begin{aligned} H_{IJ} &= \Big[I + (ab|aa) \\ &+ \sum_{i=1}^{n_s} (as_i|s_ib) \cdot U_S^{n_s}(P_{ai}) \Big] \cdot U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s) \end{aligned}$$

Fall 13 $[b^2 \leftrightarrow ab]$:

$$\begin{aligned} H_{IJ} &= \Big[I + (ba|bb) \\ &+ \sum_{i=1}^{n_s} (as_i|s_ib) \cdot U_S^{n_s}(P_{ai}) \Big] \cdot U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s) \end{aligned}$$

3. $\Delta(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle) = 2$ (Doppelanregung): Es lassen sich je nach Anregungsmuster zehn verschiedene Wechselwirkungsfälle unterscheiden. Die entsprechenden Blöcke der Hamiltonmatrix haben die allgemeine Form

$$H_{IJ} = [A_{IJ}(ac|bd) + B_{IJ}(ad|bc)] \cdot U_S^{n_s}(\mathcal{P}_q^s)$$

wobei A_{IJ} und B_{IJ} zwei Koeffizienten bezeichnen, deren genaue Form durch den jeweiligen Wechselwirkungsfall bestimmt wird.

4. $\Delta(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle) \geq 3$ (Anregung von drei oder mehr Elektronen):

$$H_{IJ} = 0$$

In der Implementation wird neben dem SGA-Formalismus auch der Formalismus des Table-CI verwendet. Dieser erlaubt eine kompaktere Unterteilung der Wechselwirkungsfälle. Für genauere Informationen zum Table-CI Formalismus sei auf Buenker et al. [83] sowie für die Verbindung von SGA und Table-CI auf Pless [82] und Hanrath [43] verwiesen.

4.2.2 Matrixelemente von H_0

Die Matrixelemente der Matrix H_0^α lassen sich analog zu den Hamiltonmatrixelementen als Summe von Produkten von Integralen über Raumorbitale mit

Matrixelementen der Darstellungsmatrizen der Symmetrischen Gruppe formulieren. Die Integrale über Raumorbitale sind identisch mit den Matrixelementen des verallgemeinerten Fockoperators für die Modellfunktion $|\alpha\rangle$

$$(p|F^\alpha|q) \quad = \quad F^\alpha_{pq} = (p|q) + \sum_{ij} D^\alpha_{ij}[(pq|ij) - \frac{1}{2}(pi|jq)] \tag{4.4}$$

wobei D^α_{ij} das entsprechende Matrixelement der Einteilchen-Dichtematrix von $|\alpha\rangle$ bezeichnet.

Im folgenden bezeichnen s_i und d_i diejenigen Raumorbitale, die in den beiden Konfigurationen $|\Phi_I\rangle$ und $|\Phi_J\rangle$ einfach bzw. doppelt besetzt sind. n_s und n_d bezeichnet die entsprechende Gesamtzahl der einfach bzw. doppelt besetzten Raumorbitale. Raumorbitale, deren Besetzung in den beiden Konfigurationen unterschiedlich ist, werden mit a und b bezeichnet. Die verschiedenen Ausdrücke sind nach Anregungsstufen $\Delta(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle)$ getrennt aufgeführt. Die Anregungsstufe gibt die Anzahl derjenigen Elektronen an, deren Verteilung auf Raumorbitale in den beiden Konfigurationen unterschiedlich ist.

1. $\Delta(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle) = 0$ (Diagonalelement):

$$(H^\alpha_0)_{IJ} \quad = \quad \Big[\sum_{i=1}^{n_s}(s_i|F^\alpha|s_i) + \sum_{i=1}^{n_d}(2\cdot(d_i|F^\alpha|d_i)\Big]\cdot 1$$

2. $\Delta(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle) = 1$ (Einfachanregung)

$$(H^\alpha_0)_{IJ} \quad = \quad (a|F^\alpha|b)\cdot U^{n_s}_S(\mathcal{P}^s_q)$$

3. $\Delta(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle) \geq 2$ (Anregung von zwei oder mehr Elektronen):

$$(H^\alpha_0)_{IJ} = 0$$

Der Spinanteil wird für Einfachanregungen durch die Darstellungsmatrizen $U^{n_s}_S(\mathcal{P}^s_q)$ der Line-Up Permutation $\mathcal{P}^s_q$ ausgedrückt.

4.2.3 Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators zweiter Ordnung $\mathcal{H}^{2nd}$

Der effektive Hamiltonoperator $\mathcal{H}^{2nd}_C$, der zu diagonalisieren ist, ist durch Symmetrisierung der intermediär normierten Operators $\mathcal{H}^{2nd}_I$ hervorgegangen.

$$\mathcal{H}^{2nd}_C = \frac{1}{2}(\mathcal{H}^{2nd}_I + (\mathcal{H}^{2nd}_I)^\dagger)$$

Die Matrixelemente des intermediärer normierten Operators $\mathcal{H}_I^{2nd}$ werden jeweils zwischen zwei Modellfunktionen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ gebildet.

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\mathcal{H}_I^{2nd}|\alpha\rangle &= \langle\alpha|H(1+\Omega_P^{(1)})|\beta\rangle \\ &= E_\alpha^{1st}\delta_{\alpha\beta} + \langle\alpha|H\Omega_\beta^{(1)}|\beta\rangle \\ &= E_\alpha^{1st}\delta_{\alpha\beta} + \sum_{i\in Q_{SD}} \langle\alpha|H|i\rangle\langle i|\Omega_\beta^{(1)}|\beta\rangle\end{aligned}$$

Die Bezeichnung E_α^{1st} steht für die Summe aus den Energien nullter und erster Ordnung.

$$E_\alpha^{1st} = E_\alpha^{(0)} + E_\alpha^{(1)}$$

Die Modellfunktionen $|\alpha\rangle$ sind Eigenfunktionen des Hamiltonoperators, der auf den Referenzraum oder einen selektierten Konfiguration projeziert wurde. Die Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators $\mathcal{H}^{2nd}$ zweiter Ordnung lassen sind aus Matrixelementen des Hamiltonoperators H und Matrixelementen des Wellenoperators $\Omega_\alpha^{(1)}$ erster Ordnung berechnen. Erstere werden bereits oben diskutiert. Die Matrixelemente des Wellenoperators erster Ordnung sind im Falle im allgemeinen durch die Lösung des linearen Gleichungssystems

$$\sum_{i\in Q_{SD}} \langle j|(E_\alpha^{(0)} - H_0^\alpha)|i\rangle\langle i|\Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle = \langle j|H|\alpha\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, d)$$

bestimmbar. Falls in einem Teil des Entwicklungsraum erster Ordnung ein diagonal projezierter Modelloperator verwendet wird, sind die Matrixelemente von $\Omega_\alpha^{(1)}$ direkt bestimmbar.

$$\langle j|\Omega_\alpha^{(1)}|\alpha\rangle = \frac{\langle i|H|\alpha\rangle}{(E_\alpha^{(0)} - \langle i|F^\alpha|i\rangle)}$$

4.3 Programmpaket und Schnittstellen

In Abbildung (4.1) sind die einzelnen Schritte des in Abschnitt (3.3) vorgestellten Algorithmus einzelnen Programmen zugeordnet. Diese seien im folgenden kurz beschrieben.

- `refgen`: Automatische Erzeugung eines Referenzraumes nach dem Algorithmus von Hanrath [43]. Alternativ kann der Referenzraum auch von Hand eingegeben werden. Dies kann in Form einzelner Konfigurationen oder durch die Definition eines beschränkten aktiven Raumes (engl. restricted active space, RAS) geschehen.

- `mpsel`: Durchführung der Selektion auf MRMP2 Niveau unter Verwendung des diagonal projezierten Modelloperators. Dazu muß zunächst die auf den Referenzraum projezierte Hamiltonmatrix diagonalisiert werden. Alle Konfigurationen des Entwicklungsraumes $\mathbb{V}_{SD}$ erster Ordnung müssen erzeugt werden. Je nach Größe der zu erwartenden Wechselwirkung ist die Aufsummierung der Beiträge zum effektiven Hamiltonoperator oder die Speicherung der Konfiguration zur späteren Verwendung nötig.

- `diag`: Bestimmung der tiefsten Eigenwerte und zugehörigen Eigenvektoren der Hamiltonmatrix, die auf den selektierten Raum $\mathbb{V}_c$ projeziert ist.

- `msmrmp`: Durchführung der MSMRMP2 Rechnung unter Verwendung der zuvor bestimmten Eigenvektoren als Modellfunktionen. Nach der Lösung der linearen Gleichungssysteme werden die Beiträge zum effektiven Hamiltonoperator berechnet und gespeichert.

- `heff`: Zusammenbau des effektiven Hamiltonoperators aus den Beiträgen, die in den Programmen `mpsel` und `msmrmp` berechnet wurden; anschließend Bestimmung von Eigenwerte und Eigenvektoren.

Das Zusammenspiel der einzelnen Programme wird vom Programm `diesel` übernommen. Als externe Informationen werden die Molekülorbitale und die zugehörigen Ein- und Zwei-Elektronenintegrale benötigt. Darüberhinaus sind die Kern-Kern Abstoßung und die Energiebeiträge der nicht-korrelierten Elektronen zur späteren Berechnung der Gesamtenergie nötig[1]. Die externen Informationen können mit den Programmpaketen `MOLCAS` und `TURBOMOLE` erzeugt werden und über wohldefinierte Schnittstellen eingelesen werden.

4.3.1 Schnittstelle zum Programmpaket `MOLCAS`

Abbildung (4.2) zeigt das Zusammenwirken des `diesel` Programmpakets mit dem `MOLCAS`-Programmpaket. Alle externen Daten werden über die Datei `fort.31` ausgetauscht. Die selektierten Konfigurationsräume werden vom Programm `mpsel` in die Dateien `ConfTree.dat` geschrieben. Die vom Programm `diag` erzeugten Eigenvektoren werden über die Dateien `Eigenvectors.dat` ausgetauscht. Die einzelnen Beiträge des effektiven Hamiltonoperators werden in den Programmen `mpsel` und `msmrmp` berechnet und in die Dateien `h_eff.sel.dat` bzw. `h_eff.mrpt.dat` geschrieben. Das Programm `heff` liest diese ein. Gegebenenfalls wird $\mathcal{H}_{unsel}$ transformiert. Der zusammengesetzte effektive Hamiltonoperator wird diagonalisiert. Die Eigenvektoren aus dem selektierenden CI werden

[1] Die Summe aus Kern-Kern Abstoßung und Energiebeiträgen von nichtkorrelierten Elektronen wird in der englisch-sprachigen Literatur auch als core-Energie bezeichnet.

transformiert. Anschließend können mit dem Programm `dens` Einteilchen CI-Dichtematrizen berechnet werden. Alle Progammabläufe werden durch das Treiberprogramm `diesel` ausgeführt und die Ergebnisse aufgearbeitet.

4.3.2 Schnittstelle zum Programmpaket TURBOMOLE

Die Wirkungsweise der TURBOMOLE-Schnittstelle ist in Abbildung (4.3) wiedergegeben. Die Kommunikationen zwischen den einzelnen Programmen verläuft auf die gleiche Weise, wie bei der Verwendung der MOLCAS Schnittstelle, allerdings existieren Unterschiede es beim Einlesen der Molekülorbital- und Integralinformationen sowie bei der Berechnung molekularer Eigenschaften.

Die beiden Dateien `oneint` und `bkji` werden von den Programmen `ritraf` und `oneint` erzeugt. Die Datei `oneint` enthält die Ein-Elektronenintegrale, die Kern-Kern Abstoßung sowie weitere Informationen über die MOs. Die Datei `bkji` enthält die Dreizentren-Integrale B_i^{pq}, aus denen die approximierte Zwei-Elektronenintegrale berechnet werden können.[2]

$$(pq|rs) \approx (pq|rs)_{RI} := \sum_i B_i^{pq} B_i^{rs}$$

Die Zwei-Elektronenintegrale $(ab|cd)$ werden im allgemeinen auch als Zwei-Elektronen-Vierzentren-Integrale bezeichnet. Die Größen B_i^{pq} werden auch als RI-Integrale bezeichnet und sind gegebend durch

$$B_i^{pq} = \sum_j (pq|j) V_{ij}^{-1/2}$$

Darin bezeichnet

$$(ab|j) = \int \phi_p(\vec{r_1})^* \phi_q(\vec{r_1}) \frac{1}{r_{12}} \xi_j(\vec{r_2}) d\vec{r_1} d\vec{r_2}$$

die Dreizentren-Integrale und

$$V_{ij} = (i|j) = \int \xi_i(\vec{r_1})^* \frac{1}{r_{12}} \xi_j(\vec{r_2}) d\vec{r_1} d\vec{r_2}$$

die Zweizentren-Integrale. Die Basis aus den Funktionen $\xi_i(\vec{r_1})$ werden auch als Hilfsbasis bezeichnet. Sie wird, genau wie die Funktionen $\phi_p(\vec{r_1})$, in Form von Gaussfunktionen dargestellt, umfaßt im allgemeinen aber einen etwa dreimal

[2] RI steht für den englisch-sprachigen Ausdruck Resolution of the Identity Method und wird durch Herleitung Integralformel motiviert. Für eine ausführliche Herleitung und Angaben der Genauigkeiten dieser Näherung sei auf die Literatur verwiesen [84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91].

größeren Satz an Funktionen, der auch deutlich diffusere Funktionen als die eigentliche Atomorbital-Basis enthält.

Der Vorteil bei der Verwendung dieser Integralnäherungsmethode liegt in der deutlichen Reduzierung des für die Integrale benötigten Speicherplatzes von ursprüglich etwa N^4 auf etwa $N_{hilf} \cdot N^2 \approx 3N^3$.

Die Berechnung molekularer Eigenschaften wie Übergangsdipolmomente und Rotationstärken erfolgt über das Programm `excited`. Im Programm `excited` werden zunächst die Einteilchen CI-Dichtematrizen transformiert auf ein Format, das vom Programm `tmwfn` verarbeitet werden kann. Vom Programm `tmwfn` werden die MO-Informationen mit den Dichtematrizen zu kombiniert. Anschließend werden mit dem Programm `proper` elektronische und magnetische Übergangsdipolmomente sowie Rotationsstärken berechnet. Alle Programmaufrufe (`tmwfn` und `proper`) und die Datenaufbereitung erfolgen durch das Programm `excited`. Desweiteren ist mit Programm `proper` die Durchführung verschiedener Populationsanalysen möglich. Die Programme `ritraf`, `oneint`, `tmwfn` und `proper` wurden von S. Grimme und M. Waletzke zur Verfügung gestellt.

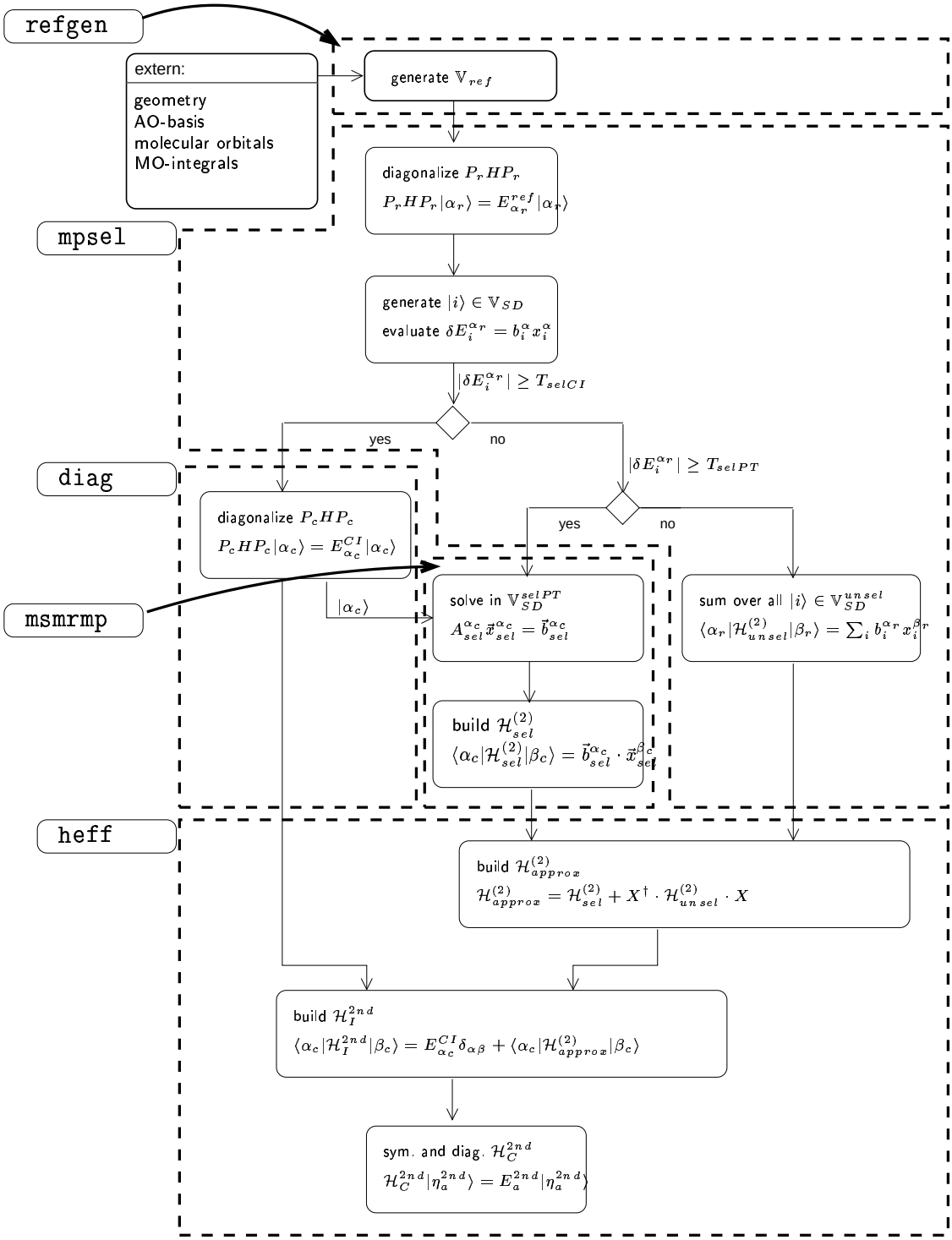

Abbildung 4.1: Algorithmus zur Durchführung einer MSMRMP2-Rechnung unter Verwendung eines teilweise diagonal projezierten Modelloperators und Modellfunktionen, die aus einem selektierenden CI-Verfahren stammen. Eingezeichnet ist die Unterteilung der einzelnen Schritte in die verschiedenen Programme.

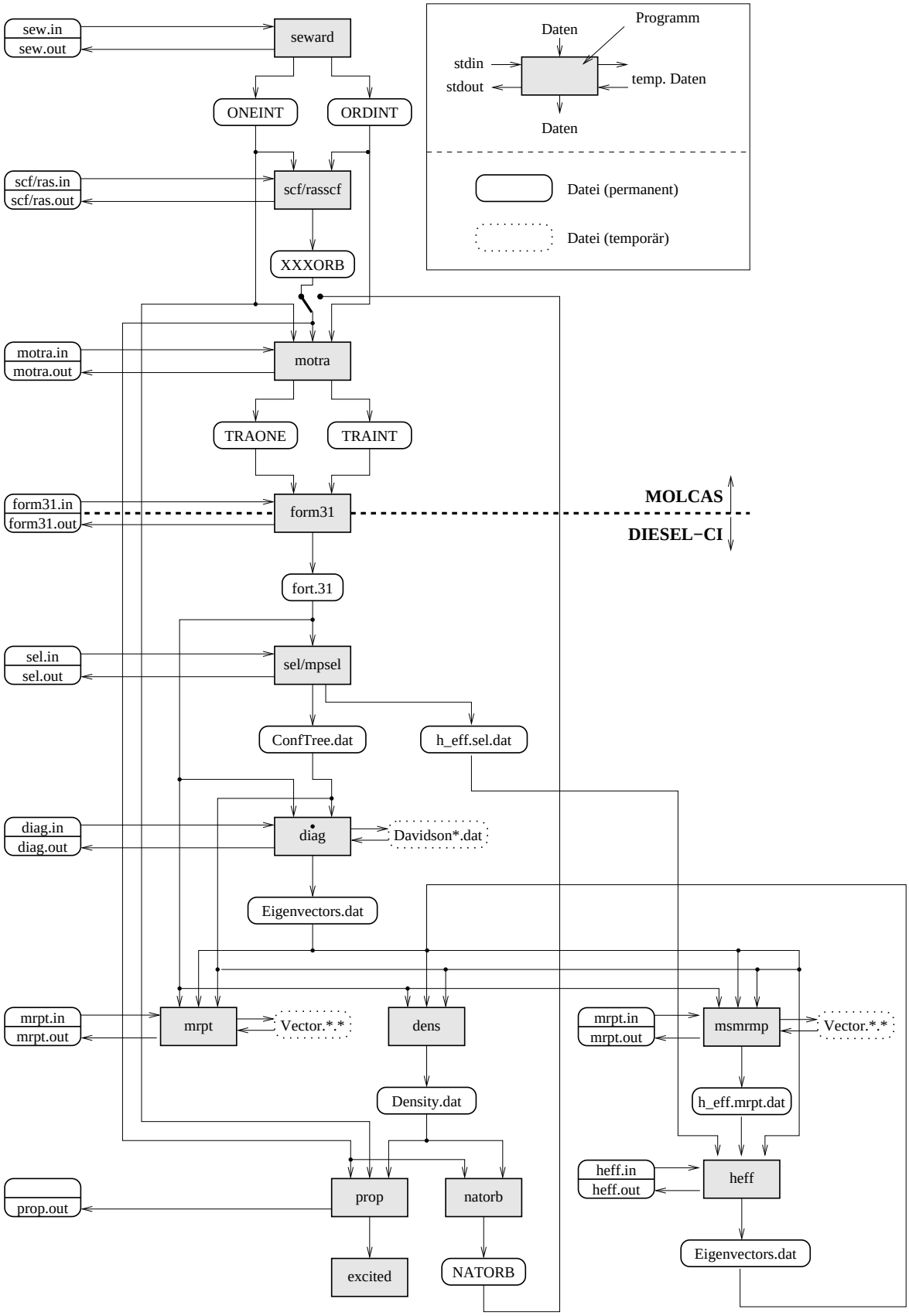

Abbildung 4.2: Programme und Datenfluß bei Benutzung der MOLCAS Schnittstelle

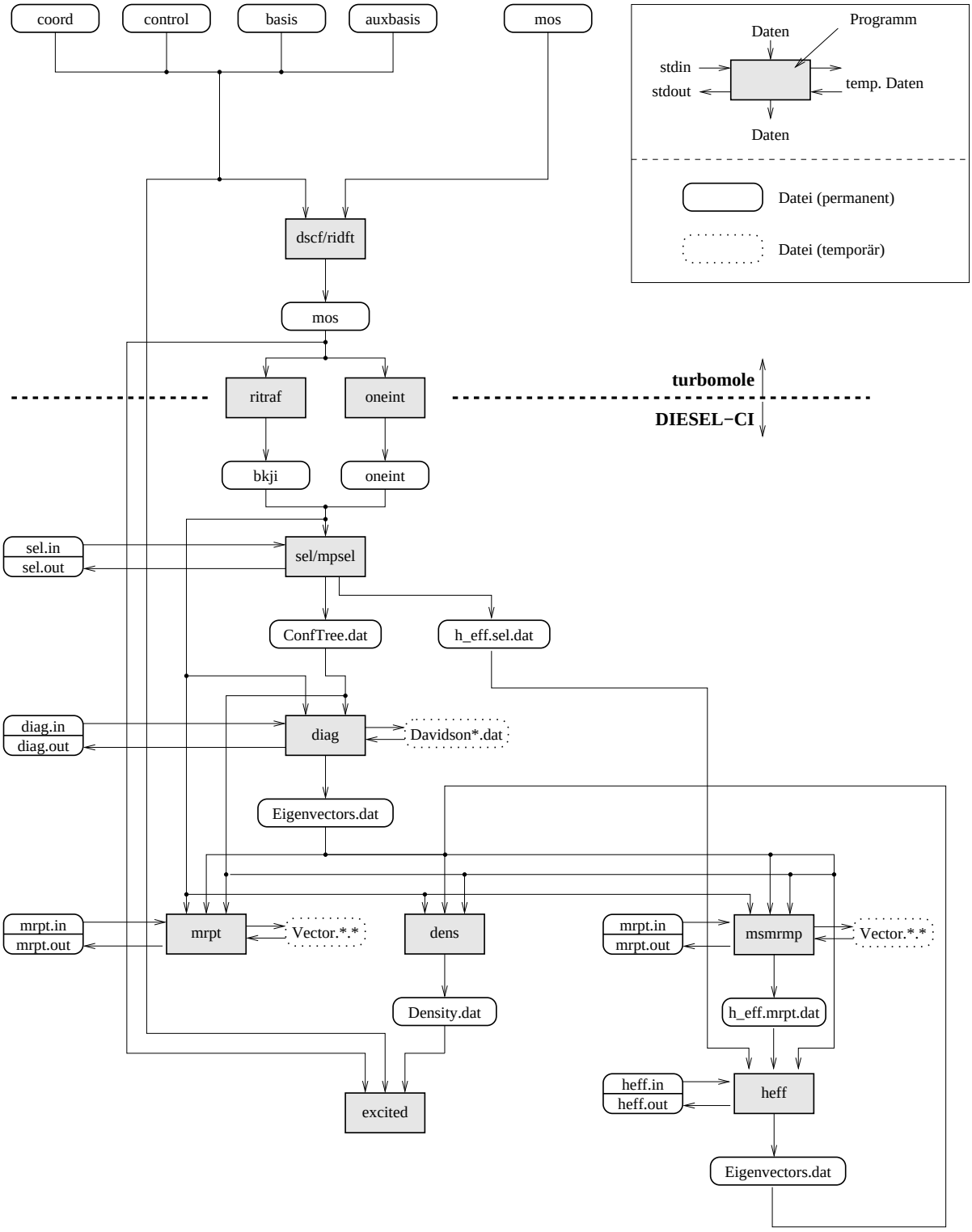

Abbildung 4.3: Programme und Datenfluß bei Benutzung der TURBOMOLE Schnittstelle

Kapitel 5

Anwendungen

5.1 Circular-Dichroismus Spektrum von (S,S)-Trans-2,3-Dimethyloxiran

5.1.1 Theorie

Die Rotationsstärke für den Übergang zwischen einem Ausgangszustand $|\Psi_i\rangle$ und einem Endzustand $|\Psi_f\rangle$ läßt sich mit der Rosenfeld-Gleichung berechnen

$$R_{if} = Im(\vec{\mu}_{if} \cdot \vec{m}_{if}) \tag{5.1}$$

$$= Im(\langle\Psi_i|\vec{\mu}|\Psi_f\rangle \cdot \langle\Psi_i|\vec{m}|\Psi_f\rangle \tag{5.2}$$

wobei der elektronische und der magnetische Dipolmomentoperator, $\vec{\mu}$ bzw. $\vec{m}$ gegeben sind durch

$$\vec{\mu}^L = -e\sum_k \vec{r}_k \tag{5.3}$$

und

$$\vec{m} = \frac{e}{2mc}\sum_l \vec{r}_l \times \vec{p}_l \tag{5.4}$$

Die Summen laufen jeweils über alle Elektronen. $\vec{r}_l$ und $\vec{p}_l$ sind die Ortsvektoren bzw. die Impulse des l-ten Elektron. e und m bezeichnen die Elementarladung bzw. die Masse des Elektrons. c ist die Lichtgeschwindigkeit. Einsetzen in die Rosenfeld-Gleichung liefert. [1]

$$R^L_{if} = Im(\langle\Psi_i| - e\sum_k \vec{r}_k|\Psi_f\rangle \cdot \langle\Psi_i|\frac{e}{2mc}\sum_l \vec{r}_l \times \vec{p}_l|\Psi_f\rangle) \tag{5.5}$$

[1] In Geschwindigkeitsform lautet dieser Ausdruck

$$R^V_{if} = \frac{e^2\hbar^3}{2m^2c(E_f - E_i)}\langle\Psi_i|\sum_k \vec{\nabla}_k|\Psi_f\rangle \cdot \langle\Psi_i|\sum_l \vec{r}_l \times \vec{\nabla}_l|\Psi_f\rangle$$

$$= \quad Im(\langle\Psi_i| - e\sum_k \vec{r}_k|\Psi_f\rangle \cdot \langle\Psi_i|\frac{-e\hbar}{2mci}\sum_l \vec{r}_l \times \vec{\nabla}_l|\Psi_f\rangle) \tag{5.6}$$

$$= \quad \frac{e^2\hbar}{2mc}\langle\Psi_i|\sum_k \vec{r}_k|\Psi_f\rangle \cdot \langle\Psi_i|\sum_l \vec{r}_l \times \vec{\nabla}_l|\Psi_f\rangle \tag{5.7}$$

5.1.2 Arbeiten anderer Autoren

Die elektronische Struktur des (S,S)-Trans-2,3-Dimethyloxiran ((S,S)-DMO) (siehe Abb. (5.1)) und die Konsequenzen für das elektronische Anregungsspektrum seien im folgenden kurz diskutiert. (S,S)-DMO weist im Gleichgewicht des Grundzustands C_2-Symmetrie auf. Das höchste besetzte Orbital (HOMO) ist das nichtbindende $n(p)$ $(9b)$ Orbital am Sauerstoff. Energetisch nahezu entartet mit diesem ist das σ $(11a)$ Orbital, das zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Ringes bindend ist.

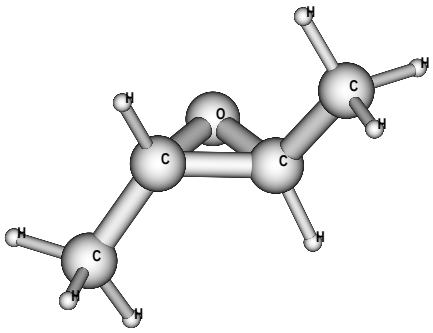

Abbildung 5.1: (S,S)-Trans-2,3-Dimethyloxiran ((S,S)-DMO)

Die vertikale Ionisation aus dem n Orbital erfolgt bei 9.98 eV [92]. Für die vertikale Ionisation aus dem σ Orbital werden 11.5 eV gemessen, gegenüber 10.2 eV bei adiabatischer Ionisation [92]. Der große Unterschied in vertikaler und adiabatischer Ionisation gibt einen Hinweis darauf, daß das entsprechende Ion im 1^1A Zustand eine andere Gleichgewichtsgeometrie aufweist als der neutrale Grundzustand. Eine Verlängerung des CC-Bindungsabstands erscheint dabei plausibel. Das elektronische Anregungspektrum ist von den Rydberg-Serien geprägt, die durch Anregungen aus dem n bzw. dem σ Orbital hervorgehen. Für die Anregungen aus dem σ-MO ist wie bereits beim zugehörigen positiven Ion (1^1A Zustand)

diskutiert mit einer Relaxation der Geometrie zu rechnen, wobei insbesondere die Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Ringes eine Verlängerung erfahren sollte.

Die untersten unbesetzen Molekülorbitale sind das $3s$ Rydberg Orbital, die drei $3p$ Rydberg Orbitale sowie die fünf $3d$ Rydberg Orbitale. Im folgenden wird das $3p$, das entlang der C_2-Drehachse ausgerichtet ist, mit $3p_z$ bezeichnet. Die beiden dazu orthogonalen $3p$ Orbitale werden mit $3p_1$ und $3p_2$ bezeichnet.

Das Circulardichroismus-Spektrum von (S,S)-DMO wurde im Rahmen mehrerer experimenteller und theoretischer Arbeiten umfangreich untersucht. Experimentelle Gasphasen-Spektren wurden im Ultravioletten und Vakuum-Ultravioletten von Cohen et al. [93] sowie von Breest et al. [94] mit Synchrotronstrahlung aufgenommen.

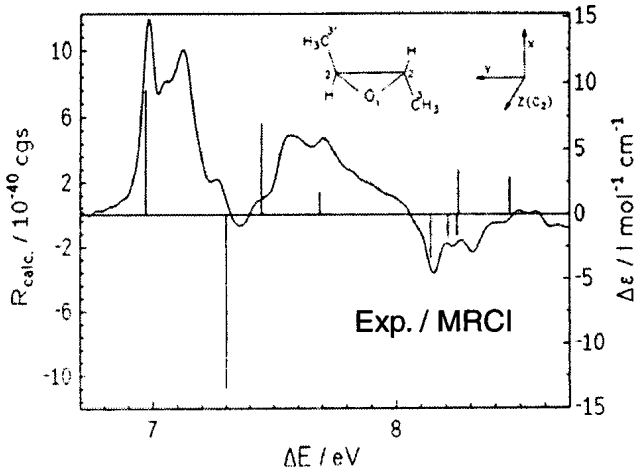

Abbildung 5.2: CD-Spektrum von (S,S)-DMO, entnommen aus [94]; Das Strichsprektrum zeigt die mit MRDCI berechneten Übergänge

Die ersten *ab-initio* Rechnungen wurden von Carnell et al. [95] auf MRD-CI Niveau durchgeführt. Abbildung (5.2) und Tabelle (5.1) zeigen das experimentelle Spektrum von Breest et al. zusammen mit den von Carnell et al. berechneten Rotationsstärken. Die ab-initio Daten erlauben eine korrekte Zuordnung des richtigen Enantiomers. Für den niedrigsten Übergang $n \rightarrow 3s$ bei 6.97 eV wird eine stark positive Rotationsstärke ($7.63 \cdot 10^{-40}$ cgs) ermittelt, gefolgt von den drei $n \rightarrow 3p$ Übergängen bei 7.30 eV, 7.45 eV und 7.69 eV. Als Rotationsstärken wurden $-10.75 \cdot 10^{-40}$ cgs, $5.65 \cdot 10^{-40}$ cgs bzw $1.44 \cdot 10^{-40}$ cgs berechnet. Experimentell wurden für die Bande von 6.70 bis 7.32 eV eine Rotationsstärke von $10.1 \cdot 10^{-40}$ cgs bestimmt [96]. Diese wurde dem $n \rightarrow 3s$ Übergang zugeordnet. Für die Banden zwischen 7.33 und 7.40 eV und zwischen 7.40 und 8.06 eV wurden Rotationsstärke von $-0.2 \cdot 10^{-40}$ cgs bzw. $+6.2 \cdot 10^{-40}$ cgs gemessen [96]. Die erstere der beiden Banden wurde dem energetisch tiefsten $n \rightarrow 3p$ Übergang zugeordnet,

letztere den beiden anderen $n \to 3p$ Übergängen. Auffallend ist die starke Diskrepanz beim tiefsten $n \to 3p$ Übergang zwischen berechneter Rotationsstärke ($-10.75 \cdot 10^{-40}$ cgs) und gemessener Bande ($-0.2 \cdot 10^{-40}$ cgs). Desweiteren ist unklar, ob das Profil der ersten Bande durch mehrere elektronische Übergänge oder durch Schwingungsprogression verursacht wird.

Anregung	Symmetrie	MRD-CI[95]			Experiment[94, 97]		
		ΔE	f	R	ΔE	f	R
$n \to 3s$	B	6.97	11.6	7.63	6.97		9.48
$n \to 3p_1$	A	7.30	11.2	-10.75	7.35		-0.13
$n \to 3p_z$	B	7.45	12.7	5.65	7.56		6.18
$n \to 3p_2$	A	7.69	0.6	1.44			
$n \to 3d$	B	$8.14 \cdots 8.25$	6.9	-2.62	$8.15 \cdots 8.31$		-2.12
$\sigma \to 3s$	A	9.21	1.2	-1.28			
$\sigma \to 3p_1$	B	9.53	30.0	-1.36	$8.0 \cdots 9.0$		
$\sigma \to 3p_z$	A	9.90	4.6	0.10			
$\sigma \to 3p_2$	B	10.01	1.4	0.48			

Tabelle 5.1: (S,S)-DMO: Die MRD-CI Werte (aus [95]) wurden um -0.25 eV geschiftet. Experimentelle Werte zitiert nach [95]. ΔE in eV, f in $\times 10^{-3}$ a.u, R in 10^{-40} cgs. Für die $n \to 3d$ Übergänge sind die Summen der f-Werte und der Rotationstärken angegeben.

Weitergehende Untersuchungen wurden von Grimme und Peyerimhoff [98] auf DFT-B3LYP/RPA Niveau unternommen. Die vertikalen Anregungsenergien, sowie Oszillatoren- und Rotationsstärken sind in Tabelle (5.2) wiedergegeben. Im Vergleich zu den MRDCI-Werten fallen die wesentlich niedriger berechneten Anregungen aus dem σ-Orbital auf. Die Rotationsstärke für die Anregung $n \to 3p_1$ wird mit $-12.6 \cdot 10^{-40}$ cgs sogar noch gegenüber MRDCI ($-10.75 \cdot 10^{-40}$ cgs) noch verstärkt. Eine genauere Untersuchung der untersten angeregten Zustände entlang der Mode der CC-Streckschwingung ($\nu(1^1A) = 1537$ cm^{-1}, B3LYP/VDZd) zeigt eine starke Mischung zwischen $A(n \to 3p_1)$ und $A(\sigma \to 3s)$ Zustand. Damit verbunden ist eine starke Abhängigkeit der Rotationsstärke vom CC-Bindungsabstand.

Autschbach et al. haben in einer kürzlich veröffentlichten Studie [99] verschiedene TDDFT-Ansätze zur Berechnung von CD-Spektren getestet. Die Ergebnisse für (S,S)-DMO sind in Tabelle (5.2) zusammengestellt. Es wurden GGA (LDA (Vosko-Wilk-Nussair [100] mit Gradientenkorrektur Becke88-Perdew86 (BP86) [101, 102, 103]), SAOP (statistical average of orbital potentials [104]) und GRAC

(gradient-regulated connection [105]) getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle (5.2) zusammengestellt. Die berechneten Anregungsenergien weisen Abweichungen von bis zu einem 1 eV gegenüber den MRDCI-Werten auf. Dagegen werden die Differenzen zwischen den einzelnen Anregungsenergien mit den unterschiedlichen Funktionalen relativ ähnlich berechnet. Bei Verwendung des GGA und GRAC-Ansatzes ist eine Verschiebung aller Energien in Richtung kleinerer Anregungsenergien festzustellen. Die stark negative Rotationsstärke, die in den anderen Studien dem A($n \rightarrow 3p_1$) Zustand zugeschrieben wird, wird hier entweder dem A($n \rightarrow 3p_2$) oder dem B($n \rightarrow 3p_z$) zugeordnet. Die unterschiedliche Zuordnung kann auf die teilweise Nichtberücksichtigung der Symmetrie in den Arbeiten von Autschbach et al. zurückgeführt werden.

Gegenüber den Arbeiten von Carnell et al.[95] und Grimme et al. [98], bei denen $+5.65 \cdot 10^{-40}$ cgs bzw. $+5.5 \cdot 10^{-40}$ cgs für den B($n \rightarrow 3p_z$) Zustand ermittelt werden, betragen die mit GGA und GRAC berechneten Rotationsstärken mit $+12.5 \cdot 10^{-40}$ cgs bzw. $+16.3 \cdot 10^{-40}$ cgs deutlich höhere Werte.

Anregung	Symmetrie	DFT/RPA [98]			GGA [99]			SAOP[99]			GRAC[99]		
		ΔE	f	R	ΔE	f	R	ΔE	f	R	ΔE	f	R
$n \to 3s$	B	7.04	10.0	10.9	5.86	12.4	10.3	6.92	11.1	15.0	6.28	12.6	15.5
$n \to 3p_1$	A	7.41	49.5	-12.6	6.20	0.12	5.17	7.26	0.08	2.28	6.63	0.002	-0.36
$n \to 3p_z$	B	7.66	7.0	5.5	6.61	10.3	12.5	7.76	17.5	-17.6	7.24	14.0	16.3
$n \to 3p_2$	A	7.47	2.7	4.9	6.33	11.1	-16.2	7.42	19.3	4.64	6.79	15.2	-13.2
$n \to 3d$	B	$8.19 \cdots 8.69$	22.0	-2.0									
$\sigma \to 3s$	A	7.63	2.8	10.6									
$\sigma \to 3p_1$	B	8.03	5.5	-1.6									
$\sigma \to 3p_z$	A	8.05	9.8	-10.8									
$\sigma \to 3p_2$	B	8.34	8.4	7.0									

Tabelle 5.2: (S,S)-DMO: Ergebnisse verschiedener Autoren mit DFT-Methoden. ΔE in eV, f in $\times 10^{-3}$ a.u, R in 10^{-40} cgs. Für die $n \to 3d$ Übergänge sind die Summen der f-Werte und der Rotationstärken angegeben. Die Rechnungen wurden bei der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes durchgeführt.

5.1.3 Ergebnisse mit MRDCI

Als AO-Basis wurde die nach-optimierten Huzinaga TZ-Basissätze von Ahlrichs et al. [52] verwendet. Die Basen an den Kohlenstoff-Atomen im Ring, am Sauerstoff-Atom und an den Wasserstoff-Atome wurden zusätzlich mit je einer Polarisationsfunktion (d bzw. p) versehen. Am Sauerstoff-Atom wurden zudem 3s, 4s, 3p und 3d Rydbergfunktionen [53] mit Exponenten $\alpha_{3s} = 0.028$, $\alpha_{4s} = 0.0066$, $\alpha_{3p} = 0.025$ und $\alpha_{3d} = 0.015$ plaziert.

In den Rechnungen wurden 24 Elektronen korreliert. Die Referenzräume wurden iterativ erzeugt ($T_{ref} = 0.005$). Die Referenzräume umfassten etwa 20-40 CSFs. Die vollständigen MRSDCI umfaßten circa 20 Millionen CSFs, von denen 3 Millionen CSFs ($T_{selCI} = 1 \cdot 10^{-7}$ a.u.) variationell behandelt wurden.

Anregung	Symmetrie	ΔE	f	R
$n \rightarrow 3s$	B	6.97	16.5	11.4
$n \rightarrow 3p_1$	A	7.33	16.4	-16.2
$n \rightarrow 3p_z$	B	7.51	20.3	11.2
$n \rightarrow 3p_2$	A	7.77	0.04	0.39
$n \rightarrow 3d$	B	8.13	15.2	-11.5
$n \rightarrow 3d$	B	8.19	0.03	0.25
$n \rightarrow 3d$	A	8.21	11.6	-3.7
$n \rightarrow 3d$	A	8.25	15.8	9.6
$n \rightarrow 3d$	B	8.25	3.2	-2.2
$\sigma \rightarrow 3s$	A	7.59	0.02	0.50
$\sigma \rightarrow 3p_1$	B	7.94	2.8	-6.6
$\sigma \rightarrow 3p_z$	A	8.21	25.6	-1.1
$\sigma \rightarrow 3p_2$	B	8.42	18.8	-4.9
$\sigma \rightarrow 3d$		8.78	0.57	-1.5
$\sigma \rightarrow 3d$		8.87	0.17	0.67
$\sigma \rightarrow 3d$		8.92	0.37	-0.43
$\sigma \rightarrow 3d$		8.96	9.1	2.7

Tabelle 5.3: (S,S)-DMO: Anregungsenergien, Oszillatoren- und Rotationsstärken mit MRDCI. ΔE in eV, f in 10^{-3} a.u, R in 10^{-40} cgs. Grundzustandsenergien: MRDCI (^2B MOs): -231.50026 a.u.; MRDCI (^2A MOs): -231.50169 a.u.

Für die Zustände der $n \rightarrow Ryd$ Serie wurden die MOs durch eine SCF-Rechnung des entsprechendes Kations (X^2B^+) erzeugt. Die Zustände der $\sigma \rightarrow Ryd$ Serie wurden mit MOs des 1^2A^+ Zustands des entsprechenden Kations be-

rechnet. Rotations- und Oszillatorenstärken wurden bezüglich des Grundzustands in den jeweiligen MOs berechnet. Die Anregungsenergien wurden bezüglich der MRDCI-Energie des Grundzustands in den MOs des 1^2A^+ Zustands des Kations berechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle (5.3) aufgeführt. Die $\sigma \rightarrow 3s$ und $\sigma \rightarrow 3p$ Anregungen werden über 1.5 eV niedriger ausgerechnet als in der früheren MRD-CI von Carnell et al.[95], weisen damit aber eine gute Übereinstimmung mit den DFT/RPA Werten von Grimme et al.[98] (vgl Tab. (5.2)) auf. Die Rotationsstärken für die $n \rightarrow 3s$ und $n \rightarrow 3p$ Anregungen werden mit den gleichen Vorzeichen aber größeren Beträgen als in den beiden zuvor genannten Arbeiten berechnet. Die Rotationsstärke für die $n \rightarrow 3p_1$ Anregung wird mit $-16.2 \cdot 10^{-40}$ cgs im Vergleich zum Experiment stark negativ berechnet, liegt aber in der gleichen Größenordnung wie die Ergebnisse der früheren MRDCI und DFT/RPA Studien. Für die $\sigma \rightarrow 3s$ Anregung wird $R = 0.50 \cdot 10^{-40}$ cgs vorrausgesagt, im Vergleich zu $R = -1.28 \cdot 10^{-40}$ cgs in der früheren MRDCI-Rechnung. Gegenüber dem DFT/RPA Wert von $R = 10.6 \cdot 10^{-40}$ cgs ist die Abweichung groß. Dies kann an einer unterschiedlich starken Mischung zwischen $\sigma \rightarrow 3s$ und $n \rightarrow 3p_1$ bzw. $n \rightarrow 3p_2$ in der DFT/RPA bzw. in der vorliegenden Arbeit liegen.

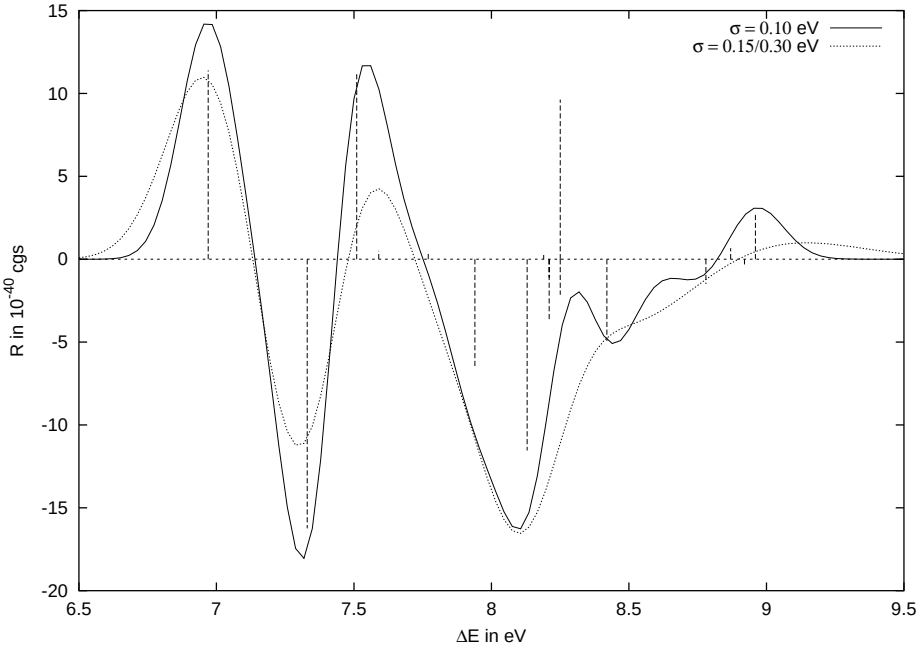

Abbildung 5.3: CD-Spektrum von (S,S)-DMO, berechnet mit MSMRMP2 und ^2A MOs

Ein Vergleich mit dem Experiment ist aufgrund des nicht-vertikalen Struktur der $\sigma \rightarrow Ryd$ Übergänge sowie der gegenseitigen Auslöschung einiger Peaks

schwierig. Die Darstellung der einzelnen Peaks durch Gausskurven und Summation der einzelnen Kurven ermöglicht einen qualitativen Vergleich mit dem experimentell aufgenommenen Spektrum.

$$R(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \sum_i R_i \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E-\Delta E_i}{\sigma}\right)^2}$$

Die Halbwertsbreite (engl. FWHM)ist $\Delta_{FWHM} = 2\sqrt{2\ln 2} \cdot \sigma$. Bei Betrachtung des experimentellen Spektrums (vgl. Abbb. (5.2)) ist eine Halbswertsbreite von 0.1 bis 0.2 eV für die experimentellen Peaks zu vermuten.

Abbildung (5.3) zeigt das auf diese Weise simulierte Spektrum. Für die Simulation wurde eine Varianz $\sigma = 0.10$ eV ($\Delta_{FWHM} = 0.24$ eV) eingestellt. Grimme et al. [98] gelangen zu einer besseren Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentellen Spektrum durch Vergrößerung der Varianz im simulierten Spektrum. Die theoretische Basis hierfür liefert die Notwendigkeit, Schwingungsmittelungen näherungsweise zu berücksichtigen. Desweiteren schlagen dieselben Autoren vor, den nicht-vertikalen Charakter der $\sigma \rightarrow Ryd$ Anregungen durch eine doppelt so große Varianz der entsprechenden Gaußkurven qualitativ wiederzugeben. In Abbildung (5.3) ist dieser Effekt durch eine weitere Simulation des CD-Spektrums veranschaulicht. Es wurde eine Varianz $\sigma = 0.15$ eV ($\Delta_{FWHM} = 0.35$ eV) für die $n \rightarrow Ryd$ Anregungen und $\sigma = 0.30$ eV ($\Delta_{FWHM} = 0.71$ eV) für die $\sigma \rightarrow Ryd$ Anregungen angenommen. Beide Simulationen geben im Bereich unterhalb von 9 eV den qualitativ richtigen Vorzeichenwechsel in den Banden wieder. Die Positionen der Nulldurchgänge werden nur geringfügig beeinflußt und sind bei 7.15 eV, 7.4 eV und 7.7 eV zu finden. Experimentell werden diese bei 7.3 eV, 7.4 eV und 8.0 eV abgelesen [96]. Die erste negative Bande wird deutlich zu stark simuliert. Die Vergrößerung der Varianzen führt hier zu einer Verbesserung der Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum. Die zweite positive Bande wird deutlich zu kurz wiedergegeben. Die Frage, wodurch das Doppelmaximum in der ersten Bande verursacht wird, muß jedoch weiter unbeantwortet bleiben.

5.1.4 Ergebnisse mit MSMRMP2

Die Details der Rechnungen entsprechen denen der CI-Rechnungen. Es wurden Rechnungen mit selektierendem MSMRMP2 auf Basis eines selektierenden CI durchgeführt. Als Selektionsschwellwerte $T_{selCI} = 10^{-5}$ a.u. (50.000 CSFs) und $T_{selPT} = 5 \cdot 10^{-6}$ a.u. (100.000 CSFs) gewählt. Es wurde je eine Rechnung mit Orbitalen des positiven ^{2}A bzw. ^{2}B Ions durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle (5.4) zusammengestellt. Es ist festzustellen, daß die Wahl der verwendeten MOs sowohl Energien als auch Oszillatoren- und Rotationstärken in verschiedenem Maße beeinflußt. Die Energien für die $n \rightarrow Ryd$ Anregungen schwanken um 0.1 eV. Die Anregungsenergien für die $\sigma \rightarrow Ryd$ Übergänge werden bei Verwendung von ^{2}A MOs in guter Übereinstimmung mit

Anregung	Symmetrie	^{2}A MOs			^{2}B MOs		
		ΔE	f	R	ΔE	f	R
		eV	10^{-3} a.u.	10^{-40} cgs	eV	10^{-3} a.u.	10^{-40} cgs
$n \to 3s$	B	6.91	7.4	9.4	6.82	8.9	11.3
$n \to 3p_1$	A	7.25	12.8	-16.9	7.15	12.1	-13.5
$n \to 3p_z$	B	7.41	12.3	10.6	7.32	14.2	8.7
$n \to 3p_2$	A	7.68	0.03	-0.52	7.64	0.08	-0.60
$n \to 3d$	B	8.15	14.8	-7.8	8.12	6.2	-5.8
$n \to 3d$	B	8.21	1.2	1.9	8.19	1.0	2.3
$n \to 3d$	A	8.23	7.0	0.35	8.21	0.66	-1.9
$n \to 3d$	A	8.27	25.9	10.5	8.22	3.5	-1.3
$n \to 3d$	B	8.30	1.4	-1.4	8.23	7.1	2.5
$\sigma \to 3s$	A	7.66	0.27	2.8	7.94	1.4	5.7
$\sigma \to 3p_1$	B	8.04	6.7	-3.2	8.38	8.6	2.8
$\sigma \to 3p_z$	A	8.30	7.8	-3.7	8.66	21.3	-1.5
$\sigma \to 3p_2$	B	8.41	14.9	-9.3	8.72	13.6	-11.3
$\sigma \to 3d$		8.94	0.7	-1.3	9.18	1.3	-2.5
$\sigma \to 3d$		9.03	0.3	0.78	9.38	1.3	1.8
$\sigma \to 3d$		9.07	0.8	-0.90			
$\sigma \to 3d$		9.12	7.6	2.1			

Tabelle 5.4: (S,S)-DMO: Ergebnisse mit MSMRMP2 bei Verwendung unterschiedlicher MOs

den MRDCI-Werten des vorigen Abschnitts berechnet. Diese werden bei Verwendung von ^{2}B MOs systematisch 0.3 eV höher berechnet. Bei den Oszillatorenstärken sind nur geringe Schwankungen für die Zustände unterhalb von 8.0 eV zu beobachten. Größere Schwankungen sind vorallem bei den $n \to 3d$ und $\sigma \to 3p$ Übergängen festzustellen. Teilweise kann dies durch eine Mischung der beteiligten Zustände untereinander verursacht worden sein. Die Situation verhält sich bei den Rotationsstärken sehr ähnlich. Von den energetisch tieferliegenden Zustände zeigt nur der A($\sigma \to 3s$) eine größere Abhängigkeit von der verwendeten MO-Basis: $2.8 \cdot 10^{-40}$ cgs mit ^{2}A MOs gegenüber $5.7 \cdot 10^{-40}$ cgs mit ^{2}B MOs. Die Rotationsstärke für den $n \to 3p_1$ Übergang wird sehr stark negativ berechnet.

In den Abbildungen (5.4) und (5.5) sind die simulierten CD-Spektren bei Ver-

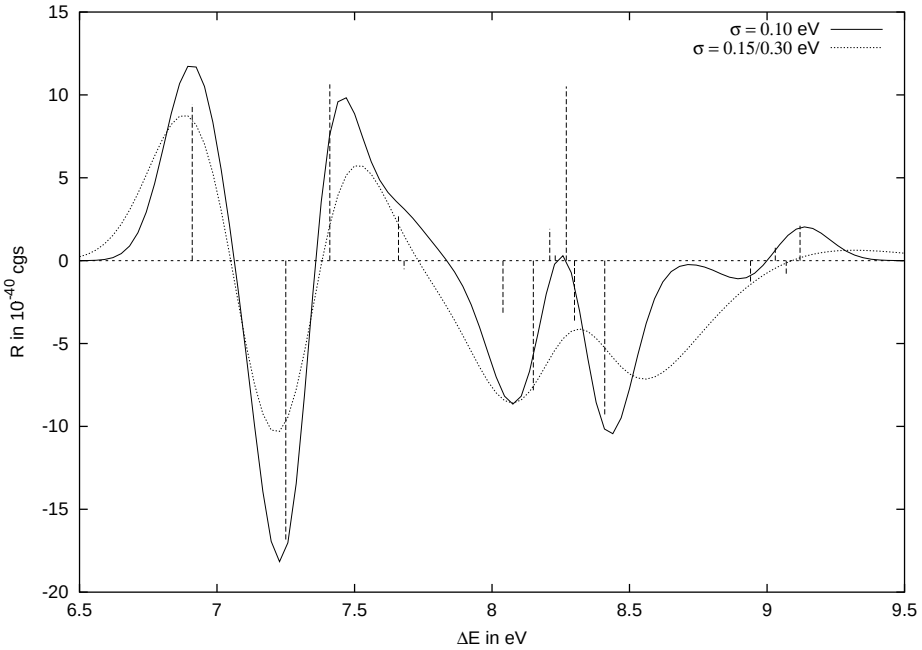

Abbildung 5.4: CD-Spektrum von (S,S)-DMO, berechnet mit MSMRMP2 und ^2A MOs

wendung der ^{2}A MOs bzw. der ^{2}B MOs gezeigt. Die Simulationen mit der Varianz $\sigma = 0.1$ eV zeigt bereits bei der dritten Bande ein qualitativ leicht veränderten Verlauf, der hauptsächlich durch die unterschiedliche Position des $\sigma \rightarrow 3s$ Übergangs beeinflußt wird. Durch Verwendung der größeren Varianzen von 0.15 eV für die $n \rightarrow Ryd$ Übergänge und 0.30 eV für die $\sigma \rightarrow Ryd$ Übergänge läßt sich die Übereinstimmung beider Rechnungen mit dem Experiment in qualitativer Hinsicht wesentlich verbessern. Unterhalb von 9 eV existieren nur noch drei Vorzeichenwechsel. Diese tauchen bei 7.1 eV, 7.4 eV und 7.8 eV bei Verwendung der ^{2}A MOs bzw. bei 7.0 eV, 7.3 eV und 7.9 eV bei Verwendung der ^{2}B MOs auf. Experimentell liegen diese bei 7.3 eV, 7.4 eV und 8.0 eV [96]. Dies stellt im Gegensatz zu den MRDCI des vorigen Abschnitts (7.15/7.4/7.7) vorallem für die zweite positive Bande eine Verbesserung dar. Unter dieser Bande liegen in beiden Rechnungen jeweils drei Übergänge (B($n \rightarrow 3p_z$), A($n \rightarrow 3p_2$) und A($\sigma \rightarrow 3s$)).

Um den Charakter der nicht-vertikalen $\sigma \rightarrow Ryd$ Übergänge eingehender zu studieren, wurden Rechnungen entlang der CC-Streckschwingung ($\nu_8(A) =$ 818.47 cm$-$1) durchgeführt worden. Die diabatisierten Potentialkurven für die $n \rightarrow 3s$ und die drei $n \rightarrow 3p$ Übergänge sowie für die $\sigma \rightarrow 3s$ und $\sigma \rightarrow 3p$ Übergänge sind in Abbildung (5.6) gezeigt. Alle Rechnungen wurden mit sel. MSMRMP2 ($T_{selCI} = 10^{-5}$ a.u. und $T_{selPT} = 5 \cdot 10^{-6}$ a.u.) unter Verwendung

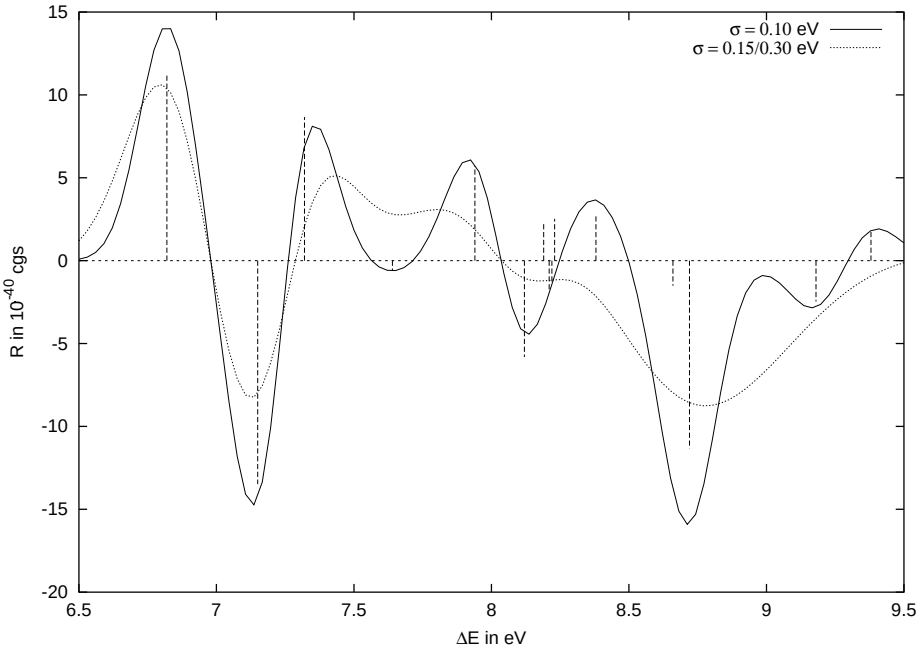

Abbildung 5.5: CD-Spektrum von (S,S)-DMO, berechnet mit MSMRMP2 und ^2B MOs

der ^{2}A MOs durchgeführt. Das Minimum der $n \rightarrow Ryd$ Zustände liegt in der Nähe des Minimums des Grundzustandes ($r_{CC} = 1.466$ Å auf B3LYP/cc-pVTZ-Niveau). Die ($\sigma \rightarrow Ryd$) Zustände weisen in ihren Minima einen auf etwa 1.54 Å verlängerten CC-Bindungsabstands auf. Die entsprechenden Energien liegen jeweils circa 0.2 eV unterhalb der vertikalen Anregungsenergien. Zu beachten ist desweiteren, daß der A($\sigma \rightarrow 3s$) die beiden Zustände A($n \rightarrow 3p_1$) und A($n \rightarrow 3p_2$) bei 1.46 Å bzw. bei 1.50 Å kreuzt.

Für die soeben besprochenen Zustände ist Abhängigkeit der Rotationstärken in Tabelle (5.6) wiedergegeben. Die unteren fünf Zustände zeigen nur bei größerer Auslenkung eine merkliche Veränderung der Rotationsstärken. Die Rotationsstärke des A($n \rightarrow 3p_1$) Zustands, die in allen simulierten Spektren zu stark negativ berechnet wurde, zeigt eine große Konstanz entlang der Auslenkung. Bei adiabatischer Betrachung der Potentialkurven sind bei größeren CC-Bindungslängen ($r_{CC} > 1.53$ Å) die leicht positiven R-Werte des A($\sigma \rightarrow 3s$) Zustands dem A($n \rightarrow 3p_1$) Zustand zuzuordnen. Dies ist im Einklang mit den Beobachtungen von Grimme und Peyerimhoff [98], die in ihren DFT/RPA-Studien bei einem CC-Bindungsabstand von 1.5 Å einen Vorzeichenwechsel des R-Wertes beobachten. Dieser entsteht durch den Wechsel des Charakters des Zustandes von ($n \rightarrow 3p_1$) nach ($\sigma \rightarrow 3s$) und wird von den Autoren als möglicher Grund für die kleine

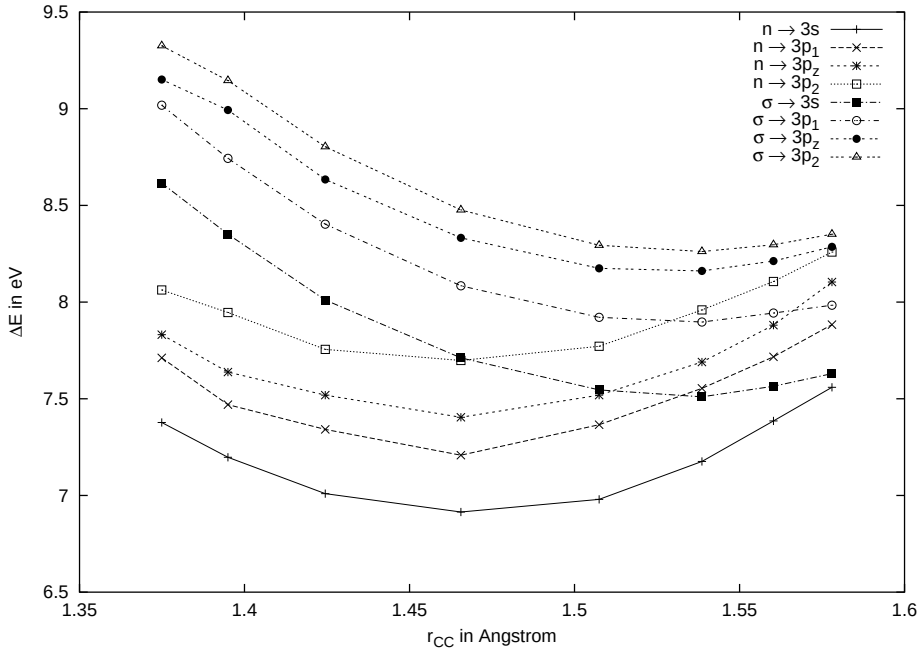

Abbildung 5.6: Energien der untersten angeregten Zustände in Abhängigkeit der CC-Bindungslänge entlang der CC-Streckschwingung ($\nu_8(A) = 818.47$ cm^{-1}), berechnet mit MSMRMP2 und ^2A MOs; in der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes ist $r_{CC} = 1.466$ Å; Die Kurven sind in diabatischer Näherung gezeichnet.

experimentell gemessene Rotationsstärke angeführt. Für die $\sigma \rightarrow 3p$ Übergänge ist eine stärkere Abhängigkeit festzustellen. Diese kann aber in der mangelhaften Berücksichtigung der ebenfalls in diesem Energiebereich auftretenden $n \rightarrow 3d$ Übergänge begründet sein.

r_{CC} in Å	$n \rightarrow 3s$	$n \rightarrow 3p_1$	$n \rightarrow 3p_z$	$n \rightarrow 3p_2$
1.375	9.69	-14.16	7.60	-0.40
1.395	3.33	-10.71	8.44	-0.04
1.424	8.62	-15.02	11.22	-0.38
1.466	8.88	-15.68	9.93	0.75
1.507	3.43	-12.73	6.84	0.85
1.539	7.79	-16.39	9.57	3.06
1.560	7.38	-17.92	10.94	2.74
1.578	5.53	-17.33	11.23	-10.26

Tabelle 5.5: Rotationsstärken R (in 10^{-40} cgs) in Abhängigkeit von r_{CC}; im Grundzustand ist $r_{CC} = 1.466$ Å

r_{CC} in Å	$\sigma \rightarrow 3s$	$\sigma \rightarrow 3p_1$	$\sigma \rightarrow 3p_z$	$\sigma \rightarrow 3p_2$
1.375	7.18	-6.62	3.56	-13.83
1.395	6.57	-3.29	1.67	-12.69
1.424	3.93	-1.16	0.19	-11.70
1.466	1.46	-4.58	-2.96	-8.34
1.507	1.78	0.56	3.23	-2.65
1.539	0.35	1.05	2.00	-2.87
1.560	0.76	0.20	3.07	-1.92
1.578	-0.04	2.31	16.33	-0.94

Tabelle 5.6: Rotationsstärken R (in 10^{-40} cgs) in Abhängigkeit von r_{CC}; im Grundzustand ist $r_{CC} = 1.466$ Å

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentellen Spektrum gegenüber den früheren Studien verbessert werden konnte. Die Ursache für das Doppelmaximum in der ersten Bande des experimentellen Spektrum muß weiter unbeantwortet bleiben. Die Diskrepanz zwischen der sehr stark negativ berechneten Bande des A($n \rightarrow 3p_1$) und der sehr kleinen experimtell gemessenen Bande konnte qualitativ begründet werden. Eine genauere quantitative Studie erfordert wegen der sehr vielen Freiheitsgrade des Moleküls sowie aufgrund der komplexen Struktur der Potentialflächen einen wesentlich höheren Mehraufwand an Rechenzeit.

5.2 Adiabatische Anregung in den $1^1A''(n \rightarrow \pi^*)$ Zustand des Formaldehyds

Zur Berechnung adiabatischer Anregungsenergien müssen die Minima auf den beteiligten Potentialflächen bekannt sein. Hierzu sind Geometrieoptimierungen auf den Potentialflächen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes nötig. Im Fall des Formaldehyds wird die Geometrie des angeregten Zustandes auf MRDCI-Niveau optimert. Die optimierten Parameter werden mit Werten aus der Literatur verglichen. Die adiabitische Anregungsenergie wird mit der vorgestellten MSMRMP2 Variante ($T_{selCI} = 1 \cdot 10^{-6}$ a.u. /$T_{selPT} = 1 \cdot 10^{-7}$ a.u.) zwischen elektronischen Grundzustand (Geometrie aus der Literatur) und dem angeregten Zustand bei der auf MRDCI-Niveau optimierten Geometrie berechnet. Desweiteren wird versucht, teilweise die unterschiedliche Schwingungsenergie in den beiden elektronischen mit zu berücksichtigen. Dies ist aufgrund der Anharmonizitäten und der starken Kopplungen zwischen den einzelnen Schwingungsmoden nur bedingt möglich.

5.2.1 Besonderheiten bei der Geometrieoptimierung und Gradientenberechnung auf MRDCI-Niveau

Um Geometrie-Optimierungen auf MRDCI-Niveau durchführen zu können, wurde das Programm `ef.x` (S. Grimme et al.[106]) modifiziert. Da sich für die MRDCI-Methode kein analytischer Ausdruck für den Gradienten formulieren läßt, wird ein numerisch berechneter Gradient verwendet. Bei der numerischen Gradientenbildung wird Gebrauch von internen Koordinaten gemacht. Dies hat gegenüber der Gradientenbildung in kartesischen Koordinaten den Vorteil, daß die Kompenenten des Gradienten bezüglich der Rotations- und Translationsfreiheitsgrade, die redundant sind, garnicht erst berechnet werden müssen. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung interner Koordinaten resultiert aus der Reduzierung der zu optimierenden Parameter durch Festhalten *unwichtiger* Koordinaten[2] sowie durch Berücksichtigung der Molekülsymmetrie.

Die Steuerung der Programmabläufe und des Datenaustauschs zwischen den Programmen `ef.x` und `diesel` wird durch die zwei Treiberprogramme `prepareDir` und `intgrad` sichergestellt. Das Programm `prepareDir` bereitet die Daten für jede Iteration der Geometrie-Optimierung auf; das Programm `intgrad` führt die Berechnung des numerischen Gradienten unter Verwendung des Programmpaketes `diesel` durch.

Um die numerische Stabilität des im `ef.x` implementierten Quasi-Newton Optimierers zu verbessern, wurden die selektierten Konfigurationsbäume während der Geometrieoptimierung und während der Gradientenbildung unverändert gelassen. Für die Durchführung der MRDCI-Extrapolationen müssen die Störsummen für die nicht-selektierten Konfigurationen bekannt sein. Wenn die selektierten Konfigurationen bereits feststehen, soll der Selektor (Programm `sel`) keine neue Selektion durchführen, sondern nur die Störsummen der nicht-selektierten Konfigurationen bestimmen. Dazu wird im Selektor zunächst die Störsumme für alle Konfigurationen des Entwicklungsraums berechnet und von dieser die störungstheoretischen Beiträge der selektierten Konfigurationen abgezogen.

$$K = K(\mathbb{V}_{SD}) - K(\mathbb{V}_{SD}^{selCI}) \tag{5.8}$$

$$= \sum_{i \in \mathbb{V}_{SD}} \delta E_i - \sum_{s \in \mathbb{V}_{SD}^{selCI}} \delta E_s \tag{5.9}$$

$$= \sum_{j \in \mathbb{V}_{SD}^{unsel}} \delta E_j \tag{5.10}$$

Der numerische Gradient der MRDCI-Energien ist bei der Geometrie $(q_1, q_2, \ldots, q_n)$

[2]Mit *unwichtig* werden in diesem Zusammenhang Koordinaten bezeichnet, von denen nur eine geringe Änderung während der Optimiertung zu erwarten ist.

gegeben durch.

$$g_i = \frac{1}{2h}[E_{MRDCI}(\ldots, q_i + h, \ldots) - E_{MRDCI}(\ldots, q_i - h, \ldots)]$$

Der Fehler gegenüber einem analytisch berechneten Gradienten ist anzugeben mit

$$\Delta g_i = \frac{1}{6}\frac{\partial^3 E_{MRDCI}}{\partial q_i^3} h^2$$

h bezeichnet die Auslenkung der jeweiligen Koordinate.[3] Die quadratische Abhängigkeit des Fehlers erweist sich bei kleinen Werten für h als günstig. Zur Berechnung der i-ten Komponenten des Gradienten wird der Ausdruck

$$\begin{aligned} g_i &= \frac{1}{2h}[(E_{CI}(\ldots, q_i + h, \ldots) + \lambda(q_i) \cdot K(\ldots, q_i + h, \ldots)) \\ &\quad -(E_{CI}(\ldots, q_i - h, \ldots) + \lambda(q_i) \cdot K(\ldots, q_i - h, \ldots))] \\ &= \frac{1}{2h}[E_{CI}(\ldots, q_i + h, \ldots) - E_{CI}(\ldots, q_i - h, \ldots)] \\ &\quad + \frac{\lambda(q_i)}{2h}[K(\ldots, q_i + h, \ldots) - K(\ldots, q_i - h, \ldots)] \end{aligned}$$

verwendet. Für die Gradientenbildung wurde der Parameter λ in den extrapolierten MRDCI-Energien konstant gehalten.[4]

5.2.2 Ergebnisse

Die Rechnung für den Grundzustand wurde bei der von Lischka et al. [51] auf MRCISD-Niveau optimierten Grundzustands-Geometrie ($r_{CO} = 1.206$ Å; $r_{CH} = 1.092$ Å; $\phi(HCH) = 117.2°$) durchgeführt. Als AO-Basis wurde die Ahlrichs SVP-Basis [52] mit zusätzlichen Rydberg 3s und 3p Funktionen am Sauerstoff und Kohlenstoff, sowie bereits in Abschnitt (3.1.4.3) beschrieben, verwendet. Es wurden SCF-MOs für den Grundzustand verwendet. Die Elektronen der beiden tiefsten MOs wurden nicht korreliert und Anregungen in die beiden höchsten virtuellen MOs nicht erlaubt. Die Referenzräume wurden iterativ erzeugt ($T_{ref} = 0.002$), so daß 50 bzw. 48 CSFs für die Zustände der irreduziblen Darstellungen A_1 bzw.

[3] Im Programm wurde $h = 0.01$ Å für Bindungslängen und 0.02 rad $\approx$ 1.15 Grad für Bindungswinkel und Diederwinkel voreingestellt.

[4] Der zur Extrapolation der MRDCI-Energien verwendete Parameter λ kann selbst als Ableitung der variationellen CI-Energie nach der störungstheoretisch ermittelten Energiesumme der nicht-selektierten Konfigurationen aufgefaßt werden.

$$\lambda = -\frac{E_{CI}^{T_1} - E_{CI}^{T_2}}{K^{T_1} - K^{T_2}}$$

Daher würde eine Ableitung von λ nach den Kernkoordinaten insgesamt den Charakter einer zweiten Ableitung aufweisen und zu einem numerisch instabilen Term führen.

A_2 zur Verfügung standen. Die Geometrieoptimierung wurde auf MRDCI-Niveau mit $T_{sel} = 2 \cdot 10^{-6}$ a.u. durchgeführt. Die optimierte Geometrie ist gemeinsam den experimentellen Ergebnissen [107, 46] und den Ergebnissen aus anderen ab-initio Rechnungen [108, 109, 110, 111, 51] in Tabelle (5.7) angegeben.

	r_{CO}/ Å	r_{CH}/ Å	ϕ_{HCH} /°	δ /°	T_e/ eV
diese Arbeit	1.323	1.094	117.4	41.0	3.77
Arbeiten anderer Autoren					
RCIS/6-31+G*[108]	1.255	1.085	118.3	24.9	4.40
EOM-CCSD[109]	1.321	1.105	116.3	28.0	3.65
MRD-CI[110]	1.335	1.12	120.2	34.5	3.50
CASPT2[111]	1.332	1.092	120.6	30.8	3.37
MRSDCI(Q)[51]	1.338	1.080	119.5	34.3	3.66 (3.63)
MRAQCC[51]	1.325	1.090	117.4	34.9	3.60
Exp. [107]	1.323	1.103	118.1	34.0	3.50 (T_{00} aus [46])

Tabelle 5.7: Formaldehyd: Geometrische Parameter des $1^1A''(n \rightarrow \pi^*)$ Zustands. Ergebnisse dieser Arbeit im Vergleich zu Ergebnissen anderer Autoren. Für MRSDCI ist in Klammern der nach Davidson korrigierte Anregungsenergie angegeben. Die Anregungsenergien aus theoretischen Arbeiten enthalten keine Nullpunktsschwingungkorrektur.

Die beiden Bindungslängen werden mit Fehlern von weniger als 0.01 Å gegenüber den experimentellen Werten berechnet. Der Bindungswinkel ϕ_{HCH} liegt mit 117.4° und weist damit einen Fehler von weniger als 1° gegenüber dem experimentellen Wert (118.1°) auf. Für den *out-of-plane* Deformationswinkel δ liefert das Geometrieoptimierungs-Programm mit 41° einen im Vergleich zum Experiment etwa 7° zu großen Wert. Hier liefern auch RCIS, EOM-CCSD und CASPT2 größere Abweichungen gegenüber dem Experiment (9.1°, 6.0° bzw. 3.2°). Die Schwierigkeit, den Deformationswinkel richtig wiederzugeben, wird bei einem Blick auf die Potentialfläche des $1^1A''$ Zustands klarer. Das Potential in Abhängigkeit des Deformationswinkels läßt sich nach Jensen und Bunker[112] wiedergeben durch

$$V(\delta) = H + a\delta^2 + b\delta^4 + c\delta^6 + d\delta^8 \tag{5.11}$$

Die von Jensen und Bunker an experimentelle Daten gefitteten Parameter sind in Tabelle (5.8) zusammengestellt.

In Abb. (5.7) ist die entsprechende Potentialfläche wiedergegeben. Zu beachten ist die geringe Krümmung der Kurve. So liegt das Minimum bei 34° nur 350 cm^{-1} (0.043 eV) unterhalb der Energie bei planarer Geometrie. Im Vergleich dazu beträgt der Fehler der genauesten *ab initio* Rechnungen in Tabelle (5.7) etwa 0.1 eV. Innerhalb der Rechengenauigkeit der hier verwendenten Methode (etwa 0.2

Parameter	Wert
a	-2144.0 cm^{-1} rad^{-2}
b	3742.3 cm^{-1} rad^{-4}
b	-1465.7 cm^{-1} rad^{-6}
d	300 cm^{-1} rad^{-8}
H	350.33 cm^{-1}

Tabelle 5.8: Von Jensen und Bunker ermittelte Parameter für das Potential von Formaldehyd im $1^1A''$ Zustand entlang dem Deformationswinkel

eV) muß die Potentialfläche des angeregten Zustands im Bereich zwischen $-50°$ und $+50°$ als quasi-planar angenommen werden.

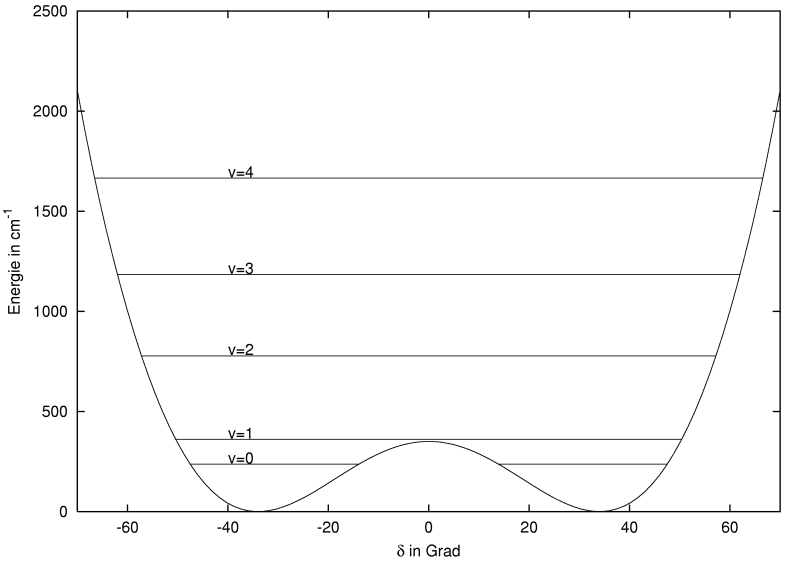

Abbildung 5.7: Formaldehyd: Potentialfläche des $1^1A''(n \rightarrow \pi^*)$ Zustands entlang des Deformationswinkels δ, gezeichnet nach dem Potential von Jensen und Bunker[107]

Die adiabatische Anregungsenergie von 3.77 eV in Tabelle (5.7) wurde mit MSMRMP2 ($T_{selCI} = 1 \cdot 10^{-6}$ a.u. / $T_{selPT} = 1 \cdot 10^{-7}$ a.u.) bei der auf MRDCI-Niveau optimierten Geometrie berechnet. Hierbei handelt es sich um die Energiedifferenz T_e zwischen den Minima der Potentialflächen. Experimentell werden 3.50 eV als adiabatische Anregungsenergie gemessen. Experimentell wird die Energiedifferenz T_{00} zwischen den nullten Schwingungsniveaus der beteiligten Zustände gemessen. Für einen Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Werten muß bei letzteren die unterschiedliche Nullpunktsschwingungsenergie in den beteiligten Zuständen berücksichtigt werden. Die Energie T_{00} für den Null-Null-

Übergang ergibt sich zu

$$\begin{aligned} T_{00} &= E_{el}(1^1A'') + G_0(1^1A'') - E_{el}(X^1A') - G_0(X^1A') \\ &= T_e + G_0(1^1A'') - G_0(X^1A') \end{aligned}$$

wobei $E_{el}(1^1A'')$ und $E_{el}(X^1A')$ die elektronischen Energien und $G_0(1^1A'')$ und $G_0(X^1A')$ die Nullpunktsschwingungsenergien der beiden Zustände bezeichnen. T_e ist die Energiedifferenz zwischen den Minima der Potentialflächen. Im Idealfall, daß keine Kopplungen zwischen den Schwingungen existieren und alle Schwingungen harmonisch sind, ist die Nullpunktsschwingungsenergie eines beliebigen Zustands gegeben durch

$$G_0 = \frac{1}{2}\sum_i w_i$$

wobei die Summe über alle Normalschwingungen läuft. Im angeregten Zustand weist die Deformationsschwingung ein anharmonisches Potential auf. Aus diesem Grund wird die Nullpunktsschwingungsenergie der Deformationsschwingung besser durch einen Term $\omega_4^0(1^1A'')$ anstelle des $\frac{1}{2}\omega_4(1^1A'')$ wiedergegeben [5] . Nach Jensen und Bunker [112] beträgt $\omega_4^0(1^1A'')$ 236.48 cm^{-1}. In Tabelle (5.9) sind die bekannten Schwingungfrequenzen wiedergegeben.

	Schwingung	X^1A_1	$1^1A''$
ω_1	sym. CH-Streck	2782.2	
ω_2	CO-Streck	1746.1	1182.6
ω_3	CH_2-Scher	1500.6	
ω_4	Deformation	1167.3	x
ω_5	asym. CH-Streck	2843.4	2968
ω_6	CH_2 Rock	1251.2	1445

Tabelle 5.9: Formaldehyd: experimentelle Schwingungsenergien aus [46] in cm^{-1}. Die untersten experimentellen Frequenzen von ω_4 für die Quantenzahlen ν_4 = 1,2,3 und 4 betragen 124.6, 542.3, 947.9 bzw. 1429.3 cm^{-1}[112]. Für $\nu_4 = 0$ gilt $\omega_4^0(1^1A'')$ 236.48 cm^{-1} (vgl. [107]). Vergleiche dazu auch Abb. (5.7)

Da für den angeregten Zustand nicht alle Schwingungsenergien bekannt sind, muß die Summe auf die bekannten Frequenzen eingeschränkt werden.

$$G_0(1^1A'') - G_0(X^1A') = \omega_4^0(1^1A'') - \frac{1}{2}\omega_4(X^1A')\frac{1}{2} + \sum_{i\in\{2,5,6\}} (\omega_i(1^1A'') - \omega_i(X^1A'))$$

[5] Der zusätzliche Index 0 in $\omega_4^0(1^1A'')$ soll darauf hinweisen, daß $\omega_4(1^1A'')$ abhängig von der Quantenzahl der Schwingung ist.

Einsetzen der Werte liefert

$$G_0(1^1A'') - G_0(X^1A') = -469.7\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Damit ergibt sich als gerechnete Größe

$$T_{00} \quad = \quad T_e - 0.058\ \mathrm{eV} = 3.71\ \mathrm{eV}$$

für die Energiedifferenz zwischen den nullten Schwingungniveaus der beiden elektronischen Zustände. Der berechnete Wert liegt damit 0.21 eV über dem experimentellen Wert.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden mehrere neue Methoden zur Berechnung der Elektronenkorrelation in Molekülen formuliert, die auf einer Transformation des elektronischen Hamiltonoperators auf einen niedrigdimensionalen effektiven Hamiltonoperator beruhen. Zur Durchführung der Transformation werden Varianten der Multireferenz Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MRMP2) und der Multistate Multireferenz Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MSMRMP2) verwendet, im Gegensatz zu diesen aber eine größere Flexibilität bei der Einstellung des Verhältnisses zwischen Rechenaufwand und erzielbarer Genauigkeit aufweisen.

Der Rechenaufwand wird durch Verwendung eines teilweise diagonal-projezierten Modelloperators reduziert. Es zeigt sich, daß der Modelloperator im größten Teil des Entwicklungsraumes in diagonal projezierter Form verwendet werden kann, um die gleichen Ergebnisse wie mit dem herkömmlichen MRMP2 und MSMRMP2 zu erzielen, wobei die multistate Variante die genaueren Energien liefert.

Die Rechengenauigkeit läßt sich durch Verwendung von Modellfunktionen, die in einem selektierenden Konfigurationswechselwirkungsverfahren (CI) als Eigenfunktionen des entsprechend projezierten Hamiltonoperators bestimmt wurden, verbessern. Dieser Ansatz enspricht einer Unterteilung des Entwicklungsraumes in einen variationell und einen störungstheoretisch behandelten Funktionenraum. Die genaue Unterteilung wird über einen Selektionsschwellwert gesteuert. Im Grenzfall einer rein variationellen Behandlung ergibt sich die MRSDCI-Methode (Multireferenz singles doubles Configuration Interaction). Bei der Untersuchung des Konvergenzverhaltens bezüglich der Erwartungswerte von Energien und Übergangsdipolmomenten zeigt sich, daß die störungstheoretische Behandlung, die den multi-state Ansatz verwendet, schneller konvergiert.

Durch die kombinierte Verwendung von selektierten CI-Funktionen als Modellfunktionen und einem teilweise diagonal-projezierten Modelloperator steht damit eine flexible Elektronenkorrelationsmethode zur Verfügung. Diese erlaubt eine genaue Behandlung großer Moleküle, für die bisher nur Einreferenz-Ansätze zur Verfügung stehen, mit Multireferenz-Ansätzen.

Alle hier vorgestellten Methoden wurden im Programmpaket `diesel` implementiert und sind damit auf dieselbe benutzerfreundliche Weise zugänglich wie bereits die MRDCI-Methode (vgl. [43]).

Als Nebenprodukte sind Schnittstellen zu dem Programmpaket TURBOMOLE sowie zum Programm ef.x entstanden.

Die Schnittstelle zum Programmpaket TURBOMOLE ermöglicht die Verwendung der RI-Integralnäherung und dadurch eine Aufwandsreduzierung bei der Integraltransformation der Zwei-Elektronenintegrale über Atomorbitalen zu Integralen über Molekülorbitale. Desweiteren können Molekülorbitale, die mit den im Programmpaket TURBOMOLE implementierten Dichtefunktionalen erzeugt wurden, in korrelierten Rechnung benutzt werden. Kürzlich haben Hupp et al. [113] gezeigt, daß DFT-Orbitale zu kürzeren Entwicklungen in CI-Wellenfunktionen führen und zudem die Interpretation der Wellenfunktion erleichtern. Desweiteren lassen sich aus den Elektronendichten der beteiligten Zustände neben elektrischen Übergangsdipolmomenten auch magnetische Übergangsdipolmomente berechnen. Dies erlaubt die Vorhersage von Rotationsstärken und damit die Simulation von Circular-Dichroismus (CD) Spektren. Als Anwendungen wird das (CD) Spektrum von (S,S)-Trans-2,3-Dimethyloxiran ((S,S)-DMO) simuliert. Gegenüber anderen Simulationen aus der Literatur ist eine Verbesserung der Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum erzielt worden.

Die Anpassung des Programms `ef.x` sowie die Erstellung entsprechender Treiberprogramme erlaubt die Geometrieoptimierung mittels der im Programmpaket `diesel` implementierten Elektronenkorrelationsmethoden. Dadurch lassen sich die Geometrien von Molekülen in elektronisch angeregten Zuständen aber auch Reaktionspfade und Geometrien von Übergangszuständen finden. Als Anwendung wird die Geometrie des elektronisch angeregten $1^1A''(n \rightarrow \pi^*)$ Zustandes in Formaldehyd optimiert und die Energie für die adiabatische Anregung aus dem elektronischen Grundzustand berechnet.

Die gezeigten Anwendungen zeigen nur einen Ausschnitt aus dem möglichen Anwendungsspektrums der neuen Methoden. Weitere Tests und Anwendungen sind nötig, um einen Erfahrungsschatz bei der Behandlung größerer molekularer Systeme aufzubauen.

Literaturverzeichnis

[1] P Durand and H-J Malrieu. Effective Hamiltonians and Pseudo-Operators as Tools for Rigorous Modelling. In KP Lawley, editor, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - Part I*, volume 67 of *Advances in Chemical Physics*, pages 321–412. John Wiley and Sons, Chichester, 1987.

[2] Vladimir Kvasnička. Application of Diagrammatic Quasidegenerate RSPT in Quantum Molecular Physics. In I Prigonine and SA Rice, editors, *Advances in Chemical Physics*, volume 36, pages 345–412. John Wiley and Sons, Chichester, 1977.

[3] V Hurtubise and KF Freed. The Algebra of Effective Hamiltonians and Operators: Exact Operators. In I Prigonine and SA Rice, editors, *Advances in Chemical Physics*, volume 83, pages 465–542. John Wiley and Sons, Chichester, 1993.

[4] I Lindgren and J Morrison. *Atomic Many-Body Theory.* Springer-Verlag, Berlin, 1982.

[5] PO Löwdin. Some Aspects on the Bloch-Lindgren Equation and a Comparison with the Partioning Technique. In *Advances in Quantum Chemistry*, volume 30, pages 415–432. Academic Press, New York, 1998.

[6] MR Hoffmann. Quasidegenerate perturbation theory using effective hamiltonians. In D R Yarkony, editor, *Modern Electronic Structure Theory, Part II*, volume 2, pages 1166–1190. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur, 1995.

[7] C Møller and MS Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.*, 46:618–622, 1934.

[8] A Szabo and N I Ostlund. *Modern Quantum Chemistry.* McGraw Hill, New York, 1989.

[9] BH Brandow. Linked-Cluster Perturbation Theory for Closed- and Open-Shell Systems. In PO Löwdin, editor, *Advances in Quantum Chemistry*, volume 10, pages 188–250. Academic Press, New York, 1977.

[10] ER Davidson and AA Jarzecki. Multi-Reference Perturbation Theory. In K Hirao, editor, *Recent Advances in Multireference Methods*, pages 65–94. World Scientific Publishing Co., Singapur, 1999.

[11] C Bloch. *Nucl. Phys.*, 6:329, 1958.

[12] C Bloch. *Nucl. Phys.*, 7:451, 1958.

[13] I Shavitt, LT Redmon. Quasidegenerate perturbation theories. A canonical van Vleck formalism and its relationship to other approaches. *J. Chem. Phys.*, 73:5711–5717, 1980.

[14] B Kirtman. Variational Form of Van Vleck Degenerate Perturbation Theory with Particular Application to Electronic Structure Problems. *J. Chem. Phys.*, 49:3890–3894, 1968.

[15] B Kirtman. Interchange Theorem in Degenerate Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.*, 49:3895–3898, 1968.

[16] PC Certain, JO Hirschfelder. New Partioning Perturbation Theory. I. General Formalism. *J. Chem. Phys.*, 52:5977–5987, 1970.

[17] PC Certain, DR Dion, JO Hirschfelder. New Partioning Perturbation Theory. II. Example of Almost Degeneracy. *J. Chem. Phys.*, 52:5987–5992, 1970.

[18] PC Certain, JO Hirschfelder. New Partioning Perturbation Theory. III. Application to Electron Exchange. *J. Chem. Phys.*, 52:5992–5999, 1970.

[19] PC Certain, JO Hirschfelder, and DR Dion. Erratum: New Partioning Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.*, 53:2992, 1970.

[20] JO Hirschfelder. Almost Degenerate Perturbation Theory. *Chem. Phys. Lett.*, 54:1–3, 1978.

[21] F Jensen. *Introduction to Computational Chemistry.* John Wiley and Sons, Chichester, 1999.

[22] RB Murphy, RP Messmer. A Generalized Møller-Plesset perturbation theory applied to multiply bonded molecules. *J. Chem. Phys.*, 97:4170–4184, 1992.

[23] RB Murphy, RP Messmer. Correlation in first-row transition metal atoms using generalized Møller-Plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 97:4974–4985, 1992.

[24] K Wolinski and P Pulay. Generalized Multireference Møller-Plesset theory: Second order results for two-configurations, open-shell excited singlet, and doublet wave functions. *J. Chem. Phys.*, 90:3647–3659, 1989.

[25] K Andersson, P-A Malmqvist, BO Roos, AJ Sadlej, and K Wolinski. Second-Order Perturbation Theory with a CASSCF Reference Function. *J. Phys. Chem.*, 94:5483, 1990.

[26] K Andersson, P-A Malmqvist, BO Roos. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *J. Chem. Phys.*, 96:1218–1226, 1992.

[27] K Andersson. *Multiconfigurational Perturbation Theory.* PhD thesis, University of Lund, Sweden, 1992.

[28] K Hirao. Multireference Møller-Plesset method. *Chem. Phys. Lett.*, 190:374–380, 1992.

[29] K Hirao. Multireference Møller-Plesset theory for high-spin open-shell systems. *Chem. Phys. Lett.*, 196:397–403, 1992.

[30] K Hirao. State-specific multireference Møller-Plesset treatment for singlet and triplet excited states, ionized states and electron attached states of H_2O. *Chem. Phys. Lett.*, 201:59–66, 1993.

[31] K Hirao, H Nakano, T Hashimoto. Multireference Møller-Plesset perturbation treatment for valence and Rydberg excited states of benzene. *Chem. Phys. Lett.*, 235:430–435, 1994.

[32] P Celani, HJ Werner. Multireference Møller-Plesset theory for large restricted and selected active space reference wave functions. *J. Chem. Phys.*, 112:5546–5557, 2000.

[33] PM Kozlowski and ER Davidson. Considerations in constructing a multireference second-order perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 100:3672–3682, 1994.

[34] JP Malrieu, JP Heuley, A Zaitsevskii. Multiconfigurational second-order perturbative methods: Overview and comparison of basic properties. *Theoret. Chim. Acta*, 90:167–187, 1995.

[35] A Zaitsevskii, JP Malrieu. Multi-partitioning quasidegenerate perturbation theory. A new approach to multireference Møller-Plesset perturbation theory. *Chem. Phys. Lett.*, 233:597–604, 1995.

[36] A Zaitsevskii, JP Malrieu. Multi-partitioning Møller-Plesset perturbation theory. A state-selective formulation. *Chem. Phys. Lett.*, 250:366–372, 1996.

[37] J Finley, P-A Malmqvist, BO Roos, L Serrano-Andres. The multi-state CASPT2 method. *Chem. Phys. Lett.*, 288:299–306, 1998.

[38] K Andersson and BO Roos. Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory. In *Modern Electronic Sructure Theory, Part I*, pages 55–109. DR Yarkony (Hrsg.), World Scientific, Singapore, 1995.

[39] H Nakano. Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions. *J. Chem. Phys.*, 99:7983–7992, 1993.

[40] H Nakano. MCSCF-reference quasidegenerate perturbation theory with Epstein-Nesbet partitioning. *Chem. Phys. Lett.*, 207:372–378, 1993.

[41] M Waletzke. *Implementation und Anwendung von Multireferenz-DFT und -ab initio Methoden für große Moleküle.* PhD thesis, Universität Bonn, 2001.

[42] S Grimme, M Waletzke. Multi-Reference Møller-Plesset Theory: Computational Strategies for Large Molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:2075–2081, 2000.

[43] M Hanrath. *Ein individuell selektierendes, intern-extern-separiertes Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungsverfahren.* PhD thesis, Universität Bonn, 1999.

[44] AJ Merer and RS Mulliken. Ultraviolett Spectra and Excited States of Ethylene and its Alkyl Derivatives. *Chem. Rev.*, 69:639–656, 1969.

[45] MB Robin. *Higher Excited States of Polyatomic Molucules*, volume II. Academic Press, New York, 1975.

[46] G Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules.* Van Nostrand Reinhold, New York, 1966.

[47] R Poirier, R Kari and IG Csizmadia. *Handbook of Gaussian Basis Sets.* Elsevier, 1984.

[48] M Perić, B Ostojić, and B Engels. Ab initio Study of the Electronic Spectrum of B_2H_2 I. *J. Mol. Spectrosc.*, 182:280–294, 1997.

[49] M Perić, B Ostojić, and B Engels. Ab initio Study of the Electronic Spectrum of B_2H_2 II. *J. Mol. Spectrosc.*, 182:295–308, 1997.

[50] MRJ Hachey and F Grein. The Rydberg states of aldehydes and ketones: A comparison using formaldehyde as a benchmark. In C Sandorfy, editor, *The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry*, pages 179–230. Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1999.

[51] M Dallos, T Müller, H Lischka, and R Shepard. Geometry optimization of excited valence states of formaldehyde using analytical multireference configuration interaction singles and doubles and multireference quadratic coupled-cluster gradients, and the conical intersection formed by the $1^1B_1(\sigma - \pi^*)$ and the $2^1A_1(\pi - \pi^*)$ states. *J. Chem. Phys.*, 114:746–757, 2001.

[52] A Schäfer, H Horn, and R Ahlrichs. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.*, 97:2571, 1992.

[53] TH Dunning, Jr. and PJ Hay. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. In *Methods of Electronic Structur Theory*, pages 1–27. H F Schaefer III (Ed.), Plenum Press, New York, 1977.

[54] CW Bauschlicher, PR Taylor. A full CI treatment of the $^1A_1 - ^3B_1$ seperation in methylene. *J. Chem. Phys.*, 85:6510–6512, 1986.

[55] CW Bauschlicher, PR Taylor. Full CI benchmark calculations on CH_3. *J. Chem. Phys.*, 86:5600–5602, 1987.

[56] I Shavitt. The Method of Configuration Interaction. In *Methods of Electronic Structur Theory*, page 189. H F Schaefer III (Ed.), Plenum Press, New York, 1977.

[57] RJ Buenker and SD Peyerimhoff. *Theoret. Chim. Acta*, 35:33, 1974.

[58] RJ Buenker and SD Peyerimhoff. *Theoret. Chim. Acta*, 39:217, 1975.

[59] RJ Buenker, SD Peyerimhoff, and W Butscher. *Mol. Phys.*, 35:771, 1978.

[60] R J Buenker and S D Peyerimhoff. Ab initio calculations close to the full-CI level of accuracy and their use for the interpretation of molecular spectra. In P-O Löwdin, and B Pullman, editor, *New Horizons of Quantum Chemistry*, pages 183–219. Reidel, Doordrecht, 1983.

[61] S R Langhoff and E R Davidson. Configuration Interaction Calculations on the Nitrogen Molecule. *Int. J. Quantum Chem.*, 8:61–72, 1974.

[62] B Huron, JP Malrieu, P Rancurel. Iterative pertubation calculations of the ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions. *J. Chem. Phys.*, 58:5745–5758, 1973.

[63] S Evangelisti, JP Daudey, JP Malrieu. *Chem. Phys.*, 75:91, 1983.

[64] C Angeli, R Cimiraglia, M Persico, A Toniolo. Multireference perturbation CI I. Extrapolation procedures with CAS or selected zero-order spaces. *Theoret. Chim. Acta*, 98:57–63, 1997.

[65] B Engels. *Quantenchemische Berechnungen von magnetischen Hyperfeinkopplungskonstanten in Molekülen.* Habilitationsschrift, Universität Bonn, 1992.

[66] B Engels. Estimation of the influence of the configurations neglected within truncated MR-CI wavefunctions on molecular properties. *Chem. Phys. Lett.*, 179:398–404, 1991.

[67] B Engels. Study of influences of various excitation classes on ab initio calculated isotropic hyperfine coupling constants . *Theoret. Chim. Acta*, 86:429, 1993.

[68] B Engels. Detailed study of the configuration selected multi-reference configuration interaction method combined with perturbation theory to correct the wave function. *J. Chem. Phys.*, 100:1380–1386, 1994.

[69] V Bonacic-Koutecky, M Persico, D Döhnert, A Sevin. *J. Am. Chem. Soc.*, 104:6900–6907, 1982.

[70] Trygve Helgaker, Poul Jørgensen and Jeppe Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory.* John Wiley and Sons, Chichester, 2000.

[71] S R Langhoff and E R Davidson. *Int. J. Quantum Chem.*, 7:999, 1973.

[72] M Hanrath, B Engels. New algorithms for an individually selecting MR-CI program. *Chem. Phys.*, 225:197–202, 1997.

[73] K Andersson, M Barysz, A Bernhardsson, MRA Blomberg, Y Carissan, DL Cooper, M Cossi, T Fleig, MP Fülscher, L Gagliardi, C de Graaf, BA Hess, G Karlström, R Lindh, P-ÅMalmqvist, P Neogrády, J Olsen, B O Roos, B Schimmelpfennig, M Schütz, L Seijo, L Serrano-Andrés, PEM Siegbahn, J Stålring, T Thorsteinsson, V Veryazov, M Wierzbowska, and P-O Widmark. MOLCAS Version 5.2, 2001. Lund University, Sweden.

[74] Reinhart Ahlrichs , Michael Bär, Hans-Peter Baron, Rüdiger Bauernschmitt, Stephan Böcker, Michael Ehrig, Karin Eichkorn, Simon Elliott, Filipp Furche, Frank Haase, Marco Häser, Christof Hättig, Hans Horn, Christian Huber, Uwe Huniar, Marco Kattannek, Andreas Köhn, Christoph Kölmel, Markus Kollwitz, Klaus May, Christian Ochsenfeld, Holger Öhm, Ansgar Schäfer, Uwe Schneider, Oliver Treutler, Kakha Tsereteli, Barbara Unterreiner, Malte von Arnim, Florian Weigend, Patrick Weis, Horst Weiss. TURBOMOLE, since 1988. Quantum Chemistry Group, University of Karlsruhe, Germany.

[75] E R Davidson. *Journal of Computational Physics*, 17:87, 1975.

[76] B Liu. Numerical algorithms in chemistry: Algebraic methods. In C Moler and I Shavitt, editor, *LBL-8158*. Lawrence Berkeley Laboratory, 1999.

[77] Gisela Engeln-Müllgens and Frank Uhlig. *Numerical Algorithms with C*. Springer, 1996.

[78] Peters and Wilkinson. Similarity reductions of a general matrix to Hesseberg form. *Num. Math.*, 12:349–368, 1968.

[79] Peters and Wilkinson. Eigenvectors of real and complex matrices by LR and QR triangularisations. *Num. Math.*, 16:184–204, 1970.

[80] Parlett and Reinsch. Balancing a matrix for calculations of eigenvalues and eigenvectors. *Num. Math.*, 13:293–304, 1969.

[81] Josef Stoer. *Numerische Mathematik 1, 8. Auflage*. Springer-Verlag, Berlin, 1999.

[82] V Pleß. *Ein direktes individuell selektierendes Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungsverfahren*. PhD thesis, Universität Bonn, 1994.

[83] RJ Buenker and S Krebs. The Configuration-Driven Approach for Multireference Configuration Interaction Calculations. In K Hirao, editor, *Recent Advances in Multireference Methods*, pages 1–30. World Scientific Publishing Co., Singapur, 1999.

[84] F Weigend, M Häser, H Patzelt, R Ahlrichs. RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency. *Chem. Phys. Lett.*, 294:143–152, 1998.

[85] K Eichkorn, O Treutler, H Öhm, M Häser, R Ahlrichs. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. *Chem. Phys. Lett.*, 240:283–290, 1995.

[86] F Weigend, M Häser. RI-MP2: first derivatives and global consistency. *Theoret. Chim. Acta*, 97:331–340, 1997.

[87] O Vahtras, J Almlöf, MW Feyereisen. Integral approximation for LCAO-SCF calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 213:514–518, 1993.

[88] J Almlöf. Direct Methods in Electronic Sructure Theory. In *Modern Electronic Sructure Theory, Part I*, pages 110–151. DR Yarkony (Hrsg.), World Scientific, Singapore, 1995.

[89] MW Feyereisen, G Fitzgerald, A Kormonicki. Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 208:359–363, 1993.

[90] DE Bernholdt. Scalability of correlated electronic structure calculations on parallel computers: A case study of the RI-MP2 method. *Parallel Computing*, 26:945–963, 2000.

[91] RA Kendall, HA Früchtl. The impact of the resolution of the identity approxiamte integral method on modern ab initio algorithm development. *Theoret. Chim. Acta*, 97:158–163, 1997.

[92] EJ McAlduff and KN Houk. *Can. J. Chem.*, 55:318, 1977.

[93] D Cohen, M Levi, H Basch and A Gedanken. *J. Am. Chem. Soc.*, 105:1738, 1983.

[94] A Breest, P Ochmann, F Pulm, KH Gödderz, M Carnell, J Hormes. Experimental circular dichroism and VUV spectra of substituted oxiranes and thiiranes. *Mol. Phys.*, 82:539–551, 1994.

[95] M Carnell, S Grimme, SD Peyerimhoff. Theoretical study of the circular dichroism and VUV spectra of trans-2,3-dimethyloxirane. *Chem. Phys.*, 179:385–394, 1994.

[96] Axel Breest. *Systematische UV-VUV-Zirkulardichroismus-Messungen an zyklischen Molekülen mit Synchrotronstrahlung.* PhD thesis, Universität Bonn, 1994.

[97] P Ochmann. *Zirkulardichroismus-Messungen an Oxiranen und Thiiranen im UV und VUV mittels Synchrotronstrahlung.* PhD thesis, Universität Bonn, 1991.

[98] S Grimme and SD Peyerimhoff. Theoretical Study of Circular Dichroism Spectra in the Vacuum Ultraviolet. In C Sandorfy, editor, *The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry*, pages 93–117. Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1999.

[99] J Autschbach, T Ziegler, SJA van Gisbergen, EV Baerends. Chiroptical properties from time-dependent density functional theory. I. Chircular dichroism spectra of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 116:6930–6940, 2002.

[100] SH Vosko, L Wilk, and M Nusair. Explicit Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1989.

[101] AD Becke. Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098, 1988.

[102] JP Perdew. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogenous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 33:8822, 1986.

[103] JP Perdew. Erratum: Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogenous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 34:7406, 1986.

[104] PRT Schipper, OV Gritsenko, SJA van Gisbergen, and EJ Baerends. *J. Chem. Phys.*, 112:1344, 2000.

[105] M Grüning, OV Gritsenko, SJA van Gisbergen, and EJ Baerends. *J. Chem. Phys.*, 114:652, 2001.

[106] S Grimme with Contributions of M Gastreich and CM Marian. unpublished, 1994. based on the eigenvector-following algorthm as described in J. Baker, J. Comp. Chem. 7 (1985),385 with routines from MOPAC.

[107] DJ Clouthier and DA Ramsay. The Spectroscopy of Formaldehyde and Thioformaldehyde. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 34:31, 1983.

[108] JB Foresman, M Head-Gordon, JA Pople, MJ Frisch. Toward a Systematic Orbital Theory for Excited States . *J. Phys. Chem.*, 96:135–149, 1992.

[109] JE Del Bene, SR Gwaltney, TJ Bartlett. *J. Phys. Chem.*, 102:5124, 1998.

[110] MRJ Hachey, P Bruna, F Grein. *J. Mol. Spectrosc.*, 176:375, 1996.

[111] M Merchan, BO Roos. *Theoret. Chim. Acta*, 92:227, 1995.

[112] P Jensen, PR Bunker. The Geometry and the Inversion Potential of Formaldehyde in the $\tilde{A}^1A_2$ and $\tilde{a}^3A_2$ Electronic States. *J. Mol. Spectrosc.*, 94:114–125, 1982.

[113] T Hupp, B Engels, F Della Sala, A Görling. Orbitals from a self-interaction free Kohn-Sham potential as a basis for ab initio methods. *Chem. Phys. Lett.*, 360:175–181, 2002.

Danksagung

Abschließend möchte ich allen Menschen danken, die in irgendeiner Weise zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich Frau Prof. Sigrid Peyerimhoff für ihre Unterstützung und Betreuung dieser Arbeit. Herrn Prof. Horst Köppel danke ich für die Unterstützung in den letzten Monaten und Herrn Prof. Michael Dolg für die Übernahme des Koreferates.

Ohne die Hilfe von Herrn Dr. Michael Hanrath wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ihm danke ich für die Einführung in die Programmierkunst und insbersondere in den Code des Programmpaketes `diesel`. Seine zahlreichen Hilfen und Tips haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Am Beginn dieser Doktorarbeit stand ein mehrmonatiger Forschungsaufenthalt in Südkorea in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Du-Jeon Jang am Instute for Nanoscience and Molecular Dynamics der Seoul National University. Für die Finanzierung des Aufenthaltes durch ein Reisestipendium sei dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) sowie der Korean Science and Engeneering Foundation (KOSEF) gedankt. Herrn Prof. Du-Jeon Jang und seinen Mitarbeitern danke ich für die gewährte Gastfreundlichkeit. Herrn Prof. Kyoung Tai No vom Computer Aided Molecular Design Research Center (CAMDRC) der Soongsil University in Seoul sei für die bereitgestellten Computer-Ressourcen gedankt.

Die darauffolgende Arbeitsphase war geprägt von der Erstellung der Schnittstelle zwischen den Programmpakten `diesel` und `TURBOMOLE`. Damit verbundenen war der Einbau der RI-Integralnäherung (vgl. Kapitel (4.3.2)) sowie die Berechnung Rotationsstärken (vgl. Kapitel (4.3.2)), die die Simulation von Circular-Dichroisums Spektren erlaubt (vgl. Kapitel (5.1)). Herr Prof. Stefan Grimme und Herr Dr. Mirko Waletzke haben durch Bereitstellung ihrer Programme `ritraf`, `oneint`, `tmwfn` und `proper` in großem Umfang zum Gelingen dieses Projektes beigetragen. Dafür sei ihnen ebenso herzlich gedankt wie für die anschließende Unterstützung beim debuggen.

Das darauf folgende Projekt beschäftigte sich mit der Geometrie-Optimierung von Molekülen in elekronisch angeregten Zuständen. Dies wurde schließlich durch Verwendung des Programms `ef.x` verwirklicht (vgl. Kapitel (5.2)). Herrn Prof. Stefan Grimme, Herrn Dr. Markus Gastreich und Frau Prof. Christel M. Marian

sei für die Bereitstellung des source-Codes gedankt. Herrn Dr. Carsten Kind und Herrn Dipl.-Chem. Martin Kleinschmidt sei für ihre Hilfe beim Zurechtfinden im Code gedankt.

Die Idee zur Verwendung von effektiven Hamiltonoperatoren (vgl. Kapitel 2-5) zur Berechnung der Elektronenkorrelation entstand während eines Praktikums am Institut für Angewandte Physik unter Betreuung von Herrn Prof. John M. Brown. Bei ihm bedanke ich mich von ganzem Herzen für die Betreuung und die Inspiration.

Für finanzielle Unterstützung danke ich dem Graduiertenkolleg *Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle*, der e-fellows.net GmbH, der Wilhelm und Else Heraeus-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn.

Für die technische Unterstützung durch die Erfüllung aller Computer-Hardware Wünsche sei Herrn Dipl.-Phys. Jens Mekelburger gedankt. Für den motivierenden wie inspirierenden Unterricht in der Sixth Sostrup Summer School sei den Herrn Prof. Pøul Jørgensen, Herrn Prof. Trygve Helgaker und Herrn Prof. Jeppe Olsen herzlich gedankt.

Für zahlreiche Diskussionen danke ich meinen Kollegen, insbesondere Herrn Prof. Miljenko Perić und Herrn Dr. Bernd Nestmann. Meinen Zimmernachbarn, Herrn Prof. Bernd Engels, Herrn Prof. Fritz Grein und Herrn Prof. Max Mühlhäuser danke ich für die lebendige Atmosphäre.

Bei meinen Freunden, Verwandten, Eltern und Schwiegereltern bedanke ich mich für die moralische Unterstützung sowie für die geistige Zerstreuung außerhalb des Institutes.

Meiner geliebten Frau Naree danke ich sowieso für alles mögliche.