

Die MSINDO-sCIS- und MSINDO-UCIS-Methoden

Verfahren zur Berechnung von Eigenschaften angeregter
Zustände in Molekülen und periodischen Systemen mit einem
semiempirischen Ansatz

Dissertation

zur

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Immanuel Patrick Gadaczek

aus

Heidelberg

Bonn August 2012

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

1. Gutachter: Professor Dr. Thomas Bredow

2. Gutachter: Professor Dr. Stefan Grimme

Tag der Promotion: 30.11.2012

Erscheinungsjahr: 2013

Meiner Familie

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein effizientes Verfahren zur Berechnung angeregter Zustände großer molekularer und periodischer Systeme entwickelt und auf ausgewählte Systeme angewendet. Im Rahmen der CIS-Näherung werden nur Einfachanregungen berücksichtigt. Die CIS-Matrix wird durch eine Skalierung der Coulomb- und Austauschintegrale modifiziert und zur Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment um einen empirischen Term auf den Diagonalelementen erweitert. Für einen kürzlich publizierten Benchmarksatz aus 28 mittelgroßen organischen Molekülen werden die vertikalen Anregungsenergien der Singulett- und Triplettzustände berechnet und statistisch ausgewertet. Eine vollständige Reparametrisierung der Methode MSINDO war erforderlich, um sowohl Grundzustandseigenschaften als auch angeregte Zustände korrekt zu beschreiben. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit denen anderer semiempirischen Methoden und mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie verglichen. Der mittlere absolute Fehler der MSINDO-sCIS-Methode bezüglich der TBEs (von engl. theoretical best estimates) liegt bei 0.44 eV. Dies ist eine deutliche Verbesserung gegenüber der INDO/S-Methode nach Zerner und vergleichbar mit OM3-CISDTQ nach Thiel. Allerdings ist der rechentechnische Aufwand gegenüber OM3-CISDTQ enorm reduziert, da nur Einfachanregungen explizit betrachtet werden und höhere Anregungen durch den empirischen Korrekturterm zumindest teilweise erfasst werden. Durch Verwendung des Davidson-Liu-Algorithmus wird die Effizienz in der Berechnung signifikant erhöht, was diese Methode auch für Systeme mit mehr als 1000 Atomen zugänglich macht. Weiterhin wird gezeigt, dass MSINDO-sCIS trotz der Skalierung der Integrale das korrekte Abstandsverhalten für Ladungstransferzustände zeigt im Gegensatz zu Standard-TD-DFT-Methoden. Die MSINDO-sCIS-Methode wird mit dem UCIS-Ansatz auf offenschalige Systeme erweitert. MSINDO erlaubt die Berechnung periodischer Systeme mit Hilfe des zyklischen Clustermodells. Dieses Modell ist ein Realraumansatz und kann daher prinzipiell mit jeder molekülquantenchemischen Methode kombiniert werden. Die sCIS/UCIS-Gleichungen werden im Rahmen des Davidson-Liu-Algorithmus unter Berücksichtigung der periodischen Randbedingungen gelöst. Der so entstandene Ansatz ist eines der ersten Beispiele für eine quantenchemische Methode, die angeregte Zustände in Festkörpern mit Hilfe von n -Elektronenwellenfunktionen beschreibt. Als Eigenschaften der Wellenfunktion wurden neben Oszillatorstärken und Dichtematrizen der angeregten Zustände, gerade für den UCIS-Fall auch die Erwartungswerte des \hat{S}^2 -Operators implementiert, da Spinkontamination hier ein inhärentes Problem darstellt und kontrolliert werden muss. Die analytischen Gradienten der sCIS- und UCIS-Energien, welche notwendig sind zur Strukturoptimierung angeregter Zustände für Photoreaktionen, die Berechnung von Fluoreszenzspektren und als Basis für Schwingungsberechnungen dienen, aus denen vibronische Kopplungen erhalten werden, werden in die Verfahren implementiert. Die rechentechnische Effizienz der Z -Vektor-Methode wird durch ein iteratives Lösen der CPHF-Gleichungen mit Hilfe des transpose-free quasiminimal residual (TFQMR)-Algorithmus verbessert. Rechenzeitvergleiche werden mit der TD-B3LYP-Methode durchgeführt. Zur Überprüfung der Zuverlässigkeit werden Geometrioptimierungen an einem kleinen Testsatz durchgeführt und die resultierenden Ergebnisse mit Literaturdaten verglichen. Als erste Praxistests werden Systeme ausgewählt, in denen Ladungstransfer im angeregten Zustand eine entscheidende Rolle spielt. Für das potentielle Solarzellenmaterial Naphthodithiophen wird das vollständige Spektrum mit vibronischer Kopplung berechnet. Dazu werden die Franck-Condon-Faktoren der einzelnen schwingungsgekoppelten Übergänge berechnet. Als Festkörperbeispiel wird das Farbzentrum in NaCl betrachtet, wobei ein Schwerpunkt auf die Absorption und Fluoreszenz nach Relaxation des angeregten Zustandes gelegt wird. Beide Simulationen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren.

Abstract

Theoretical background, parameterization and performance of the newly developed semiempirical configuration interaction singles (CIS) method MSINDO-sCIS (scaled configuration interaction singles) are presented. The CIS Hamiltonian is modified by scaling of the Coulomb and exchange integrals and a semiempirical correction of the diagonal elements. For a recently proposed benchmark set of 28 medium-sized organic molecules, vertical excitation energies for singlet and triplet states have been calculated and statistically evaluated. A full re-parameterization of the MSINDO method for both ground and excited state properties was performed. The results of the reparameterized MSINDO-sCIS method are compared to the currently best semiempirical method for excited states, OM3-CISDTQ by Thiel et al., and to other standard methods, such as time-dependent density-functional theory. The mean absolute deviation with respect to the theoretical best estimates (TBEs) for MSINDO-sCIS is 0.44 eV, comparable to the OM3 method but significantly smaller than for Zerner's INDO/S. The computational effort is strongly reduced compared to OM3-CISDTQ and OM3-MRCISD, since only single excitations are taken into account. Higher excitations are implicitly included by parameterization and the empirical correction term. By application of the Davidson-Liu block diagonalization method high computational efficiency is achieved. Furthermore it is demonstrated, that the MSINDO-sCIS method correctly describes charge-transfer (CT) states, that represent a crucial problem for time-dependent density functional theory (TD-DFT) methods. Additionally this method is extended to open-shell systems by the UCIS (unrestricted CIS) approach.

MSINDO allows the calculation of periodic systems via the cyclic cluster model (CCM) which is a direct-space approach and therefore can be in principle combined with all molecular quantum-chemical techniques. The sCIS/UCIS equations are solved for a cluster with periodic boundary conditions using the Davidson-Liu iterative block diagonalization approach. The present approximate approach is one of the first examples of a quantum-chemical methodology for solids where excited states are correctly described as n -electron state functions. As excited-state properties oscillator strengths, densities (and difference densities) and $\langle \hat{S}^2 \rangle$ for open-shell systems are available in MSINDO-sCIS and -UCIS.

Analytical expressions for the sCIS and UCIS energy gradients are taken from the literature and adjusted to the new equations. The theoretical background of the derivation of the analytical gradients is presented and the implementation into the MSINDO program package is described. The computational efficiency of the underlying Z -vector method by Handy and Schäffer is greatly enhanced by making use of the transpose-free quasiminimal residual (TFQMR) algorithm. Benchmark timing tests are compared to the widely used TD-B3LYP approach. For a statistical evaluation of the accuracy of MSINDO-sCIS, geometry optimizations have been performed for a small set of organic molecules in selected excited states. The obtained results are compared to literature values. As first chemical applications two systems are considered. In the molecular case the vibronically coupled excitation spectrum of naphthodithiophene has been calculated under consideration of the Franck-Condon-factors (FCFs). As an example of solid-state photo-physics the F-center in NaCl has been calculated using the MSINDO-CCM-UCIS approach. Here the main attention is given to the difference densities and fluorescence spectra of the excited state. For both systems reasonable agreement with the experimental spectra is observed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Semiempirik	5
2.1	Die INDO-Näherung	6
2.2	MSINDO	6
2.2.1	Basissatz	7
2.2.2	Rumpfmatrix	7
2.2.3	Orthogonalisierungskorrekturen	8
3	Beschreibung elektronisch angeregter Zustände mit Konfigurationswechselwirkungsmethoden	11
3.1	Einfach angeregte Determinanten und spin-adaptierte Paarfunktionen	12
3.1.1	Systematische Verbesserungen der CIS-Anregungsenergien	13
3.1.2	Vergleichbarkeit mit experimentellen Spektren	15
3.2	Semiempirische Näherungen: MSINDO-sCIS	16
3.2.1	Der MSINDO-sCIS Ansatz	16
3.2.2	Matrix-Inversion	17
3.3	Offenschalige Systeme: MSINDO-UCIS	19
3.4	Erweiterung auf periodische Systeme: MSINDO-sCIS-CCM	20
4	Vertikale Anregungsenergien: Vergleich zwischen MSINDO-sCIS und ab initio Methoden	23
4.1	Parametrisierung	23
4.1.1	Grundzustandseigenschaften	25
4.2	Recheneffizienz: Vergleich mit OM2/CISDTQ und TD-B3LYP	26
4.3	Testsatz und Benchmarks	28
4.3.1	Vertikale Singulett-Anregungen	28
4.3.2	Vertikale Triplett-Anregungen	32
4.4	Statistische Auswertung	35
4.5	Ladungstransferübergänge: Das System C ₂ H ₄ -C ₂ F ₄	36
5	Eigenschaftsberechnungen für angeregte Zustände	38
5.1	Übergangsdipolmomente und Oszillatorstärken	38
5.1.1	Oszillatorstärken in MSINDO	39
5.2	Dichtematrizen angeregter Zustände und ihre Bedeutung bei Ladungstransferübergängen	41
5.2.1	Implementierung in MSINDO	41
5.3	Spinewartungswerte bei offenschaligen Molekülen	42

6 Geometrieoptimierungen angeregter Zustände: Analytische Gradienten	44
6.1 Der MSINDO-sCIS-Gradient für Singulett- und Triplett-Anregungen in geschlossenschaligen Systemen	44
6.1.1 Die Ableitung der Koeffizienten	45
6.1.1.1 Orbitalrotationen	45
6.1.1.2 Die Ableitungen der Fockmatrizen	47
6.1.1.3 Die Ableitung der Zweielektronenintegrale	49
6.1.1.4 Die Lösung der CPHF-Gleichungen	50
6.1.2 Z-Vektor-Substitution	51
6.1.3 Die Ableitungen bezüglich der Basisfunktionen	52
6.1.4 Die Gradientengleichung	53
6.1.4.1 Die Ableitungen der Grundzustandsenergie	54
6.1.4.2 Die Zweiteilchen-Dichtematrix	54
6.1.4.3 Die AO-transformierte Form der MSINDO-CPHF-Gleichungen und des MSINDO-sCIS-Lagrangian	55
6.1.5 Die Ableitung des Korrekturterms	56
6.2 Der MSINDO-UCIS-Gradient für offenschalige Systeme	58
6.3 Implementierung der analytischen Gradienten in das MSINDO-Programmpaket	61
6.3.1 Berechnung der Dichtematrizen	63
6.3.1.1 Berechnung des Lagrangian: Singulettzustände im RHF-sCIS	64
6.3.1.2 Berechnung des Lagrangian für Triplettzustände im RHF-sCIS	67
6.3.1.3 Berechnung des Lagrangian im UCIS-Fall	68
6.3.2 Die iterative Lösung der CPHF-Gleichungen	70
6.3.2.1 Krylow-Unterraum-Verfahren	70
6.3.2.2 Der TFQMR-Algorithmus	71
6.3.2.3 Berechnung der benötigten TFQMR-Vektoren	76
6.3.2.4 Berechnung der vollständig relaxierten Dichte und der Zweiteilchendichtematrix	77
6.3.3 Berechnung des Gesamtgradienten	78
6.3.3.1 Die Schleife über die Atompaare	78
6.3.3.2 Die Integralableitungen	79
6.3.3.3 Transformation der Integrale	79
6.3.3.4 Zusammenfassen des Gradienten	80
6.4 Rechentechnischer Aufwand im Vergleich mit ab initio-Methoden	83
6.5 Genauigkeit im Vergleich zu korrelierten ab initio-Methoden: Geometrieoptimierungen mit MSINDO-sCIS	85
6.5.1 Statistische Evaluierung der Grundzustandsgeometrien	85
6.5.2 Gleichgewichtsgeometrien angeregter Zustände von kleinen Molekülen aus MSINDO-sCIS Optimierungen	86
6.5.2.1 Aceton	86
6.5.2.2 Acrolein	86
6.5.2.3 Diazomethan	87
6.5.2.4 Propenionsäureanion	87
6.5.2.5 <i>E</i> -Butadien	89
6.5.2.6 <i>Z</i> -Butadien	90
6.5.2.7 Pyrrol	90

6.5.2.8	Protonierte Schiff'sche Basen (PSB)	90
6.5.3	Statistische Auswertung der Molekülgeometrien im angeregten Zustand	91
6.6	Genauigkeit im Vergleich zu korrelierten ab initio-Methoden: Geometrieoptimierungen mit MSINDO-UCIS	92
6.6.1	Grundzustandsstrukturen der strukturisomeren Peroxyethylenradikale	92
6.6.2	Das trans-peroxyethylen-Radikal: Strukturen der ersten beiden angeregten Zustände	93
6.6.3	Das cis-Peroxyethylen-Radikal: Strukturen der ersten beiden angeregten Zustände	94
6.6.4	Statistische Auswertung	95
7	Anwendungen	97
7.1	Schwingungsaufgelöste UV/Vis Spektren	97
7.1.1	Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen mit numerischen zweiten Ableitungen	97
7.1.2	Die Berechnung von Franck-Condon-Faktoren mittels ezSpectrum	99
7.1.2.1	Duschinsky Rotationen	100
7.1.2.2	Das Program ezSpectrum	102
7.1.3	Spektrensimulation mit MSINDO	102
7.1.4	Spektrensimulation von 5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]dithiophen	103
7.1.4.1	Optimierung angeregter Zustände	103
7.1.4.2	Schwingungen angeregter Zustände und Franck-Condon-Faktoren	106
7.2	“Light-harvesting” Polymere	111
7.3	Konvergenzverhalten im CCM: Zinkoxid	113
7.4	F-Zentren in NaCl	114
7.4.1	CCM-Clustergröße und Konvergenz der Anregungsenergie	115
7.4.2	Geometrie des angeregten Zustands	116
8	Zusammenfassung und Ausblick	118
9	Danksagungen	120
	Anhang	121
A	5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]dithiophen	121
B	F-Zentrum in NaCl	122
C	Verwendete Hilfsmittel	123
	Quellcodevariablen	124
	Literaturverzeichnis	127

Abbildungsverzeichnis

3.1	Unterschiede zwischen vertikalen und adiabatischen Anregungen.	15
3.2	Zusammenhang zwischen dem zyklischen Cluster Modell im Realraum und der irreduziblen Brillouinzone (IBZ) im reziproken Raum.	20
4.1	Klasse der Moleküle, die für die Rechenzeitvergleiche mit TD-DFT (B3LYP/TZVP) verwendet wurden.	27
4.2	Abstandsabhängigkeit der niedrigsten Anregungsenergie eines CT-Zustandes im $C_2H_4-C_2F_4$ -Komplex.	36
6.1	Fließschema für die Implementierung der Gradienten angeregter Zustände	62
6.2	Veranschaulichung der Koordinatentransformation lokal \leftrightarrow global.	80
6.3	Rechenzeiten aufgeteilt in die Hauptschritte der Gradientenberechnung (a) und TFQMR Konvergenzverhalten (b).	83
6.4	Verwendete protonierte Schiffsche Basen im Benchmarksatz der Gleichgewichtsgeometrien angeregter Zustände	85
7.1	1D Photoelektronenspektroskopie in der harmonischen Näherung.	99
7.2	Benötigte Rechnungen für die Spektrensimulation mit MSINDO.	103
7.3	Struktur des 5,6-Dimethylnaphthodithiophen und die verwendete Nummerierung der Atome.	104
7.4	Schwingungsgekoppelte simulierte Spektren der einzelnen Zustände und das experimentelle Spektrum von 5,6-Dimethylnaphtho-(2,1-b:3,4-b)-dithiophen.	107
7.5	Tiefste Schwingungsmoden des Grundzustands von 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen.	108
7.6	Energetisch niedrigste Schwingungsmoden des 1^1B_2 -Zustands von 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen.	108
7.7	Schwingungsmoden des 2^1A_1 -Zustands von 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen.	109
7.8	Schwingungsmoden des 2^1B_2 -Zustands von 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen.	109
7.9	Schwingungsmoden des 3^1A_1 -Zustands von 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen.	110
7.10	Berechnete Spektren für einen polymeren Licht/Energiewandler.	112
7.11	Elektronenverschiebungen durch Anregungen im Polymer	112
7.12	Abhängigkeit der Anregungsenergie von der Superzellengröße (a) und die $8 \times 8 \times 5$ Superzelle, die als größtes Modell in der Berechnung verwendet wurde (b).	114
7.13	Ausschnitt aus den mit MSINDO-CCM optimierte Defektstrukturen des elektronischen Grund- und ersten angeregten Zustands von NaCl.	115
A.1	Für die sichtbaren Übergänge relevanten Orbitale im 5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]dithiophen.	121

B.1 Dominierende Orbitale für den elektronisch zweiten angeregten Zustand im NaCl mit Farbzentrum. 122

Tabellenverzeichnis

2.1	Aufstellung und Klassifizierung der benötigten Parameter in MSINDO.	10
4.1	Optimierte Slater-Condon-Faktoren für die Elemente der zweiten Periode und Schwefel . . .	24
4.2	Optimierte Parameter (in a.u.) für die Berechnung von Grund- und angeregten Zuständen in MSINDO-sCIS	25
4.3	Mittlere absolute Fehler von MSINDO für Grundzustandseigenschaften und vertikale Anregungsenergien	26
4.4	Recheneffizienz und vertikale Anregungsenergien von MSINDO-sCIS im Vergleich mit OM2-CISDTQ	26
4.5	Rechenzeitvergleich zwischen MSINDO-sCIS und B3LYP/TZVP	27
4.6	Vertikale Anregungsenergien ΔE in eV für Singulett-Anregungen	29
4.7	Vertikale Anregungsenergien ΔE in eV für Triplett-Anregungen	33
4.8	Statistische Auswertung von MSINDO-sCIS im Vergleich mit den Referenzmethoden	35
6.1	MSINDO-sCIS- und TD-B3LYP-Rechenzeiten für den niedrigsten ersten angeregten Singulett Zustand S_1 für linear annelierte Arene $C_{4m+2}H_{2m+4}$	84
6.2	MSINDO-RHF Abweichungen von CASPT2-Grundzustandsgeometrien für den Benchmark-satz von Page und Olivucci	86
6.3	Geometrien der S_1 Zustände	87
6.4	Abweichungen der unterschiedlichen strukturellen Parameter von MSINDO-sCIS (sCIS) und TD-B3LYP (B3LYP) von der CASPT2-Referenz. Bindungslängen in Å, Winkel in Grad und Energien in eV.	91
6.5	MSINDO-UHF Grundzustandsgeometrien, Bindungslängen in Å, Winkel in Grad.	93
6.6	MSINDO-UCIS-Werte (UCIS) der strukturellen Parameter der beiden Peroxyethylenradikale. . .	93
6.7	Fehler der MSINDO-UCIS-Ergebnisse bezüglich der MCSCF-Referenz.	95
7.1	Elektronische Anregungen im 5,6-Dimethylnaphthodithiophen	104
7.2	Abstandsänderungen in den angeregten Zuständen	105
7.3	Winkeländerungen in den angeregten Zuständen	105
7.4	Rechenzeiten der Spektrensimulation	111

Algorithmen

5.1	Implementierung der Übergangsdipolmomente in MSINDO	40
5.2	Sortieralgorithmus, der den Vektor der CIS-Amplituden in eine Matrix umsortiert. Gezeigt ist der UCIS-Fall.	42
6.1	Berechnung der Hilfsmatrizen mittels Vektormultiplikationen.	65
6.2	Elementweise Berechnung der Matrizen $\mathbf{D}_{\mathbf{G}}$ und $\mathbf{T}_{\mathbf{G}}$	66
6.3	Berechnung der Hilfsmatrix der zusätzlichen d -Orbitalterme.	67
6.4	Umsortierung des unrestricted Lagrangian von einem zweidimensionalen Feld in einen eindimensionalen Vektor.	68
6.5	Implementierung des TFQMR-Algorithmus.	74
6.6	Berechnung der benötigten Variablen zur Koordinatentransformation von sphärischen zu kartesischen Koordinaten.	80
6.7	Berechnung des Gradienten an Atom K.	82

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
Abw.	Abweichung
AO	Atomic Orbitals
ber.	berechnet
bes.	besetzt (in Gleichungen verwendet)
BLAS	Basic Linear Algebra Subprograms
BSE	Bethe-Salpeter Equation
bzgl.	bezüglich
ca.	circa
CCM	Cyclic Cluster Model
CCSD	Coupled-Cluster Singles and Doubles
CG	Conjugated Gradients
CI	Configuration Interaction
CIS(D)	Configuration Interaction Singles with perturbative Doubles
CISD	Configuration Interaction Singles and Doubles
CISDT	Configuration Interaction Singles, Doubles and Triples
CISDTQ	Configuration Interaction Singles, Doubles, Triples and Quadruples
COSMO	Conductor-like Screening MOdel
CPHF	Coupled-Perturbed Hartree-Fock
CPU	Central Processing Unit
CSF	Configuration State Function
CT	Charge Transfer
CV-DFT	Constricted Variational Density Functional Theory
et al.	et alumni
exp.	experimentell
FCF	Frank-Condon-Faktor
GUGA	Graphical Unitary Group Approach
HF	Hartree-Fock
HOCO	Highest Occupied Crystalline Orbital
i. A.	im Allgemeinen
IC	Internal Conversion
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
INDO/S	Intermediate Neglect of Differential Overlap for Spectroscopy
LAPACK	Linear Algebra PACKage
LUCO	Lowest Unoccupied crystalline Orbital
MCSCF	Multi Configurational Self Consistent Field

MO	Molecular Orbital
MP2	Møller-Plesset perturbation theory of 2nd order
MR-CI	Multi-Reference Configuration Interaction
MSINDO	Modified Symmetrically Orthogonalized Intermediate Neglect of Differential Overlap
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
Nuc	Nuclei, Atomkerne (in Gleichungen verwendet)
PES	Potential Energy Surface
QMC	Quantum Monte-Carlo
Ref.	Referenz (Literaturstelle)
ROCIS	Restricted Open-shell Configuration Interaction Singles
SCF	Self Consistent Field
sCIS	scaled Configuration Interaction Singles
SF	Spin-Flip
SG	Space Group (Raumgruppe)
sog.	so genannt
TBE	Theoretical Best Estimates
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
TD-UDFT	Time Dependent Unrestricted Density Functional Theory
TFQMR	transpose-free quasi-minimal residual
TZVP	Triple Zeta Valence Polarised basisset
UCIS	Unrestricted Configuration Interaction Singles
UV	Ultra-Violet light
vir	virtuell, unbesetzt (in Gleichungen verwendet)
Vis	VISible light
WSZ	Wigner-Seitz-Zelle
ZDO	Zero Differential Overlap

Kapitel 1

Einleitung

Eine der größten Herausforderungen an Wissenschaft und Technik im 21. Jahrhundert ist es, eine Lösung für das Energieproblem zu finden. Gerade in Deutschland hat dieses Thema nicht zuletzt durch die Tsunami-bedingte Katastrophe im japanischen Kernkraftwerk Fukushima an allgemeinem Interesse gewonnen. Betrachtet man die Zahlen des Energiemixes im Jahr 2011, so ist deutlich zu erkennen, dass die Energieerzeugung zu 78.7% aus fossilen Brennstoffen erfolgt¹. Der Anteil an erneuerbaren Energien liegt noch bei nur 10.9% am gesamten Energieverbrauch in Deutschland. Die verbleibenden 8.8% und 1.6% teilen sich auf die Kernenergie und sonstige Methoden zur Energieerzeugung auf. Dieser Energiemix führt langfristig zu einigen Problemen. So werden die fossilen Brennstoffe auf Grund ihrer Begrenztheit immer knapper und der Ausstieg aus der Kernenergie ist politisch gewollt². Aus diesen Gründen müssen die Natur- und Ingenieurwissenschaften neue Methoden zur Energiegewinnung entwickeln, da die derzeitigen Standbeine der Energieerzeugung in der Zukunft mit zu hohen Kosten verbunden sein werden oder technologisch nicht mehr zur Verfügung stehen. Gute Ansätze lassen sich im Bereich der erneuerbaren Energien finden. So ist die Sonne der größte Energielieferant für die Erde, und die eingestrahelte Lichtenergie kann mit Hilfe von Solarzellen in nutzbare Energie umgewandelt werden. Allerdings nutzen aktuelle Solarzellen nicht das vollständige Spektrum des eingestrahelten Lichtes und es bleiben meist weit mehr als 80% der eingestrahelten Sonnenenergie ungenutzt. Die derzeit am häufigsten eingesetzten Solarzellen bestehen aus monokristallinem Silizium mit einem Wirkungsgrad von ca. 20%, allerdings erfordert die Herstellung einen hohen Energieeinsatz, der sich negativ auf die Energierücklaufzeit auswirkt. Einen Ausweg aus diesem Dilemma bieten organische Solarzellen, die sich besonders durch kostengünstige und energieeffiziente Herstellung auszeichnen. Leider haben bisherige Entwicklungen nur organische Solarzellen mit einem relativ geringen Wirkungsgrad hervorgebracht (10.6% bei Minizellen)³.

Bei den Prozessen innerhalb einer organischen Solarzelle spielen die elektronisch angeregten Zustände des verwendeten Moleküls eine bedeutende Rolle⁴. Für eine effiziente Suche nach neuartigen Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften, wie z. B. hohen Quantenausbeuten, ist der Einsatz der modernen Quantenchemie unabdingbar geworden. Allerdings sind die aktuellen "state of the art"-Methoden der theoretischen Chemie noch nicht in der Lage, große und komplexe Systeme zu beschreiben⁵. Zwar wurden in den letzten Jahren immer effizientere und akkuratere Methoden zur Beschreibung angeregter Zustände entwickelt⁶, aber nach wie vor sind Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungsmethoden (MR-CI)⁷, Multi-State Complete Active-Space Second Order Perturbation Theory (MS-CASPT2)⁸ und Coupled Cluster Methoden^{9,10} (CC2¹¹, CCSDT¹², CC3¹³) mit enormem rechentechnischen Aufwand verbunden. Daher können diese meist nur für kleine Moleküle verwendet werden, auch wenn in den letzten Jahren enorme Fortschritte bezüglich der Effizienz erzielt worden (RI-Näherung und LPNO-Methoden)¹⁴⁻¹⁸.

Für größere Systeme hat sich die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT)¹⁹ zur de facto Stan-

dardmethode für die Spektrenberechnung entwickelt. Dennoch hat auch diese Methode ihre Grenzen^{20,21}. So zeigen sie gerade bei den für die Stromerzeugung mit organische Solarzellen essentiellen Ladungstransferübergängen (CT-Übergänge) ein falsches Abstandsverhalten, die zum Teil dem Selbstwechselwirkungsfehler zuzuschreiben sind. Selbst Hybrid- und Doppelhybrid-DFT-Methoden²² können diesen Fehler nicht korrigieren. Hier wurden in den letzten Jahren zwei neue Entwicklungsrichtungen eingeschlagen, um CT-Zustände mit DFT-Methoden korrekt zu erfassen. Zum Einen wurden die "long-range corrected" Funktionale entwickelt. Diese korrigieren für CT-Übergänge zwar das Abstandsverhalten, sind allerdings sehr ungenau bei lokalen Anregungen. Einen anderen Ausweg liefert die CV-DFT-Methode (constricted variational DFT) von Ziegler^{23,24}, die eine hohe Genauigkeit und ein korrektes Abstandsverhalten für CT-Übergänge liefert²⁵. Neueste Entwicklungen dieser Methode demonstrieren, dass sich diese Methode auch auf offenschalige Systeme mit dem spin-flip (SF)-Algorithmus anwenden lässt²⁶. Dennoch haben auch diese beiden - vollkommen unterschiedlichen - Ansätze das Problem, dass sie nicht auf Systeme mit mehr als wenigen hundert Atomen anwendbar sind und immer noch Fehler von bis zu 0.5 eV aufweisen.

Ein weiterer Faktor im Design und in der Entwicklung neuer organischer Solarzellen ist die Beschaffenheit des Elektrodenmaterials, zwischen denen die zur Ladungstrennung verwendeten organischen Moleküle eingeschlossen sind. Hierfür werden immer Metalle oder Metalloxide verwendet, die sich als kristallin geordnetes System auszeichnen²⁷. Dies bedeutet für die quantenchemische Simulation einer organischen Solarzelle, dass Methoden aus der Festkörperquantenchemie genutzt werden müssen, um die Prozesse in der Zelle zu verstehen. Leider existieren in der Festkörperquantenchemie weniger hochgenaue Ansätze für die Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände als für Moleküle. Für eindimensional periodische Systeme wurde erst vor kurzem eine Methode von Usvyat vorgestellt, die einen Konfigurationswechselwirkungsansatz verfolgt²⁸. Für zwei- und dreidimensional periodische Systeme gibt es außerhalb des CRYSCOR-Projektes²⁹ bisher keinen Ansatz, mit dem post-Hartree-Fock Verfahren (z. B. Møller-Plesset-Störungstheorie) für Festkörper und Oberflächen zugänglich gemacht werden. Allerdings wird dort auch kein echter periodischer Ansatz verfolgt, vielmehr werden endliche Systeme mit Wannier-Funktionen (lokalisierte Wellenfunktionen aus periodischen Rechnungen) berechnet. Für periodische Systeme wurden historisch bedingt andere Ansätze als in der molekularen Quantenchemie verfolgt. Zur Berechnung optischer Spektren von Festkörpern werden meist Methoden verwendet, die auf einem Dichtefunktionalansatz mit störungstheoretischen Erweiterungen basieren. Das wohl prominenteste Beispiel einer solchen Methode ist die GW-Näherung, einer Lösung der Wellenfunktion in Kombination mit den Bethe-Salpeter-Gleichungen (BSE)³⁰ (siehe Referenz³¹ und dortige Verweise). Während der BSE-Ansatz für die meisten Festkörper viel zu aufwendig ist³², ist die häufig verwendete Tamm-Dancoff-Näherung unzuverlässig³³. Als Alternative hat sich die selbst-konsistente GW-Näherung etabliert³⁴, die allerdings ebenfalls nur für kleine Einheitszellen einsetzbar ist. Ein TD-DFT-Ansatz für ebene Wellen wurde von Botti et al.³⁵ diskutiert, allerdings existiert eine starke Abhängigkeit der Anregungsenergien vom verwendeten Austausch-Korrelationsfunktional (Kernel). So wurde gezeigt, dass einige Kernel die optischen Spektren einfacher Systeme im ebenen Wellen-Ansatz gut beschreiben, wenn keine stark gebundenen Excitonen vorhanden sind³⁶. Sind jedoch im elektronisch angeregten Zustand starke Elektronen-Loch-Wechselwirkungen vorhanden, so kann dieser Ansatz weder die Lage der Excitonsignale reproduzieren noch gibt es eine Übereinstimmung mit dem Spektrum aus BSE-Rechnungen³⁵. In solchen Fällen müsste der Kernel von den BSE-Gleichungen aus berechnet werden und der große Vorteil von TD-DFT, die rechentechnische Effizienz, ginge verloren. Ein Vergleich zwischen TD-DFT und BSE für Festkörper wurde erst kürzlich von Sagmeister durchgeführt³⁷. Aber wie genau diese Methoden auch sein mögen, anwendbar sind sie bisher nur für Festkörper mit nur wenigen Atomen in einer hochsymmetrischen Einheitszelle.

Zusammenfassend lässt sich erkennen, dass eine quantenchemische Simulation von organischen Solarzellen beim aktuellen Stand der Forschung eine Herausforderung darstellt. Sowohl molekulare als auch periodi-

sche Methoden zur Berechnung von Festkörpern haben ein Problem mit der Systemgröße. Eine Alternative stellt hier die semiempirische Quantenchemie dar, die durch Integralvernachlässigungen Rechenzeiten um Größenordnungen verringert. Die dadurch verminderte Genauigkeit wird durch Einführen von Parametern zumindest teilweise wieder ausgeglichen oder sogar über die Hartree-Fock-Genauigkeit hinaus verbessert^{38,39}. Gerade bei der Berechnung von elektronisch angeregten Zuständen ist die zwischenzeitlich als veraltet geltende Semiempirik wieder zurück in den Fokus der angewandten Quantenchemie gerückt⁴⁰. Eine der immer noch am häufigsten verwendeten semiempirischen Methoden für angeregte Zustände ist das von Zerner entwickelte INDO/S (intermediate neglect of differential overlap for spectroscopy)^{41,42}, da es akkurate Werte für vertikale Anregungen liefert. Gerade bei der Berechnung von UV/Vis-Spektren großer Moleküle wird diese Methode gerne verwendet. Allerdings zielt INDO/S einseitig auf eine akkurate Beschreibung der Energien angeregter Zustände ab, und ist damit auch nicht für Grundzustandseigenschaften parametrisiert. Dies hat dazu geführt, dass Geometrien von Molekülen im Grundzustand falsch wiedergegeben werden, und somit auch Potentialenergieflächen in angeregten Zuständen nicht zuverlässig sind. Damit ist eine Anwendung auf Fluoreszenzeffekte oder photochemische Reaktionen nicht möglich. An diesem Problem lässt sich deutlich erkennen, wie essentiell ein guter Referenzsatz in der Parametrisierung ist, da nicht einbezogene Referenzsysteme und Effekte dann auch nicht von der Methode erfasst werden können. Aus diesem Grund haben sich modernere semiempirische Methoden etabliert, die insbesondere auf die Einbeziehung von Mehrfachanregungen achten. So haben z. B. die OMx-Methoden^{43–45} mit einem CISDTQ- oder MR-CISD-Ansatz⁷ eine hohe Genauigkeit bei der Berechnung angeregter Zustände gezeigt⁴⁰. Auch wenn diese Methoden zur Zeit die zuverlässigsten semiempirischen Verfahren für angeregte Zustände sind, sind sie wiederum auf relativ kleine Systeme beschränkt, da sie sowohl die NDDO-Näherung^{46,47} (neglect of diatomic differential overlap) verwenden, womit sich die Anzahl der zu berechnenden Integrale - verglichen mit INDO - erhöht, als auch einen sehr großen CI-Raum ansetzen, worunter selbst bei der Verwendung der GUGA-Näherung (graphical unitary group approach)⁴⁸, die Recheneffizienz leidet.

Auch für Festkörper ist ein semiempirischer Ansatz attraktiv. Anstelle des konventionellen periodischen Modells kann das zyklische Clustermodell (CCM)⁴⁹ verwendet werden, wie es z. B. in der Methode MSINDO^{50–52} (modified symmetrically orthogonalized intermediate neglect of differential overlap) des Arbeitskreises Bredow implementiert ist. Das CCM kombiniert die Vorteile periodischer Modelle - korrekte lokale und translatorische Symmetrie - mit denen von molekularen Clustern (finite Wechselwirkungsbereiche und reelle Wellenfunktionen). Periodische Randbedingungen werden im CCM an einen Cluster, der einen ausreichend großen Ausschnitt der Festkörpersituation repräsentiert, gestellt. Die Wechselwirkungsbereiche sind als Wigner-Seitz-Superzellen um jedes Clusteratom definiert. Dies garantiert eine ausgewogene Behandlung von Coulomb- und Austauschintegralen⁵³.

Diese Ausgangssituation führt zum Thema dieser Arbeit. Als langfristiges Ziel soll eine neue Methode entwickelt werden, die in der Lage ist, organische Solarzellen mit quantenchemischen Methoden zu erfassen. Dies hat zum Vorteil, dass zum einen die komplexen Vorgänge in der Zelle verstanden werden, und zum anderen neue Materialien vorhergesagt werden können, die als Solarzellenmaterial in Frage kommen. Ausgehend von der Idee, den CIS-Ansatz im Rahmen der INDO-Näherung empirisch zu verbessern und diesen in das quantenchemische Program MSINDO zu implementieren, ist eine neue Methode zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände entwickelt worden. Da eine semiempirische Näherung verwendet wird, ist es möglich, die Methode auch auf sehr große und komplexe Systeme mit mehr als 1000 Atomen anzuwenden. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit die analytischen Energiegradienten für den MSINDO-sCIS-Ansatz entwickelt und effizient implementiert, wodurch ein voller Zugriff auf die theoretische Analyse und Vorhersage von schwingungsangekoppelten UV/Vis-Spektren und photochemischen Prozessen ermöglicht wird. In Verbindung mit dem CCM kann diese Methode dann z. B. auf makroskopische organische Solar-

zellen angewendet werden, um die auftretenden Prozesse, wie Ladungstrennung und Ladungstransport, zu verstehen. In den folgenden Abschnitten werden die Entwicklung und Implementierung der Theorie, ihre Zuverlässigkeit im Vergleich mit anderen Methoden und einige Anwendungsbeispiele gezeigt.

Kapitel 2

Grundlagen der Semiempirik

Beim Hartree-Fock (HF)-Verfahren, welches die N -Elektronen-Schrödingergleichung mittels eines Ein-Determinanten-Ansatzes in einem iterativen selbstkonsistenten (SCF) Verfahren löst, wird während jeder Iteration eine Fockmatrix berechnet und diagonalisiert^{54,55}:

$$F_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \hat{F} | \varphi_\nu \rangle = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\rho\sigma} P_{\rho\sigma} [(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu)] \quad (2.1)$$

Dabei sind φ_μ, φ_ν bzw. μ, ν, ρ und σ Atomorbitale, die über einen Basissatz vorgegeben werden. Benötigt wird dabei die Dichtematrix \mathbf{P} mit:

$$P_{\rho\sigma} = \sum_i^{bes} n_i C_{\rho i}^* C_{\sigma i} \quad (2.2)$$

(n_i entspricht der Besetzungszahl des entsprechenden Orbitals) welche in jedem Schritt neu berechnet wird und deren Konvergenz als Indikator für das Erreichen der Selbstkonsistenz verwendet wird. Weiterhin wird die Rumpfmatrix \mathbf{H}^{core} als Summe aller Einelektronenterme berechnet:

$$H_{\mu\nu}^{core} = \langle \varphi_\mu | \hat{h}_i | \varphi_\nu \rangle \quad (2.3)$$

Hier ist \hat{h}_i die Summe aus kinetischem Energieoperator und allen Kernanziehungen des i -ten Elektrons. Es ist unschwer zu erkennen, dass der Rechenaufwand für die Berechnung und Diagonalisierung mit der Größe des Systems formal mit $O(N^4)$ bzw. $O(N^3)$ zunimmt. Selbst moderne Implementierungen skalieren mit $O(N^{2.5})$ ⁵⁶, was den Rechenaufwand bei großen Systemen enorm in die Höhe treibt. Aus diesem Grund hat sich schon früh die semiempirische Quantenchemie entwickelt, die zur Zielsetzung hat, den Rechenaufwand zu minimieren und trotzdem zugleich die HF-Standardlösung quantitativ und qualitativ zu verbessern. Ausgehend von der Idee, dass die chemische Bindung aus den Valenzelektronen gebildet wird, trennt man die Elektronen in Valenz- und Rumpfelektronen ein. Explizit werden lediglich Valenzelektronen betrachtet und die Kernladungszahl Z wird zu Z^* reduziert

$$Z^* = Z - N_{\text{Rumpf}} \quad (2.4)$$

Zumeist wird ein minimaler Basissatz aus Slaterfunktionen verwendet, da Slaterfunktionen die Cusp-Bedingungen physikalisch korrekt beschreiben. Die Integration ist allerdings aufwendiger, da kein Analogon zum Gaußschen Produkttheorem existiert, das in der ab initio-Quantenchemie durch Verwendung von GTO-Basissätzen ausgenutzt wird. Basis aller semiempirischer Methoden ist die ZDO-Näherung (ZDO von engl.

zero differential overlap)^{57,58}:

$$\varphi_\mu(r_1)\varphi_\nu(r_1)dr_1 = \delta_{\mu\nu}\varphi_\mu^2(r_1)dr_1 \quad \forall \mu, \nu \quad (2.5)$$

Damit werden alle Drei- und Vierzentrenterme im Zweielektronenteil in der Berechnung der Fockmatrix vernachlässigt. Von den Zweizentren-Zweielektronenintegralen verbleiben nur noch Coulombintegrale. Im Einelektronenteil verschwinden die Dreizentrenterme und alle Zweizentrenterme mit unterschiedlichen Orbitalpaaren. Die Überlappungsmatrix wird zur Einheitsmatrix. Um die dadurch gemachten Fehler auszugleichen, werden einige Terme durch parametrische Funktionen ersetzt. Die Werte der Parameter werden direkt an experimentelle Daten angepasst, wodurch implizite Elektronenkorrelationseffekte berücksichtigt werden, die in der HF-Theorie fehlen.

2.1 Die INDO-Näherung

Der größte Mangel der ZDO-Näherung liegt im Fehlen der Austauschintegrale an einem Zentrum ($\mu_A\nu_A|\mu_A\nu_A$). Durch eine partielle Zurücknahme der ZDO-Näherung kann man diese Terme konsistent beibehalten. Dazu wird die ZDO-Näherung nicht auf Einzentrenintegrale angewendet. Dieser Ansatz wird als INDO-Näherung bezeichnet (INDO von engl. intermediate neglect of differential overlap)^{58–60}. Die Anwendung dieser Näherung liefert für die Fockmatrixelemente (Gl. 2.1) folgende Beiträge:

$$\begin{aligned} F_{\mu_A\mu_A} &= H_{\mu_A\mu_A} + \sum_{\rho_A, \sigma_A}^{n_A} P_{\rho_A\sigma_A} \left[(\mu_A\mu_A|\rho_A\sigma_A) - \frac{1}{2} (\mu_A\sigma_A|\rho_A\mu_A) \right] \\ &\quad + \sum_{B \neq A}^{N_{Atoms}} \sum_{\rho_B}^{n_B} P_{\rho_B\rho_B} (\mu_A\mu_A|\rho_B\rho_B) \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$F_{\mu_A\nu_A} = H_{\mu_A\nu_A} + \sum_{\rho_A, \sigma_A}^{n_A} P_{\rho_A\sigma_A} \left[(\mu_A\nu_A|\rho_A\sigma_A) - \frac{1}{2} (\mu_A\sigma_A|\rho_A\nu_A) \right]$$

$$F_{\mu_A\nu_B} = H_{\mu_A\nu_B} - \frac{1}{2} P_{\mu_A\nu_A} (\mu_A\mu_A|\nu_B\nu_B)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Terme $H_{\mu_A\nu_A}$ und $H_{\mu_A\nu_B}$ nur aus der Rotation von $H_{\mu_A\mu_A}$ vom lokalen in das globale Koordinatensystem entstehen. Bei der Anwendung der INDO-Näherung wären diese formal nicht präsent.

2.2 MSINDO

Das semiempirische SCF-MO-Verfahren MSINDO^{61–64} ist eine Weiterentwicklung von SINDO1⁶⁵. Der Name SINDO leitet sich von einer genäherten Transformation zu symmetrisch orthogonalisierten Orbitalen nach Löwdin⁶⁶ ab. Diese "Löwdin-Orbitale" rechtfertigen die im Rahmen der ZDO-Näherung gemachten Annahme der Orthogonalität der Orbitale eher als ein gewöhnlicher Basissatz. Die geforderte Orthogonalität zwischen Valenzorbitalen und inneren Schalen wird durch ein entsprechendes Pseudopotential nach Zerner⁶⁷ berücksichtigt. MSINDO ist parametrisiert auf Eigenschaften von Molekülen in ihren Grundzuständen und umfasst die Elemente der ersten 4 Perioden ($Z = 1$ bis 54). Das Programm ist in FORTRAN geschrieben, und verwendet für Matrixoperationen die schnellen BLAS- und LAPACK-Routinen^{68–70}.

2.2.1 Basissatz

Es wird ein pseudominimaler Basissatz \mathbf{X} vom Slatertyp für die Valenzorbitale der einzelnen Elemente verwendet:

$$\mathbf{X} = \begin{cases} \{1s\} & \text{für H} \\ \{2s, 2p\} & \text{für Li bis F} \\ \{3s, 3p\} & \text{für Na, Mg} \\ \{3s, 3p, 3d\} & \text{für Al bis Cl} \\ \{4s, 4p, 3d\} & \text{für Sc bis Zn} \end{cases} \quad (2.7)$$

Dabei werden verschiedene Sätze an Orbitalexponenten für die Zwei- (ζ) und Einzentrenterme (ζ^U) verwendet. Die Slater-Condon-Terme werden analytisch mit den Orbitalexponenten ζ^U berechnet. Die Rumpfelektronen der inneren Schalen werden implizit durch ein Pseudopotential nach Zerner berücksichtigt. Die entsprechenden Orbitalexponenten werden mit τ bezeichnet.

Bei den Elementen Aluminium bis Chlor werden zusätzlich d-Orbitale als Polarisationsfunktionen verwendet.

2.2.2 Rumpfmatrix

Aufgrund der Näherungen im Zweielektronenanteil ist es aber auch nicht konsistent, die Rumpfmatrix vollständig analytisch zu berechnen. Daher werden an dieser Stelle empirische Parameter eingeführt. Die Einzentrenelemente werden wie folgt berechnet:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu} + \sum_{B \neq A}^{Kerne} (V_{\mu}^B + V_{\mu}^{B,corr}) - \sum_{B \neq A}^{Kerne} \sum_{\beta}^B S_{\mu\beta}^2 \epsilon_{\beta} \quad (2.8)$$

Die Rumpfintegrale U_{μ} werden über gemittelte Energien atomarer Konfigurationen und experimenteller Ionisierungsenergien erhalten^{71,72}. Da die in Nebengruppenelementen unbesetzten 3d-Orbitale unrealistisch hohe Besetzungszahlen erhielten, wurde zur besseren Beschreibung ein entsprechender Abschirmungsterm für diese Rumpfintegrale eingeführt:

$$U'_{3d} = (1 - K_{sc})U_{3d} \quad (2.9)$$

Der Wert von K_{sc} ist auf 0.15 festgesetzt⁶³. Die Kernanziehungsintegrale V_{μ}^B werden mit Hilfe einer effektiven Kernladungszahl beschrieben:

$$V_{\mu}^B = -Z_B^* \langle \mu | \frac{1}{r_B} | \mu \rangle \quad (2.10)$$

Da richtungsabhängige Effekte im Zweielektronenanteil nicht berücksichtigt werden, wird den Kernanziehungsintegralen eine Richtungskorrektur $V_{\mu}^{B,corr}$ hinzugefügt:

$$V_{\mu}^{B,corr} = \sum_{\nu}^B n_{\nu} \langle \mu | \hat{J}_{\nu} - \hat{J}_{\nu}^s | \mu \rangle = \sum_{\nu}^B n_{\nu} [(\mu\mu | \nu^s \nu^s) - (\mu^s \mu^s | \nu^s \nu^s)] \quad (2.11)$$

An dieser Stelle bedeuten μ^s und ν^s , dass diese Orbitale als s-Orbitale behandelt werden. Im Orbital ν befinden sich nur die Valenzorbitale des atomaren Zentrums B . Die Besetzungszahl n_{ν} wird hier als Konstante aus den neutralen Atomen entnommen. Dies führt dazu, dass das Korrekturpotential nicht selbstkonsistent ist. Mit \hat{J}_{ν} wird ein Coulomboperator definiert, der das Orbital ν als s-Orbital behandelt. Die Modifikation dieses Operators zu \hat{J}_{ν}^s bewirkt, dass auch das Orbital, auf welches er wirkt, als s-Orbital behandelt wird. Diese Handhabung der Rumpfmatrix geht weit über die gewöhnliche INDO-Näherung hinaus, in der Richtungseffekte nicht berücksichtigt werden. Dies führt dazu, dass die relative energetische

Lage der einzelnen Molekülorbitale verbessert wird. Der letzte Term von Gleichung 2.8 beschreibt das Pseudopotential nach Zerner, welches die Orthogonalisierung der Rumpforbitale β zu den Valenzorbitalen μ berücksichtigt. Das Diagonalelement der Fockmatrix ϵ_β wird aus experimentellen atomaren Spektren entnommen. Zur akkuraten Beschreibung der chemischen Bindung dürfen die Zweizentrenterme $H_{\mu A \nu B}$ unter keinen Umständen vernachlässigt werden. Daher darf die strenge ZDO-Näherung nicht auf die Rumpfmatrix angewendet werden. Die Zweizentrenterme $H_{\mu\nu}$ werden in der nichtorthogonalen Basis mit Hilfe der verbesserten Mullikennäherung berechnet⁷³:

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) + L_{\mu\nu} \quad (2.12)$$

Dabei gilt für den Korrekturterm:

$$L_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} (\zeta_\mu^2 + \zeta_\nu^2) \frac{S_{\mu\nu} (1 - |S_{\mu\nu}|)}{1 + \rho} \quad (2.13)$$

mit

$$\rho = \frac{1}{2} (\zeta_\mu + \zeta_\nu) R_{AB} \quad (2.14)$$

Da die kinetischen Energieintegrale $T_{\mu\nu}$ eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Orbitaltypen zeigen, werden 1s-Orbitale modifiziert beschrieben:

$$L'_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left(L_{\mu\nu} - \frac{S_{\mu\nu} (1 - e^{-\rho})}{1 + \rho} \right) \quad (2.15)$$

Die Zweielektronenintegrale werden innerhalb der INDO-Näherung berechnet. Für unterschiedliche Zentren A und B erfolgt die Berechnung analytisch über s-Funktionen als Kombination von Basisladungsverteilungen nach Harris⁷⁴. Dabei werden die Exponenten ζ_s , ζ_p und ζ_d verwendet. Die Zweielektronenintegrale an einem Zentrum beinhalten in MSINDO neben den reinen Coulombintegralen ($\mu\mu|\nu\nu$) und den Austauschintegralen ($\mu\nu|\mu\nu$) bei der Verwendung einer spd-Basis auch 74 Hybridintegrale des Typs ($\mu\nu|\rho\sigma$). Diese werden allgemein als Kombinationen von Slater-Condon-Termen (F^0 , G^1 , F^2 , ...) bestimmt, die bei der Verwendung von d-Funktionen zusätzliche Radialintegrale enthalten. Auch hier werden alle Terme analytisch bestimmt.

2.2.3 Orthogonalisierungskorrekturen

Die ZDO-Näherung ist am ehesten unter der Verwendung von orthogonalisierten Atomorbitalen gerechtfertigt. Zweielektronen-Drei- und -Vierzentrenintegrale sind unter Verwendung einer orthogonalen Basis in der Regel vernachlässigbar klein⁷⁵. Die symmetrische Transformation in die orthogonale λ -Basis erfolgt nach Löwdin⁶⁶:

$$\lambda = \chi S^{-1/2} \quad (2.16)$$

Für die Rumpfmatrix gilt dann:

$$\mathbf{H}^\lambda = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \chi \mathbf{S}^{-1/2} \quad (2.17)$$

Die Matrix $\mathbf{S}^{-1/2}$ kann in einer Taylorreihe entwickelt werden:

$$\mathbf{S}^{-1/2} = (\mathbf{1} + \bar{\mathbf{S}})^{-1/2} = \mathbf{1} - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{S}} + \frac{3}{8} \bar{\mathbf{S}}^2 - \frac{5}{16} \bar{\mathbf{S}}^3 + \dots \quad (2.18)$$

Als Rumpfmatrix in der λ -Basis ergibt sich in erster Entwicklungsordnung:

$$\mathbf{H}^\lambda = (\mathbf{1} - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{S}}) \mathbf{H} (\mathbf{1} - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{S}}) \approx \mathbf{H} - \frac{1}{2} \mathbf{H} \bar{\mathbf{S}} - \frac{1}{2} \bar{\mathbf{S}} \mathbf{H} \quad (2.19)$$

Wendet man diese Transformation auf die Eielektronenintegrale an, so erhält man mit 2.12:

$$H_{\mu_A\nu_A}^\lambda = H_{\mu_A\nu_A} - \frac{1}{2}f^B \sum_{B \neq A} \sum_{\rho}^B (L_{\mu_A\rho B} S_{\rho B\nu_A} + S_{\mu_A\rho B} L_{\rho B\nu_A}) \quad (2.20)$$

Der Korrekturfaktor f^B kompensiert die Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung abhängig von der Anzahl der Basisfunktionen an Atom B:

$$f^B = \begin{cases} 1 & \{s\} \text{ - Basis} \\ \frac{3}{4} & \{s, p\} \text{ - Basis} \\ \frac{1}{2} & \{s, p, d\} \text{ - Basis} \end{cases} \quad (2.21)$$

Weiterhin korrigiert dieser Faktor das Verschwinden von nichtorthogonalen Rumpfmatrixelementen $H_{\mu\nu}$, die aufgrund der INDO-Näherung vernachlässigt werden. Die Zweizentrenelemente der orthogonalen Rumpfmatrix werden, aufgrund der Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung in der Reihenentwicklung, durch einen zusätzlichen Korrekturterm erweitert:

$$H_{\mu_A\nu_B}^\lambda = L_{\mu_A\nu_B} + H_{\mu_A\nu_B}^{corr} \quad (2.22)$$

Der Korrekturterm $H_{\mu_A\nu_B}^{corr}$ ist rein empirisch und basiert auf einer modifizierten Form der Wolfsberg-Helmholtz-Näherung⁷⁶:

$$H_{\mu_A\nu_B}^{corr} = \frac{1}{4}(K_A + K_B)S_{\mu\nu}(f^{A,shield}h_{\mu\mu}^B + f^{B,shield}h_{\nu\nu}^A) \quad (2.23)$$

Dabei werden die Abschirmfaktoren $f^{I,shield}$ eingeführt, um zu verhindern, dass sich die Elektronenhüllen der Atome zu sehr durchdringen. Sie werden berechnet durch:

$$\begin{aligned} f^{A,shield} &= 1 - e^{-\alpha_{AB}R_{AB}} \\ f^{B,shield} &= 1 - e^{-\alpha_{BA}R_{BA}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Die K -Werte sind justierbare Parameter, die jeweils von der Natur der Elemente abhängen und nach der Nebenquantenzahl und Symmetrie der Orbitale unterschieden werden:

$$K \equiv K_s, K_{p\sigma}, K_{p\pi}, K_{d\sigma}, K_{d\pi}, K_{d\delta} \quad (2.25)$$

Die α -Parameter bilden, wenn sie als zweiatomige Bindungsparameter betrachtet werden, keine konsistenten Parametersätze. Aus diesem Grund wurden sie auf atomare Parameter κ mit interperiodischer Eigenschaft reduziert⁶³:

$$\kappa_P \equiv \alpha_{EP} \quad (2.26)$$

Die Terme $h_{\mu\mu}^B$ und $h_{\nu\nu}^A$ sind Rumpfindegrale, die auf die Atome A und B beschränkt sind:

$$h_{\mu\mu}^B = U_\mu^A + V_\mu^B + V_\mu^{B,corr} - \sum_{\beta}^B S_{\mu\beta}^2 \epsilon_\beta \quad \mu \in A \quad (2.27)$$

Die Zweielektronenintegrale werden nicht transformiert, weil sie innerhalb der ersten Entwicklungsordnung

Tabelle 2.1: Aufstellung und Klassifizierung der benötigten Parameter in MSINDO.

Elemente	Orbitalexponenten	Ionisierungs- potentiale	Pseudopotentiale	Resonanzintegral- parameter
H	ζ_{1s}^U, ζ_{1s}	I_{1s}		K_σ
Li-F	$\zeta_{2s}^U, \zeta_{2p}^U, \zeta_{2s}, \zeta_{2p}$	I_{2s}, I_{2p}	ϵ_{1s}, τ_{1s}	K_σ, K_π
Na, Mg	$\zeta_{3s}^U, \zeta_{3p}^U, \zeta_{3s}, \zeta_{3p}$	I_{3s}, I_{3p}	$\epsilon_{1s}, \epsilon_{2s}, \epsilon_{2p},$ $\tau_{1s}, \tau_{2s}, \tau_{2p}$	K_σ, K_π
Al-Cl und Sc-Zn	$\zeta_{3s}^U, \zeta_{3p}^U, \zeta_{3d}^U,$ $\zeta_{3s}, \zeta_{3p}, \zeta_{3d}$	I_{3s}, I_{3p}, I_{3d}	$\epsilon_{1s}, \epsilon_{2s}, \epsilon_{2p},$ $\tau_{1s}, \tau_{2s}, \tau_{2p}$	$K_\sigma, K_\pi, K_{d\sigma},$ $K_{d\pi}, K_{d\delta}$
Alle				$\kappa_1, \kappa_2, \kappa_{3\{s,p\}},$ $\kappa_{3\{s,p,d\}}$

in \mathbf{S} unverändert bleiben:

$$\langle \mu_A \nu_A | \rho_A \sigma_A \rangle^\lambda = \langle \mu_A \nu_A | \rho_A \sigma_A \rangle + O(S^2) \quad (2.28)$$

$$\langle \mu_A \nu_A | \rho_B \sigma_B \rangle^\lambda = \langle \mu_A \nu_A | \rho_B \sigma_B \rangle + O(S^2)$$

Somit ist die Berechnung der Zweielektronenintegrale konsistent innerhalb der INDO-Näherung, wenn nur Terme bis zur ersten Ordnung der Überlappung berücksichtigt werden. Eine detaillierte Aufstellung über alle Parameter befindet sich in Tabelle 2.1.

Kapitel 3

Beschreibung elektronisch angeregter Zustände mit Konfigurationswechselwirkungsmethoden

Ausgehend von der durch das Hartree-Fock-Verfahren⁵⁵ erhaltenen Wellenfunktion, die durch eine einzelne Slaterdeterminante beschrieben wird, kann im Konfigurationswechselwirkungsansatz (CI von engl. configuration interaction) eine Wellenfunktion erzeugt werden, die im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung eine exakte Lösung der Schrödingergleichung erzeugt. Dazu werden Linearkombinationen einzelner Determinanten gebildet, in denen Elektronen aus besetzten Orbitalen in unbesetzte Orbitale angeregt werden. Je nach Anzahl der Elektronen, die gleichzeitig angeregt werden, wird die erhaltene Determinante klassifiziert. Die vollständige Wellenfunktion wird nun geschrieben als Linearkombination aller möglichen Anregungen bis hin zur vollständigen Anregung aller Elektronen:

$$|\Phi\rangle = |\Psi_{HF}\rangle + \sum_i \sum_a^{bes \ vir} t_i^a |\Psi_i^a\rangle + \sum_{ij} \sum_{ab}^{bes \ vir} t_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{ijk} \sum_{abc}^{bes \ vir} t_{ijk}^{abc} |\Psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (3.1)$$

hier sind i, j, k besetzte Molekülorbitale und a, b, c unbesetzte Molekülorbitale. Die Schrödingergleichung wird durch Multiplikation von links mit $\langle\Phi|$ in eine Matrix-Eigenwert-Gleichung umgeformt:

$$\mathbf{HC} = \begin{pmatrix} \langle\Psi_{HF}|\hat{H}|\Psi_{HF}\rangle & 0 & \langle\Psi_{HF}|\hat{H}|D\rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S|\hat{H}|S\rangle & \langle S|\hat{H}|D\rangle & \langle S|\hat{H}|T\rangle & 0 & \dots \\ \langle\Psi_{HF}|\hat{H}|D\rangle & \langle D|\hat{H}|S\rangle & \langle D|\hat{H}|D\rangle & \langle D|\hat{H}|T\rangle & \dots & 0 \\ 0 & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \end{pmatrix} \mathbf{C} = E\mathbf{C} \quad (3.2)$$

Dabei wurden zur Vereinfachung die Determinanten gemäß ihrer Anregung umbenannt (S = Einfachanregungen, D = Doppelanregungen, T = Dreifachanregungen usw.). In Gleichung 3.2 wurde direkt das *Brillouin-Theorem*⁷⁷ angewendet, welches besagt, dass es keine direkten Kopplungen zwischen der Hartree-Fock-Determinante (RHF und UHF) und den Einfachanregungen gibt:

$$\langle\Psi_{HF}|\hat{H}|S\rangle = 0 \quad (3.3)$$

Weiterhin gilt aufgrund der Slater-Condon-Regeln⁵⁵, dass Matrixelemente zwischen Determinanten, die sich in mehr als zwei Spinorbitalen unterscheiden, verschwinden. Daher können z. B. Einfachanregungen (S) nicht

mit Vierfachanregungen (Q) mischen und das zugehörige Matrixelement ist Null. Die Dimension der Full-CI-Matrix wird bereits für sehr kleine Systeme selbst bei Verwendung einer endlichen Basis astronomisch groß. Für ein Molekül mit $2k$ Spinorbitalen, von denen N in der Grundzustandsdeterminante besetzt sind, ist die Anzahl möglicher n -fach angeregter Determinanten⁵⁵:

$$N_{\text{Det}}(n) = \binom{N}{n} \binom{2k - N}{n} \quad (3.4)$$

Dieser Wert ist demnach abhängig von der Molekülgröße und dem Basissatz und wird bereits für Moleküle mit mehr als 30 Elektronen so groß, dass Rechnungen nicht mehr praktikabel sind. Aus diesem Grunde wird häufig die Entwicklung der Wellenfunktion (Gl. 3.1) nach einer bestimmten Anregungsordnung abgebrochen, und somit nur diese Anregungen berechnet. Für die Berechnung der Korrelationsenergie sind die Zweifachanregungen (D) relevant, da diese direkt mit dem Grundzustand mischen. Problematisch ist dabei, dass dieses Verfahren, dann nicht mehr größen- bzw. teilchenzahlkonsistent ist. Für die Spektroskopie hingegen sind Einfachanregungen (S) die wichtigsten Determinanten. Zwar hat dieser Ansatz keine Probleme mit der Teilchenzahlkonsistenz beinhaltet dafür aber keine Korrelationsenergie. Die entsprechenden quantenchemischen Verfahren werden dann gemäß des Abbruchs der Entwicklung bezeichnet: CIS, CISD, CISDT, CISDTQ usw.

3.1 Einfach angeregte Determinanten und spin-adaptierte Paarfunktionen

Beim CIS-Verfahren werden nur die Einfachanregungen in der Wellenfunktion berücksichtigt. Demnach kann die CIS-Wellenfunktion geschrieben werden als:

$$|\Phi_{\text{CIS}}\rangle = \sum_{ia}^{N_{\text{Det}}} t_i^a |\Psi_i^a\rangle \quad (3.5)$$

Die damit erhaltenen Energien E_I sind die Energien der entsprechend angeregten Zustände und werden durch die Lösung des CIS-Eigenwertproblems erhalten:

$$\mathbf{HC} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle & [0] \\ [0] & \langle S | \hat{H} | S \rangle \end{pmatrix} \mathbf{C} = E \mathbf{C} \quad (3.6)$$

Für geschlossenschalige Systeme ist es vorteilhaft, reine Singulett- und Triplett-Wellenfunktionen aufzustellen, indem die entsprechenden spin-adaptierten Paarfunktionen (sog. configuration state functions, kurz: CSFs) verwendet werden:

$$|^1\psi_i^a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_i^a\rangle + |\psi_i^{\bar{a}}\rangle) \quad (3.7)$$

$$|^3\psi_i^a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_i^a\rangle - |\psi_i^{\bar{a}}\rangle) \quad (3.8)$$

Dabei werden die Anregungen gleicher Orbitalpaare mit unterschiedlichen Spins kombiniert. Der Vorteil dieser Wellenfunktionen ist, dass sie Spineigenfunktionen sind und somit auch gilt:

$$\langle ^3\Psi | \hat{H} | ^1\Psi \rangle = 0 \quad (3.9)$$

Damit ist eine vollständige Separation der CIS-Matrix in zwei nur halb so große Matrizen möglich, die jeweils alle Singulett- oder Triplett-Zustände beschreiben. Ein Matrixelement der CIS-Matrix im Singulettfall berechnet sich gemäß:

$$\langle {}^1\Psi_i^a | \hat{H} | {}^1\Psi_j^b \rangle = (E_{\text{HF}} + \varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + 2(ia|jb) - (ij|ab) \quad (3.10)$$

während sich die Elemente der Triplett-Matrix wie folgt ergeben:

$$\langle {}^3\Psi_i^a | \hat{H} | {}^3\Psi_j^b \rangle = (E_{\text{HF}} + \varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} - (ij|ab) \quad (3.11)$$

Stellt man nun dazu die entsprechende Matrix auf:

$${}^{1,3}H_{KL} = \langle \Psi_K | \hat{H} | \Psi_L \rangle - E_{\text{HF}} \delta_{KL} \quad (3.12)$$

und löst das zugehörige Eigenwertproblem

$${}^{1,3}\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{C}, \quad (3.13)$$

so erhält man direkt die Anregungsenergien als Eigenwerte. Durch Symmetrieanalyse der an der Anregung beteiligten Molekülorbitale lässt sich die irreduzible Darstellung des angeregten Zustandes ermitteln und dem experimentellen Spektren zuordnen. Der Nachteil dieser Methode liegt dann aber darin, dass für das Aufstellen der \mathbf{H} -Matrix und deren Diagonalisierung sehr viel Rechenzeit notwendig ist. Eine weitere Beschränkung liegt im benötigten Speicherplatz, weil die Dimension der Matrix \mathbf{H} mit der Molekülgröße sehr schnell zunimmt. Von daher ist es wichtig, diese Methode, wenn sie auch für große Moleküle zugänglich sein soll, effizient zu implementieren. Da grundsätzlich nicht alle Anregungen benötigt werden, ist es sinnvoll die CIS-Matrix nur soweit zu diagonalisieren, dass nur die niedrigsten Anregungsenergien erhalten werden. Dazu werden meist iterative Verfahren, wie der Nesbet-Algorithmus⁷⁸ oder der numerisch stabilere Davidson-Algorithmus^{79,80} verwendet. Eine ausführliche Beschreibung des Algorithmus findet sich in den Literaturstellen 81 und Ref. 82, und die Implementierung in MSINDO ist ausführlich in Ref. 83 und in Ref. 82 zu finden. Um die Rechen- und Speichereffizienz zu erhöhen, wurde zusätzlich noch die Dimension des Unterraums der Davidsonvektoren beschränkt. Dazu wird nach der in Ref. 83 beschriebenen Gram-Schmidt-Orthogonalisierung⁸⁴ der Satz an Unterraumvektoren auf eine frei wählbare Anzahl beschränkt, indem direkt aus der aktuellen Basis die approximierten Eigenvektoren berechnet werden, bevor damit ein neuer Davidsonschrift vollzogen wird. Dies führt zwar zu zusätzlichen Rechenoperationen und i. A. zu einer Erhöhung der benötigten Davidsoniterationen, doch wird insgesamt der benötigte Speicherbedarf verkleinert, und aufgrund der nicht von Schritt zu Schritt anwachsenden Dimension des zu diagonalisierenden Unterraumes die Rechenzeit gerade bei großen Systemen verkürzt.

3.1.1 Systematische Verbesserungen der CIS-Anregungsenergien

Die CIS-Methode ist mit intrinsischen Problemen belegt, die nicht ohne weiteres zu vermeiden sind. So ist zum einen das CIS-Verfahren genauso wie die übrigen ab initio-Methoden stark basissatzabhängig. Dieses Problem ließe sich prinzipiell durch eine Erweiterung des Basissatzes beheben. Die weiteren Fehler, die das CIS-Verfahren macht, sind allerdings nicht ohne weiteres zu beheben. Beginnend mit der HF-Wellenfunktion wird hier die erste für angeregte Zustände problematische Näherung eingeführt. Da die virtuellen Orbitale während der SCF-Optimierung der Wellenfunktion nicht kontinuierlich verbessert werden, deren Energien aber explizit in den CIS-Gleichungen (Gl. 3.10 und Gl. 3.11) als band gap benötigt werden, wird hier immer ein grundsätzlich falscher Wert angenommen. Dies führt dazu, dass die aus dem CIS-Verfahren erhaltenen

Anregungsenergien grundsätzlich zu hoch liegen. Dieses Problem konnte von Grimme⁸⁵ mit Hilfe einer empirischen Korrektur überwunden werden. Dazu wurden die Orbitale aus DFT-Rechnungen verwendet, da mit dieser Methode wesentlich exaktere virtuelle Orbitalenergien als im HF-Verfahren erhalten werden. Die aus einer DFT-Rechnung erhaltenen Orbitalenergien der besetzten Orbitale werden um 2.5% verringert, um die Differenz besser zu erfassen. Dies hat zwar nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Valenzanregungen, ist aber essentiell für die Anregung kernnaher Elektronen. Für eine Verbesserung der Anregungsenergien der Valenzzustände wird eine direkte Skalierung der Orbitalenergien umgangen, stattdessen werden die Integrale für den Coulombanteil mit einem Skalierungsfaktor versehen:

$$H_{ij}^{ab} = (\epsilon_a^{KS} - \epsilon_i^{KS})\delta_{ij}\delta_{ab} + 2(ia|jb) - c_1(ij|ab) \quad (3.14)$$

Dabei variiert der Faktor c_1 abhängig vom verwendeten Funktional zwischen 0.2 und 0.4. Zur Verbesserung der Qualität von Rydberganregungen wurde in diesem Ansatz ein weiterer empirischer Korrekturterm eingeführt, der nur in den Diagonalelementen eine Rolle spielt:

$$\Delta(K, \epsilon_i) = -0.025\epsilon_i + c_2e^{-c_3K^4} \quad (3.15)$$

Hierbei ist K das zugehörige Austauschintegral, und für das B3LYP-Funktional wurden die Werte für c_2 auf $0.033 E_h$ und c_3 auf $1.27 \times 10^7 E_h^{-4}$ parametrisiert⁸⁵. Dieses Verfahren wird DFT/SCI genannt und liefert eine signifikante Verbesserung der CIS-Anregungsenergien.

Ein weiterer großer Fehler wird dadurch erzeugt, dass bei einigen angeregten Zuständen Doppelanregungen eine wichtige Rolle spielen. Diesen Fehler kann man aber grundsätzlich durch eine störungstheoretische Korrektur zweiter Ordnung bereinigen. Eine solche Korrektur wurde in den 90er Jahren bereits von Head-Gordon vorgeschlagen, und hat sich als CIS(D)-Verfahren⁸⁶ in der Quantenchemie etabliert. Der Korrekturterm $\omega^{CIS(D)}$ ist dabei gegeben durch

$$\omega^{CIS(D)} = -\frac{1}{4} \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} \frac{u_{ij}^{ab}}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j - E_{CIS}} + \sum_i^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_i^b R_{ab} + \sum_{ij}^{bes} \sum_c^{vir} t_i^c t_j^c R_{ij} + \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a w_i^a \quad (3.16)$$

Als Abkürzungen wurden folgende Terme verwendet:

$$u_{ij}^{ab} = \sum_c^{vir} [(ab|cj)t_i^c - (ab|ci)t_j^c] + \sum_k^{bes} [(ka|ij)t_k^b - (kb|ij)t_k^a] \quad (3.17)$$

$$R_{ab} = -\sum_{jk}^{bes} \sum_c^{vir} (jc|kb)a_{jk}^{ca} \quad (3.18)$$

$$R_{ij} = -\sum_k^{bes} \sum_{ab}^{vir} (ja|kb)a_{ik}^{ab} \quad (3.19)$$

$$w_i^a = \sum_{jk}^{bes} \sum_{bc} [(jk|bc) - (jb|kc)] a_{ik}^{ac} t_j^b \quad (3.20)$$

Hierbei ist es essentiell, dass die Amplituden der Zweifachanregungen (a_{ij}^{ab}) explizit aus MP2-Rechnungen (Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung) benötigt werden. Für semiempirische Verfahren führt ein entsprechender Korrekturterm jedoch zu einem erheblich größeren Rechenaufwand. Zudem wurde schon von Zerner gezeigt, dass eine gute Parametrisierung im Rahmen der semiempirischen INDO-Näherung⁴¹ bereits gute Ergebnisse erzielen kann, ohne dass höhere Anregungen benötigt werden.

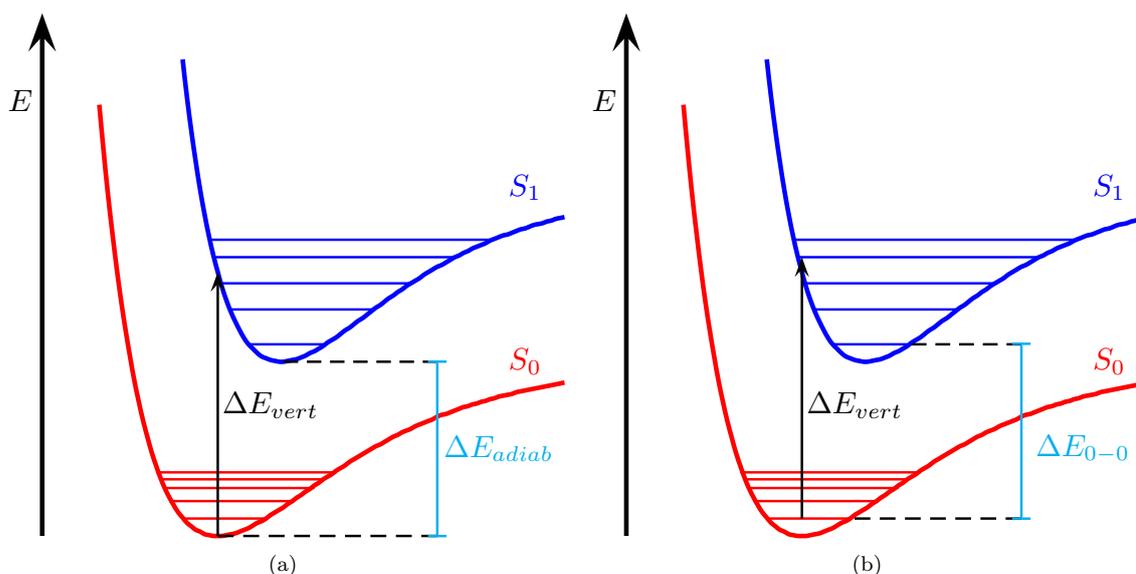


Abbildung 3.1: Unterschiede zwischen vertikalen und adiabatischen Anregungen. (a) In Rechnungen werden Geometrieoptimierungen verwendet, um Minima zu bestimmen und ausgehend davon Schwingungsniveaus zu berechnen. (b) Experimentell erfolgt die Relaxation der Anregung über die Schwingungsniveaus.

3.1.2 Vergleichbarkeit mit experimentellen Spektren

Um die vorgestellten Methoden besser mit dem Experiment vergleichen zu können, müssen allerdings weitere Effekte berücksichtigt werden. Dies liegt zum einen daran, dass ein Großteil der Messungen in Lösung durchgeführt wird. Dies führt dazu, dass Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel (sog. solvatochromische Effekte) auftreten, die in der bisher beschriebenen Theorie nicht erfasst werden. Zur Berücksichtigung solcher Wechselwirkungen wurden in der Literatur verschiedene Modelle vorgeschlagen⁸⁷. Das wohl am häufigsten verwendete Solvationsmodell ist COSMO (von engl. conductor-like screening model)⁸⁸. Dabei wird das Molekül in ein Feld von Punktladungen eingebettet, welches abhängig von der Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsindex des Lösungsmittels ist. Die Wellenfunktion wird dann selbstkonsistent im Punktladungsfeld berechnet. Mit Hilfe dieses Modells können Verschiebungen der Signale und der Einfluss des Lösungsmittels auf die Intensitäten untersucht werden. Ein zusätzlicher Faktor beim Vergleich zwischen Experiment und Rechnung ist die Temperatur. Während alle theoretischen Rechnungen einer Temperatur von 0 K entsprechen, werden Messungen meist bei Raumtemperatur (293 K) aufgenommen. Dies hat Auswirkungen auf die Simulation eines Spektrums. Die Temperatur hat einen starken Einfluss auf die Besetzungszahlen der Schwingungszustände eines Moleküls, so dass die Anregung nicht zwangsweise aus dem Schwingungsgrundzustand erfolgt. Zusätzlich werden durch die thermische Energiezufuhr höhere Schwingungszustände im elektronisch angeregten Zustand besetzt. Dies bedeutet für das experimentelle Spektrum, dass man dort eine Überlagerung zwischen elektronischer Anregung und Schwingungsanregung sieht. Um ein Spektrum theoretisch zu modellieren, müssen folgende Dinge durchgeführt werden: Ausgehend von der Grundzustandsgeometrie werden zunächst die vertikalen Anregungsenergien (ΔE_{vert}) berechnet. Danach müssen die Geometrien der angeregten Zustände optimiert werden. Dadurch werden die sog. adiabatischen Anregungsenergien erhalten (ΔE_{adiab}), indem die Differenz zwischen Grundzustandsenergie und der Energie des optimierten angeregten Zustandes berechnet werden. Mit der optimierten atomaren Anordnung des angeregten Zustandes können dann dessen Schwingungsniveaus berechnet werden. Der energetische Abstand zwischen den Schwingungsgrundzuständen des elektronischen Grund- und angeregten Zustandes liefert dann die bestmögliche Beschreibung für die adiabatische Anregungsenergie (ΔE_{0-0} vgl. Abb. 3.1). Diese ist meistens die bestmögliche Beschreibung für die Lage eines Signals im Spektrum, da

die im Experiment zu beobachtende Änderung der Molekülgeometrie meist sehr schnell durch vibronische Relaxation stattfindet. Aus den einzelnen Schwingungszuständen kann dann die für die Sichtbarkeit im experimentellen Spektrum verantwortliche Überlappung zwischen den Schwingungswellenfunktionen, der sog. Franck-Condon-Faktor (FCF), berechnet werden. Auf diesem Weg kann man schwingungsaufgelöste Spektren eines Moleküls berechnen, die eine wesentlich höhere Vergleichbarkeit mit experimentellen Spektren bieten. In den nachfolgenden Abschnitten und Kapiteln werden die für diese Art der Spektrensimulation nötigen Schritte detailliert beschrieben.

3.2 Semiempirische Näherungen: MSINDO-sCIS

Ausgehend von den in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten Annahmen wurde im Rahmen der MSINDO-CIS-Methode⁸² ein neues verbessertes Verfahren zur Berechnung angeregter Zustände entwickelt. Diese neue Methode wird MSINDO-sCIS genannt (von engl. scaled Configuration Interaction Singles), da die Integrale explizit skaliert werden.

3.2.1 Der MSINDO-sCIS Ansatz

Im sCIS-Ansatz wurden in den Matrixelementen der CIS-Matrix die Coulomb- und Austauschintegrale in Gl. 3.10 mit Skalierungsfaktoren, ähnlich zum DFT/SCI-Ansatz von Grimme, skaliert:

$${}^1H_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab} [\varepsilon_a - \varepsilon_i + d_{ia}^{\text{corr}}] + 2c_1(ia|jb) - c_2(ij|ab) \quad (3.21)$$

Der Korrekturterm d_{ia}^{corr} (Gl. 3.22) ist eine empirische Korrektur für totalsymmetrische Einfachanregungen, die besonders stark mit Doppelanregungen des Typs $ii \rightarrow aa$ mischen:

$$d_{ia}^{\text{corr}} = |(aa|ia)| + |(ii|ia)| \quad (3.22)$$

Wie schon vorher beschrieben, liefert eine störungstheoretische Korrektur der Zweifachanregungen (CIS(D)) eine signifikante Verbesserung der Anregungsenergien. Prinzipiell müsste sowohl der Grund- als auch jeder angeregte Zustand um die von höheren Anregungen verursachte Elektronenkorrelation korrigiert werden. Die vollständige Implementierung einer CIS(D)-Korrektur wäre inkonsistent mit dem semiempirischen Ansatz. Während der Grundzustand in semiempirischen Methoden schon implizit korreliert ist, ist der durch die Parameter berücksichtigte Beitrag der Elektronenkorrelation für angeregte Zustände nicht eindeutig definiert⁸⁹. Daher ist es möglich, dass eine Mehrfachzählung von Korrelation durch eine explizite MP2-Korrektur auftritt. Aus diesem Grunde wurde nur ein empirischer Korrekturterm in Gl. 3.10 implementiert. Zweifachanregungen vom Typ $ii \rightarrow aa$ und darauf basierende höhere Anregungen können nur mit totalsymmetrischen Anregungen mischen, was eine Absenkung der Anregungsenergien bewirkt. Da die zugehörigen Kopplungsintegrale im Allgemeinen größer sind als die für andere Zweifachanregungen wie $ij \rightarrow aa$, $ii \rightarrow ab$ und $ij \rightarrow ab$, die mit Anregungen einer anderen irreduziblen Darstellung mischen, wird diese Korrektur nur für totalsymmetrische Zustände eingeführt. Ein ähnlicher Trend wird beobachtet, wenn man Anregungsenergien auf ab initio CIS(D) Level mit denen aus CC2, CCSD und CC3 vergleicht⁸². Um diesen Effekt zu belegen, wurden mit der mit MSINDO optimierten Struktur von *E*-Butadien ab initio CIS(D)/aug-cc-TZVP-Rechnungen durchgeführt, und die Ergebnisse mit CC3-Rechnungen verglichen. Die größte Abweichung vom Referenzwert wird für den 1A_g -Singulettzustand erhalten (0.9 eV CIS(D)), während der 1B_u und die beiden Triplettzustände 3A_g und 3B_u bis auf 0.2-0.3 eV mit den Referenzwerten übereinstimmen⁸². Aus diesem Grund wird die Korrektur nur für diesen Typ angeregter Zuständen übernommen. Insgesamt wird mit diesem Korrekturterm eine andere Philosophie verfolgt als im Fall der

CIS(D)-Korrektur, da hier anders als im CIS(D) die Korrektur vor der Diagonalisierung durchgeführt wird, und nicht die Energie anschließend mit einem Korrekturterm versehen wird. Aufgrund der Spinauswahlregeln muss diese Korrektur nicht für Tripletzustände übernommen werden. Hier wird nur das Integral skaliert:

$${}^3H_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab} [\epsilon_a - \epsilon_i] - c_T(ij|ab) \quad (3.23)$$

Damit werden die Anregungsenergien wie folgt erhalten:

$${}^1E_{sCIS} - E_{RHF} = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a \left\{ t_i^a (\epsilon_a - \epsilon_i - d_{ia}^{corr}) + \sum_j^{bes} \sum_b^{vir} t_j^b [2c_1(ia|jb) - c_2(ij|ab)] \right\} \quad (3.24)$$

$${}^3E_{sCIS} - E_{RHF} = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a \left\{ t_i^a (\epsilon_a - \epsilon_i) - \sum_j^{bes} \sum_b^{vir} t_j^b c_T(ij|ab) \right\} \quad (3.25)$$

Der empirische Korrekturterm, der im Originalansatz von Grimme⁸⁵ die Rydberg- und kernnahen Elektronenanregungen verbessert, wird in diesem Ansatz nicht verwendet, da die MSINDO-sCIS-Methode nicht für diese Probleme angewendet werden kann. Die Skalierung in Gleichung 3.24 und 3.25 hat keinen Effekt auf die Fock-Matrix und kann deshalb als entkoppelt vom Grundzustand angesehen werden.

3.2.2 Matrix-Inversion

Die Matrixdiagonalisierung erfolgt durch den Davidson-Liu-Algorithmus^{79,80}, welcher insbesondere für große dünn besetzte Matrizen effizient ist⁸⁰. Dieser iterative Algorithmus startet mit Testvektoren $|\mathbf{b}_i\rangle$, die so entwickelt werden, dass sie das Eigenwertproblem möglichst gut approximieren. Alle Eigenvektoren der sCIS-Matrix werden in einem L -dimensionalen orthogonalen Unterraum der sCIS-Vektoren entwickelt:

$$|\mathbf{x}^k\rangle = \sum_i^L \alpha_i^k |\mathbf{b}_i\rangle \quad (3.26)$$

wo $\{|\mathbf{x}^k\rangle\}$ die exakten Eigenvektoren und α_i^k die Entwicklungskoeffizienten darstellen. Mit diesen neuen Vektoren wird eine projizierte sCIS Matrix gebildet:

$$\langle \mathbf{b}_i | \hat{\sigma}_j \rangle = \langle \mathbf{b}_i | \hat{H} | \mathbf{b}_j \rangle \quad 1 \leq i, j \leq L \quad (3.27)$$

Die Entwicklungskoeffizienten α^k werden dann aus den Eigenwerten ρ_k dieser Matrix und deren Eigenvektoren $|\mathbf{c}^k\rangle$ berechnet. Die für das sCIS-Problem approximierten Eigenvektoren $|\mathbf{c}^k\rangle$ werden dann durch $|\delta^k\rangle$ korrigiert:

$$|\mathbf{c}^k\rangle - |\delta^k\rangle = |\mathbf{x}^k\rangle \quad (3.28)$$

Der Satz dieser Vektoren $|\delta^k\rangle$ ist direkt abhängig vom Residuumsvektor $|\mathbf{r}^k\rangle$:

$$(\mathbf{H} - \lambda^k) |\delta^k\rangle = -(\mathbf{H} - \lambda^k) |\mathbf{x}^k\rangle = -|\mathbf{r}^k\rangle \quad (3.29)$$

wobei λ^k der exakte Eigenwert ist. Die Residuumsvektoren werden direkt aus den Gleichungen 3.26 und 3.29 berechnet. Benutzt man die Definition der Sigmavektoren $\boldsymbol{\sigma}$ (Gl. 3.27), erhält man:

$$|\mathbf{r}^k\rangle = \sum_i^L \alpha_i^k (|\boldsymbol{\sigma}_i\rangle - \rho_k |\mathbf{b}_i\rangle) \quad (3.30)$$

Hier ist ρ^k der in diesem Schritt erhaltene genäherte Eigenwert. Da die sCIS-Matrix eine dünn besetzte Matrix ist, die durch die Diagonalelemente dominiert wird, wird der Korrekturvektor approximiert durch:

$$|\delta^k\rangle \approx -(\mathbf{D} - \rho^k \mathbf{E})^{-1} |\mathbf{r}^k\rangle \quad (3.31)$$

wobei \mathbf{D} eine beliebige Diagonalmatrix ist, die direkt mit der sCIS-Matrix \mathbf{H} zusammenhängt⁸⁰. In der aktuellen Implementierung in MSINDO werden nicht die Diagonalelemente von \mathbf{H} verwendet, weil diese relativ aufwendig explizit zu berechnen sind. Da sie von den Orbitalenergiedifferenzen dominiert werden, wird diese Differenz in \mathbf{D} angesetzt.

$$D_{ia,ia} \approx \epsilon_a - \epsilon_i \quad (3.32)$$

Dies führt zu einer signifikant schnelleren Berechnung der Diagonalmatrix \mathbf{D} , was zu einer starken Verkürzung der Rechenzeit im Davidsonalgorithmus führt, obwohl die Anzahl der Iterationen dadurch erhöht wird. Die erhaltenen Korrekturvektoren $|\delta^k\rangle$ werden dann gegen den bestehenden Satz an Basisvektoren $|\mathbf{b}_i\rangle$ mit Hilfe einer modifizierten Gram-Schmidt-Orthogonalisierung⁸⁴ normalisiert. Diese Orthogonalisierung erhöht allerdings die Dimension L des Entwicklungsraumes. Um dies zu beschränken, werden nur solange Vektoren in die Basis aufgenommen, bis ein vordefinierter Wert erreicht wird. Danach werden in jedem Schritt abschließend die Vektoren gemäß der Entwicklung (Gl. 3.26) berechnet und diese als neue Startvektoren der neuen Iteration verwendet. Als Standardkriterium für die Konvergenz werden in MSINDO 10^{-8} a.u. für die Änderung der Eigenwerte und 10^{-6} a.u. für die Norm der Residuumsvektoren angesetzt. In jedem Schritt werden die σ -Vektoren gemäß Gl. 3.27 berechnet. Für eine RHF-Referenz werden die CSFs in zwei unabhängige Sätze aufgeteilt und die σ -Vektoren sind dann definiert als:

$${}^1\sigma_i^a = (E_{RHF} - \epsilon_i + \epsilon_a - d_{ia}^{\text{corr}})t_i^a + \sum_j^{\text{bes}} \sum_b^{\text{vir}} t_j^b [2c_1(ia|jb) - c_2(ij|ab)] \quad (3.33)$$

$${}^3\sigma_i^a = (E_{RHF} - \epsilon_i + \epsilon_a)t_i^a - \sum_j^{\text{bes}} \sum_b^{\text{vir}} t_j^b c_T(ij|ab) \quad (3.34)$$

Die letzten Terme aus Gl. 3.33 und Gl. 3.34 lassen sich als Pseudofockmatrizen gemäß

$${}^1\tilde{F}_{ia} = \sum_j^{\text{bes}} \sum_b^{\text{vir}} t_j^b [2c_1(ia|jb) - c_2(ij|ab)] \quad (3.35)$$

$${}^3\tilde{F}_{ia} = - \sum_j^{\text{bes}} \sum_b^{\text{vir}} t_j^b c_T(ij|ab) \quad (3.36)$$

definieren. Die σ -Vektoren sind wesentlich effizienter zu berechnen, wenn die Pseudofockmatrizen in der AO-Basis berechnet werden und danach in die MO-Basis transformiert werden:

$${}^1\tilde{F}_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} T_{\lambda\sigma} [2c_1(\mu\nu|\lambda\sigma) - c_2(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (3.37)$$

$${}^3\tilde{F}_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} T_{\lambda\sigma} c_T(\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (3.38)$$

wobei $T_{\lambda\sigma}$ die AO-transformierten sCIS-Amplituden sind. In der INDO-Näherung⁵⁹ werden drei Typen von Elementen in der Pseudo-Fockmatrix unterschieden:

$${}^1\tilde{F}_{\mu\nu} = \begin{cases} \sum_{\lambda\sigma \in A} T_{\lambda\sigma} [2c_1(\mu\mu|\lambda\sigma) - c_2(\mu\lambda|\mu\sigma)] + \sum_{\lambda \in B \neq A} T_{\lambda\lambda} c_1(\mu\mu|\lambda\lambda) & \text{für } \mu = \nu \in A \\ \sum_{\lambda\sigma \in A} T_{\lambda\sigma} [2c_1(\mu\nu|\lambda\sigma) - c_2(\mu\lambda|\nu\sigma)] & \text{für } \mu, \nu \in A \\ -T_{\mu\nu} c_2(\mu\mu|\nu\nu) & \text{für } \mu \in A, \nu \in B \end{cases} \quad (3.39)$$

$${}^3\tilde{F}_{\mu\nu} = \begin{cases} -\sum_{\lambda\sigma \in A} T_{\lambda\sigma} c_T(\mu\lambda|\mu\sigma) & \text{für } \mu = \nu \\ -\sum_{\lambda\sigma \in A} T_{\lambda\sigma} c_T(\mu\lambda|\nu\sigma) & \text{für } \mu, \nu \in A \\ -T_{\mu\nu} c_T(\mu\mu|\nu\nu) & \text{für } \mu \in A, \nu \in B \end{cases} \quad (3.40)$$

Sämtliche Matrixoperationen, die im Davidson-Liu-Algorithmus auftreten, werden mit Hilfe der BLAS-Routinen^{68,69} berechnet.

3.3 Offenschalige Systeme: MSINDO-UCIS

Um auch angeregte Zustände von offenschaligen Molekülen beschreiben zu können, müssen die Orbitale nicht nur nach ihrer räumlichen, sondern auch nach ihrer Spinkomponente unterschieden werden. Dies führt im Hartree-Fock-Verfahren prinzipiell zu zwei unterschiedlichen Ansätzen. Der erste ist das unrestricted HF-Verfahren, welches zwei unterschiedliche Sätze an Orbitalen - unterteilt nach α - und β -Spin - verwendet. Der zweite Ansatz ist das restricted open-shell Hartree-Fock-Verfahren, welches zwischen geschlossenen und teilweise besetzten Orbitalen unterscheidet. Das unrestricted CIS-Verfahren⁹⁰ wurde zunächst in MSINDO implementiert. Aufgrund der modularen Struktur der CIS-Routinen⁸³ mussten lediglich neue Funktionsaufrufe in die Hauptroutine implementiert und das Programmpaket um drei weitere Routinen erweitert werden. Zunächst benötigt der iterative Davidson-Eigenwertlöser einen anderen σ -Vektor, der gemäß

$$\sigma_i^a = (E_{UHF} - \epsilon_i + \epsilon_a) t_i^a + \sum_j^{\text{occ}} \sum_b^{\text{vir}} t_j^b [(ia|jb) - (ij|ab)] + \sum_{\bar{j}}^{\text{occ}} \sum_{\bar{b}}^{\text{vir}} t_{\bar{j}}^{\bar{b}} (ia|\bar{j}\bar{b}) \quad (3.41)$$

$$\sigma_i^{\bar{a}} = (E_{UHF} - \epsilon_i + \epsilon_{\bar{a}}) t_i^{\bar{a}} + \sum_{\bar{j}}^{\text{occ}} \sum_{\bar{b}}^{\text{vir}} t_{\bar{j}}^{\bar{b}} [(\bar{i}\bar{a}|\bar{j}\bar{b}) - (\bar{i}\bar{j}|\bar{a}\bar{b})] + \sum_j^{\text{occ}} \sum_b^{\text{vir}} t_j^b (\bar{i}\bar{a}|jb) \quad (3.42)$$

berechnet wird. Diese Terme können analog zum sCIS-Formalismus berechnet werden mit der Erweiterung auf unterschiedliche vom Spin abhängige Pseudofockmatrizen:

$$\tilde{F}_{\mu\nu}^\alpha = \begin{cases} \sum_{\lambda\sigma \in A} T_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\sigma) - T_{\lambda\sigma}^\alpha (\mu\lambda|\mu\sigma) + \sum_{\lambda \in A \neq B} (\mu\mu|\lambda\lambda) T_{\lambda\lambda} & \text{für } \mu = \nu \\ \sum_{\lambda\sigma \in A} T_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - T_{\lambda\sigma}^\alpha (\mu\lambda|\nu\sigma) & \text{für } \mu \in A, \nu \in A \\ -(\mu\mu|\nu\nu) T_{\mu\nu}^\alpha & \text{für } \mu \in A, \nu \in B \end{cases} \quad (3.43)$$

mit einem analogen Ausdruck für den β -Spin. Zur Vereinfachung wurde die Beziehung $\mathbf{T} = \mathbf{T}^\alpha + \mathbf{T}^\beta$ benutzt. Dieser Ansatz verdoppelt die Größe der CIS-Matrix und benötigt daher wesentlich höhere Rechenzeiten als das sCIS-Verfahren.

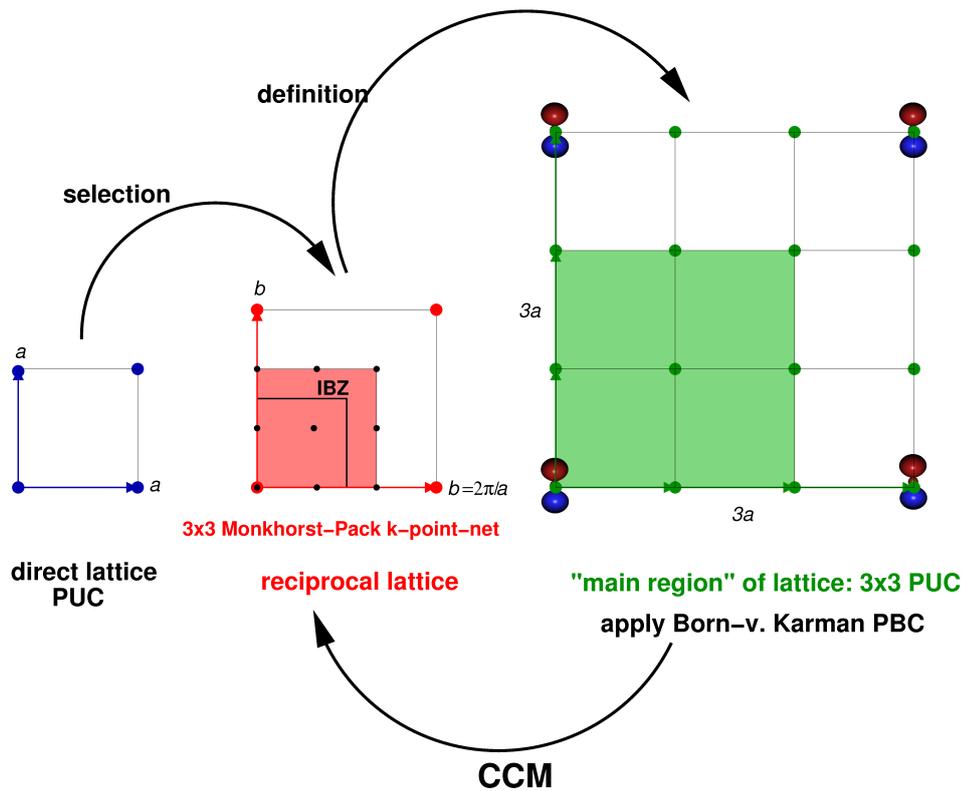


Abbildung 3.2: Zusammenhang zwischen dem zyklischen Cluster Modell im Realraum und der irreduziblen Brillouinzone (IBZ) im reziproken Raum. Der zyklische Cluster entspricht direkt der “Hauptregion” des Festkörpers, auf den die Born-von-Karman-Randbedingung angewendet werden. Bei der analogen Beschreibung mit einer primitiven Einheitszelle (PUC) muss ein entsprechender Satz an k -Punkten in der IBZ beispielsweise nach der Methode von Monkhorst und Pack⁹¹ verwendet werden.

3.4 Erweiterung auf periodische Systeme: MSINDO-sCIS-CCM

Um angeregte Zustände auch in Festkörpern, Oberflächen und Polymeren zugänglich zu machen, wurde das MSINDO-sCIS- und das MSINDO-UCIS-Verfahren mit Hilfe des zyklischen Cluster Modells (CCM) auf periodische Randbedingungen erweitert. Im CCM werden periodische Randbedingungen direkt auf einen Cluster angewendet, der einer Superzelle der primitiven oder konventionellen Einheitszelle eines periodischen Systems entspricht (siehe Abb. 3.2). Der so erzeugte zyklische Cluster wird dann bei Polymeren in eine, bei Oberflächen in zwei und bei Festkörpern in drei Richtungen translatiert. Für jedes Atom I im so definierten Cluster wird eine Wechselwirkungsregion $\mathbf{R}(I)$ definiert, die einer Wigner-Seitz-Superzelle entspricht. Innerhalb von $\mathbf{R}(I)$ werden alle Mehrzentrenintegrale berechnet⁵¹. Nur auf diesem Weg wird das richtige Verhältnis zwischen Coulomb- und Austauschintegralen garantiert⁵³. Langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen werden durch Ewaldsumationen außerhalb von $\mathbf{R}(I)$ erfasst⁵². Da das CCM ein Realraummodell ist, müssen nur geringfügige Änderungen gegenüber einem molekularen Ansatz in den Gleichungen vorgenommen werden. Eine entscheidende Vereinfachung gegenüber Standardmodellen für periodische Rechnung ist, dass keine Bloch-Funktionen im Basissatz verwendet werden. Da für gewöhnlich im CCM große Superzellen verwendet werden, ist der Abstand zwischen translationsäquivalenten Atomen in benachbarten Zellen sehr groß. Somit ist das Überlappungsintegral zwischen diesen Atomorbitalen, welches für zusätzliche Wechselwirkungsterme bei Verwendung von Blochfunktionen sorgt, sehr klein und kann vernachlässigt werden. Im Grunde ist das CCM nichts anderes als ein Blochansatz für sehr große Zellen am

Kapitel 3. Beschreibung elektronisch angeregter Zustände mit Konfigurationswechselwirkungsmethoden

Γ -Punkt, also $k = 0$, mit dem Unterschied, dass im Real- und nicht im k -Raum integriert wird. Demzufolge muss insbesondere darauf geachtet werden, dass die Eigenschaften des Systems (Gesamtenergie und optimierte Zellparameter) abhängig von der Superzellengröße auskonvergiert sind, bevor eine physikalisch sinnvolle Aussage über das System gemacht werden kann. Im Folgenden wird dies an dem eindimensionalen zyklischen Ansatz erklärt, der Teil einer unendlich langen Kette mit dem Gittervektor \vec{a} sein soll:

$$\cdots A_2'' - B_2'' - A_3'' - B_3'' - \underbrace{A_1 - B_1 - A_2 - B_2 - A_3 - B_3 - A_1' - B_1' - A_2' - B_2'}_{\vec{a}} \cdots$$

Ein einfacher Strich (') bedeutet eine Translation in positiver und ein Doppelstrich (") eine Translation in negativer Kettenrichtung. Um artifizielle Dipolmomente zu vermeiden, werden alle translationsäquivalenten Atome an den Rändern in der Wechselwirkungsregion $\mathbf{R}(I)$ betrachtet. Um eine Doppelzählung zu vermeiden werden die Randatome mit entsprechenden Wichtungsfaktoren ω versehen. Für das oben genannte Beispiel ist die Wechselwirkungsmatrix dann gegeben durch⁵¹:

I	$\mathbf{R}(I)$					
A_1	B_1	A_2	B_2	B_2''	A_3''	B_3''
B_1	A_2	B_2	A_3	A_3''	B_3''	A_1
A_2	B_2	A_3	B_3	B_3''	A_1	B_1
B_2	A_3	B_3	A_1'	A_1	B_1	A_2
A_3	B_3	A_1'	B_1'	B_1	A_2	B_2
B_3	A_1'	B_1'	A_2'	A_2	B_2	A_3

Und als entsprechende Wichtungsfaktoren werden angesetzt:

I	$\omega(I)$					
A_1	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1
B_1	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1
A_2	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1
B_2	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1
A_3	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1
B_3	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1

Diese Überlegungen werden nun in die Pseudofockmatrizen einbezogen (Gl. 3.39, 3.40 und 3.43) und implizit in den σ -Vektoren verwendet (Gl. 3.35, 3.36, 3.41 und 3.42). Da die Orbitalenergien Grundzustandseigenschaften sind, können entsprechend die CCM-Orbitalenergien direkt verwendet werden, ohne die Gleichungen für die σ -Vektoren weiter zu verändern. Die langreichweitigen Coulombwechselwirkungen sind ebenfalls schon in den Diagonalelementen der Grundzustands-Fockmatrix enthalten⁵², und müssen daher nicht weiter betrachtet werden, da sie implizit in den Orbitalenergien ϵ_p enthalten sind. Gleiches gilt für die Madelungsumme. Da diese schon im Grundzustand erfasst ist, muss diese im angeregten Zustand nicht weiter berücksichtigt werden. Für die Pseudofockmatrizen (Gl. 3.39, 3.40 und 3.43) hingegen müssen die Coulombintegrale an das CCM angepasst werden. Wenn sich eine Basisfunktion ν an Atom J befindet, welches kein Randatom der Wechselwirkungsregion $\mathbf{R}(I)$ ist, so bleibt das Coulombintegral unverändert. Sollte aber das Atom J ein Randatom von $\mathbf{R}(I)$ sein, so werden die Coulombintegrale als Summe über alle translationsäquivalenten Atome J' inklusive J berechnet:

$$(\mu\mu|\nu\nu) = \sum_{J'}^{\text{äquiv}} \omega_{IJ'} (\mu\mu|\nu'\nu')$$

Benutzt man diese Gleichung nun für die Pseudofockmatrizen, so erhält man für geschlossenschalige Moleküle im sCIS-Ansatz:

$${}^1\tilde{F}_{\mu\nu} = \begin{cases} \sum_{\lambda\sigma\in I} T_{\lambda\sigma} [2c_1(\mu\mu|\lambda\sigma) - c_2(\mu\lambda|\mu\sigma)] \\ + \sum_{\lambda\in J\in R(I)} T_{\lambda\lambda} \sum_{J'}^{\text{äquiv. to J}} \omega_{IJ'} c_1(\mu\mu|\lambda'\lambda') & \text{für } \mu = \nu \\ \sum_{\lambda\sigma\in I} T_{\lambda\sigma} [2c_1(\mu\nu|\lambda\sigma) - c_2(\mu\lambda|\nu\sigma)] & \text{für } \mu \in I, \nu \in I \\ -T_{\mu\nu} \sum_{J'}^{\text{äquiv}} \omega_{IJ'} c_2(\mu\mu|\nu'\nu') & \text{für } \mu \in I, \nu \in J \in R(I) \end{cases} \quad (3.44)$$

$${}^3\tilde{F}_{\mu\nu} = \begin{cases} -\sum_{\lambda\sigma\in I} T_{\lambda\sigma} c_T(\mu\lambda|\mu\sigma) & \text{für } \mu = \nu \\ -\sum_{\lambda\sigma\in I} T_{\lambda\sigma} c_T(\mu\lambda|\nu\sigma) & \text{für } \mu \in I, \nu \in I \\ -T_{\mu\nu} \sum_{J'}^{\text{äquiv}} \omega_{IJ'} c_T(\mu\mu|\nu'\nu') & \text{für } \mu \in I, \nu \in J \in R(I) \end{cases} \quad (3.45)$$

Dabei ist zu beachten, dass die AO-transformierten Amplituden $T_{\mu\nu}$ mit den aus der CCM-Rechnung erhaltenen MO-Koeffizienten berechnet werden. Für offenschalige Systeme erhält man dann analog im MSINDO-UCIS-Ansatz:

$$\tilde{F}_{\mu\nu}^{\alpha} = \begin{cases} \sum_{\lambda\sigma\in I} T_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma) - T_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\mu\sigma) + \sum_{\lambda\in J\in R(I)} T_{\lambda\lambda} \sum_{J'}^{\text{äquiv. to J}} \omega_{IJ'}(\mu\mu|\lambda'\lambda') & \text{für } \mu = \nu \\ \sum_{\lambda\sigma\in I} T_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - T_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\sigma) & \text{für } \mu \in I, \nu \in I \\ -T_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_{J'}^{\text{äquiv}} \omega_{IJ'}(\mu\mu|\nu'\nu') & \text{für } \mu \in I, \nu \in J \in R(I) \end{cases} \quad (3.46)$$

Hier ist nur der α -Spin-Fall explizit angegeben, ein analoges Ergebnis für den β -Spin kann durch Ersetzen von α durch β erhalten werden. Die Integralberechnung, welche zur Verbesserung der Recheneffizienz eingesetzt wird, basiert auf einem Gruppieren der Atompaaire mit demselben Abstand⁶¹. Dieses Verfahren wurde wie im Grundzustand ebenfalls für die CIS-Methoden verwendet, um die Gesamtzahl der zu berechnenden Integrale soweit wie möglich zu reduzieren.

Kapitel 4

Vertikale Anregungsenergien: Vergleich zwischen MSINDO-sCIS und ab initio Methoden

Ausgehend von der im vorangegangenen Kapitel eingeführten neuen Methode MSINDO-sCIS muss nun die Genauigkeit der Methode überprüft werden. Zunächst ist es essentiell, MSINDO komplett neu zu parametrisieren, da neben den vertikalen Anregungsenergien auch die Grundzustandseigenschaften akkurat erfasst werden sollen. Weiterhin ist es wichtig, diese Methode mit anderen theoretischen Methoden zu vergleichen. Dazu wurde ein in der Literatur häufig verwendeter Benchmarksatz⁹² verwendet. Zunächst soll die Genauigkeit der Methode mit anderen Standardverfahren verglichen werden. Natürlich ist es nötig, die Genauigkeit der Methode statistisch auszuwerten, bevor man Anwendungen berechnen kann. Dabei ist es entscheidend, dass im Referenzsatz der Parametrisierung möglichst viele unterschiedliche Bindungssituationen erfasst sind, da nur so eine Transferabilität gewährleistet ist. Zusätzlich spielt gerade bei semiempirischen Methoden, das Verhältnis von Genauigkeit und rechentechnischer Effizienz eine wichtige Rolle. Aus diesem Grunde müssen explizite Zeitstatistiken für unterschiedliche theoretische Methoden aufgenommen werden, um eine ungefähre Abschätzung über das Effizienz-Genauigkeitsverhältnis zu erhalten.

4.1 Parametrisierung

Für die Zuverlässigkeit semiempirischer Methoden ist es von entscheidender Bedeutung, wie gut der verwendete Parametersatz ist. Dass MSINDO über gute Parameter verfügt, ist in der Literatur bereits mehrfach gezeigt worden (siehe z. B. Ref. 64,93–95). Allerdings gilt es dabei zu beachten, dass sämtliche Parameter bisher nur aus Grundzustandseigenschaften erzeugt worden sind. Von daher ist es nicht selbstverständlich, dass MSINDO auch für angeregte Zustände vernünftige Werte im Rahmen der Genauigkeit einer semiempirischen Methode liefert. Aus diesem Grund wurde MSINDO erneut parametrisiert, was auch Auswirkungen auf den Grundzustand hat. Dazu wurde der ursprüngliche MSINDO-Referenzsatz⁶⁴ verwendet, zudem wurden zusätzlich 36 vertikale Anregungsenergien - inklusive höher angeregter Zustände - hinzugefügt. Die erhaltenen MSINDO-Werte wurden dann durch ein nichtlineares Minimierungsprogramm, welches auf der Minimierung der kleinsten Fehlerquadratsummen beruht, abhängig von den Parametern optimiert⁹⁶. Da Slater-Condon-Faktoren eine entscheidende Rolle in der Spektroskopie spielen, wurden die Ein- und Zweizentrenintegrale mit Hilfe adjustierbarer Slater-Condon-Parameter F^n, G^n ($n = 0, \dots, 3$) berechnet. Dies steht im Gegensatz zu der vorangegangenen MSINDO-Parametrisierung, wo diese Integra-

Kapitel 4. Vertikale Anregungsenergien: Vergleich zwischen MSINDO-sCIS und ab initio Methoden

Tabelle 4.1: Optimierte Slater-Condon-Faktoren für die Elemente der zweiten Periode und Schwefel (a.u.). Die zusätzlichen d-Orbitalterme von Schwefel sind extra angegeben.

Element	F_{ss}^0	F_{sp}^0	F_{pp}^0	F_{pp}^2	G_{sp}^1
C ^{neu}	0.7674	0.5285	0.5566	0.3226	0.2731
C ^{alt}	0.5909	0.5779	0.5657	0.2737	0.3826
N ^{neu}	0.4621	0.6088	0.6354	0.2835	0.6489
N ^{alt}	0.6575	0.6430	0.6294	0.3046	0.4256
O ^{neu}	0.5629	0.6784	0.6995	0.3537	0.4492
O ^{alt}	0.7669	0.7267	0.6922	0.3350	0.4775
F ^{neu}	0.5746	0.7372	0.7255	0.4274	0.4953
F ^{alt}	0.8504	0.8327	0.8161	0.3949	0.5513
S ^{neu}	0.6375	0.3991	0.4828	0.2611	0.6170
S ^{alt}	0.4620	0.4580	0.4541	0.2397	0.3209
	F_{sd}^0	F_{pd}^0	G_{pd}^1	G_{sd}^2	G_{pd}^3
S	0.4380	0.4739	0.5346	0.7091	0.3508

le mit einem speziellen Satz an Orbitalexponenten analytisch berechnet werden⁶³ (s. Abschnitt 2.2.1). Dieser Ansatz folgt den Ideen von Zerner⁴¹, der diese spektroskopisch relevanten Integrale teilweise durch justierbare Parameter ersetzt. Die optimierten Slater-Condon-Faktoren sind in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Zum Vergleich mit der alten MSINDO-Version sind die alten analytisch berechneten Werte dort ebenfalls angegeben. Im MSINDO-sCIS-Ansatz war es nötig, die F^n - und G^n - Terme als unabhängige empirische Parameter zu behandeln, um die Übereinstimmungen mit Experimenten und ab initio-Berechnungen sowohl für Grundzustandseigenschaften als auch die Eigenschaften angeregter Zustände zu verbessern. Dazu musste allerdings die physikalische Interpretierbarkeit der F - und G -Faktoren aufgegeben werden⁸². Die Werte für F_{ss}^0 müssen experimentell in der zweiten Periode mit steigender Ordnungszahl zunehmen. Allerdings zeigte sich, dass nur dann gute Ergebnisse erhalten wurden, wenn der Wert für Kohlenstoff größer ist als für die übrigen Elemente. Neben den Orbitalexponenten wurden weiterhin die Korrekturfaktoren für die Orthogonalisierung $f^{B,orth}$ als justierbare Parameter behandelt. In der Originalimplementierung von MSINDO wurden diese voroptimiert und dann in der eigentlichen Parametrisierung als Konstanten, abhängig von der l-Quantenzahl des Orbitals (1 für $l = 0$, 0.75 für $l = 1$ und 0.5 für $l = 2$) behandelt. Zusätzlich wurden die Ionsierungspotentiale I und die Abschirmungsparameter, die durch eine Exponentialfunktion mit dem Exponenten κ_{EP} (vgl. Gl. 2.24) beschrieben werden, in der Parametrisierung berücksichtigt. Die letzten Parameter, die re-parametrisiert wurden, sind die Resonanzintegrale K_i , die von der lokalen Symmetrie ($s\sigma$, $p\sigma$, $p\pi$, $d\sigma$, $d\pi$ oder $d\delta$) im zweiatomigen Koordinatensystem abhängen (vgl. Abschnitt 2.2.3). Allerdings war es nicht nötig bindungsabhängige Parameter einzuführen, um angeregte Zustände akkurat zu beschreiben. Der komplette neue Satz an re-parametrisierten Parametern für die Elemente H, C, N, O, F und S findet sich in Tabelle 4.2, zum Vergleich sind den neuen Parametern die ursprünglichen Werte gegenüber gestellt. Die in MSINDO-sCIS neu eingeführten Korrekturfaktoren (Gleichungen 3.21 und 3.23), wurden auf folgende Werte optimiert.

$$c_i = \begin{cases} 0.9225 & \text{für } i = 1 \\ 0.9993 & \text{für } i = 2 \\ 0.8944 & \text{für } i = T \end{cases} \quad (4.1)$$

In der DFT/SCI-Methode von Grimme⁸⁵ haben die Parameter c_1 , c_2 und c_T die Werte 1.0, 0.317 und 0.317. Der starke Unterschied erklärt sich mit der unterschiedlichen Berechnung des Austauschs in der Dichtefunktionaltheorie und in HF-basierten Methoden. Da sowohl der c_1 - als auch der c_2 -Parameter nahe an eins liegen, wird das artifizielle Problem der Selbstwechselwirkung - was nichts anderes als die unterschiedliche

Kapitel 4. Vertikale Anregungsenergien: Vergleich zwischen MSINDO-sCIS und ab initio Methoden

Tabelle 4.2: Optimierte Parameter (in a. u.) für die Berechnung von Grund- und angeregten Zuständen in MSINDO-sCIS. In Klammern sind die alten Parameter der vorangegangenen MSINDO-Version angegeben ⁶⁴

Parameter	H	C	N
ζ_s	1.1576 (1.1576)	1.9422 (1.7874)	2.0330 (2.0423)
ζ_p		1.7108 (1.6770)	1.9029 (1.8161)
I_s	-0.5000 (-0.5000)	-0.5880 (-0.8195)	-1.1045 (-1.0346)
I_p		-0.3742 (-0.3824)	-0.5276 (-0.4602)
$K_{s\sigma}$	0.1449 (0.1449)	0.1272 (0.0867)	0.1526 (0.1031)
$K_{p\sigma}$		0.1894 (0.0867)	0.1664 (0.1031)
$K_{p\pi}$		0.0908 (0.0524)	0.0968 (0.0760)
$f_s^{B,orth}$	1.0000 (1.0000)	0.9456 (1.0000)	0.9411 (1.0000)
$f_p^{B,orth}$		0.3569 (0.7500)	0.8149 (0.7500)
κ_1	0.3856 (0.3856)	0.4406 (0.4936)	0.5179 (0.2964)
κ_2	0.0918 (0.5038)	0.0960 (0.6776)	0.2382 (0.3268)
$\kappa_{3,\{s,p,d\}}$	0.0592 (0.5488)	0.0643 (0.8180)	0.3638 (0.3638)
Parameter	O	F	S
ζ_s	2.4140 (2.3538)	2.6537 (2.4974)	2.1060 (2.2375)
ζ_p	2.1543 (2.1559)	2.3647 (2.3510)	1.9092 (1.8308)
ζ_d			1.5677 (1.5881)
I_s	-1.5830 (-1.6838)	-1.8887 (-2.0238)	-1.0344 (-0.9482)
I_p	-0.5837 (-0.5780)	-0.6518 (-0.6868)	-0.4426 (-0.4297)
I_d			-0.0496 (-0.2079)
$K_{s\sigma}$	0.1036 (0.1242)	0.2044 (0.1769)	0.0648 (0.0995)
$K_{p\sigma}$	0.0976 (0.1242)	0.0766 (0.1769)	0.1478 (0.0995)
$K_{p\pi}$	0.1209 (0.0760)	-0.0618 (0.0127)	0.1325 (0.0591)
$K_{d\sigma}$			-0.0619 (0.1889)
$K_{d\pi}$			-0.0418 (0.0473)
$f_s^{B,orth}$	0.8024 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.5662 (1.0000)
$f_p^{B,orth}$	0.7849 (0.7500)	0.7500 (0.7500)	0.6287 (0.7500)
$f_d^{B,orth}$	0.5000 (0.5000)	0.5000 (0.5000)	0.7180 (0.5000)
κ_1	0.5939 (0.2485)	0.5985 (0.1521)	0.3525 (0.1374)
κ_2	0.2652 (0.2246)	0.1979 (0.1059)	0.2222 (0.1995)
$\kappa_{3,\{s,p,d\}}$	0.3094 (0.3222)	0.1862 (0.2284)	0.2413 (0.2186)

Behandlung der Coulomb- und Austauschintegrale bedeutet - für Singulettanregungen nahezu umgangen. Diese beschriebenen Ideen und Ansätze führen im Grunde zu einer neuen semiempirischen Methode, die sowohl effizient als auch akkurat sein sollte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die ersten Schritte gemacht, indem Elemente der ersten beiden Perioden (H, C, N, O und F) und zusätzlich Schwefel re-parametrisiert wurden.

4.1.1 Grundzustandseigenschaften

Um das bekannte Problem von INDO/S für Grundzustandsgeometrien zu vermeiden, wurde in der Parametrisierung darauf geachtet, dass Grundzustandseigenschaften weiterhin richtig beschrieben werden. Ein Vergleich zwischen der aktuellen Parametrisierung und der alten MSINDO-Parametrisierung ist in Tabelle 4.3 angegeben. Interatomare Abstände und Bindungswinkel werden nur geringfügig schlechter reproduziert als in der alten Parameterversion ^{63,64}. Andererseits lässt sich auch erkennen, dass sich die Bildungsenthalpien sogar noch leicht verbessert haben, während die Ergebnisse für die Ionisierungspotentiale unwesentlich schlechtere Werte zeigen. Dies ist insofern überraschend, als dass man eigentlich erwarten würde, dass die Ionisierungspotentiale verbessert werden müssten, da gerade für diese die spektroskopischen Parameter entscheidend sind. Dies ist hier anscheinend nicht der Fall. Ursache dafür ist wahrscheinlich die Aufgabe

Tabelle 4.3: Mittlere absolute Fehler von MSINDO für Grundzustandseigenschaften und vertikale Anregungsenergien des Parametrisierungssatzes: Bildungsenthalpien $\Delta_f H$, Bindungsabstände R , Bindungswinkel φ , Ionisierungspotentiale IP, Dipolmomente μ und vertikale Anregungsenergien ΔE_{0-n} . In der alten Parametrisierung sind keine Anregungsenergien in der Parametrisierung verwendet worden.

Eigenschaft	Einheit	Anzahl an Referenzen	Parametersatz	
			alt ^a	neu ^b
$\Delta_f H$	[kcal/mol]	89	5.25	4.97
R	[Å]	210	0.013	0.016
φ	[°]	94	1.69	1.76
IP	[eV]	83	0.43	0.53
μ	[D]	49	0.34	0.35
ΔE_{0-n}	[eV]	36	—	0.34

^aReferenz 64

^bDiese Arbeit und Ref. 82

der physikalischen Interpretierbarkeit der Slater-Condon-Faktoren. Nichtsdestotrotz zeigen die hier erhaltenen Ergebnisse, dass es sehr wohl möglich ist, auch im Rahmen der INDO-Näherung mit einer guten Parametrisierung sowohl den Grundzustand als auch angeregte Zustände relativ genau zu beschreiben.

4.2 Recheneffizienz: Vergleich mit OM2/CISDTQ und TD-B3LYP

Um die Recheneffizienz der MSINDO-sCIS-Methode zu überprüfen, wurden zwei unterschiedliche Tests durchgeführt. Da die Rechenzeiten von anderen semiempirischen Methoden in der Literatur publiziert⁴⁰ sind, wurde als erster Test eine Berechnung angeregter Zustände von linearen π -konjugierten Polyenen mit k Doppelbindungen vorgenommen. Als Vergleich diente hier die OM2-CISDTQ-Methode aus dem Arbeitskreis Thiel⁴⁰. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 gezeigt. Wie erwartet ist MSINDO-sCIS erheblich effizienter. So werden zum Beispiel bei $k = 6$ ($C_{12}H_{14}$) mit dem MNDO99 Programm⁹⁷, in welchem die OM2-CISDTQ-Methode implementiert ist, 17.9 s auf einem AMD OpteronTM845 2.8 GHz Prozessor benötigt, während die MSINDO-sCIS Methode lediglich 0.1 s auf einem Intel®CoreTM2 Duo CPU E8400 mit 3.00 GHz braucht. Natürlich ist der in der MSINDO-Rechnung verwendete Prozessor etwas schneller, allerdings ist die CPU-Geschwindigkeit hier nicht ausschlaggebend. Die Strukturen der Moleküle wurden vorher mit MSINDO optimiert und nicht wie in den Benchmarkrechnungen von Thiel mit MP2/6-311G*. Dies spielt jedoch keine Rolle, da die MSINDO-optimierten Strukturen nur geringfügig von den MP2-Strukturen abweichen. Dies verdeutlicht noch einmal, dass MSINDO sowohl die Grundzustandsgeometrie als auch die angeregten Zustände korrekt wiedergeben kann, und somit einen breiter einsetzbaren Ansatz als INDO/S liefert. Vergleicht man aber die Anregungsenergien der ersten beiden angeregten Zustände so zeigt

Tabelle 4.4: Recheneffizienz und vertikale Anregungsenergien von MSINDO-sCIS im Vergleich mit OM2-CISDTQ. Als Testsatz wurde die lineare Reihe π -konjugierter Polyene mit k Doppelbindungen verwendet.

k	MSINDO-sCIS	OM2	$1^1 B_u$ [eV]		$2^1 A_g$ [eV]	
	CPU-Zeit [s] ^a	CPU-Zeit [s] ^b	MSINDO-sCIS	OM2 ^c	MSINDO-sCIS	OM2 ^c
3	0.02	0.03	5.30	5.33	4.31	4.86
4	0.03	0.25	4.66	4.79	3.94	4.20
5	0.05	2.22	4.30	4.41	3.71	3.72
6	0.10	17.90	4.04	4.13	3.55	3.41
7	0.12	120.37	3.86	3.87	3.45	3.20

^aDie Rechenzeiten wurden auf einem Intel®CoreTM2 Duo CPU E8400 mit 3.00GHz gemessen.

^bGemäß Referenz 40 auf einem AMD OpteronTM845 2.8 GHz Prozessor

^cÜbernommen aus Ref. 40

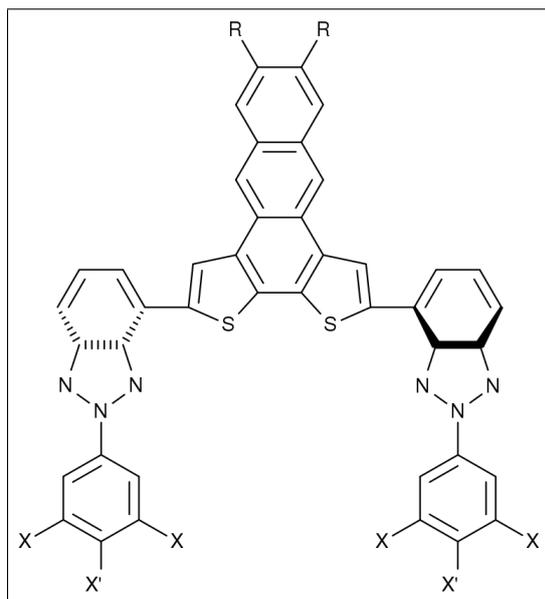


Abbildung 4.1: Klasse der Moleküle, die für die Rechenzeitvergleiche mit TD-DFT (B3LYP/TZVP) verwendet wurden. Übernommen und modifiziert aus Ref. 82.

Tabelle 4.5: Rechenzeiten von MSINDO-sCIS und TD-DFT für Bis(phenyl-benzotriazol)dithiophene (s. Abb. 4.1). Die Zahlen in Klammern geben die Anzahl N an Davidson-Iterationen, die für die Konvergenz nötig waren, wieder.

Molekül	MSINDO-sCIS	TD-B3LYP/TZVP
$X'=H, X=NO_2,$ $R=OC(C_2H_5)C_5H_{11}$	315s ($N = 20$)	11952s ($N = 5$)
$X'=H, X=NO_2,$ $R=isoprop$	195s ($N = 20$)	74986s ($N = 5$)
$X'=H, X=NO_2,$ $R=CH_3$	150s ($N = 19$)	61303s ($N = 6$)
$X'=H, X=F,$ $R=OC(C_2H_5)C_5H_{11}$	238s ($N = 20$)	259435s ($N = 6$)
$X'=F, X=H,$ $R=OC(C_2H_5)C_5H_{11}$	190s ($N = 20$)	244928s ($N = 12$)
$X'=X=H,$ $R=NO_2$	89s ($N = 17$)	665596s ($N = 52$)
$X'=X=H,$ $R=phenyl$	155s ($N = 20$)	230268s ($N = 10$)
$X'=X=H,$ $R=COOH$	104s ($N = 19$)	166497s ($N = 14$)

sich, dass beide Methoden die selben Trends wiedergeben. So müssen in den durchkonjugierten Polyenen die Anregungsenergien der ersten beiden angeregten Zustände mit steigender Kettenlänge abnehmen. Diese experimentelle Beobachtung wird von beiden Methoden korrekt wiedergegeben. Allerdings muss man beachten, dass der 1^1B_u -Zustand mit Abweichungen zwischen 0.01 eV und 0.13 eV wesentlich besser reproduziert wird als der 2^1A_g -Zustand (Fehler zwischen 0.01-0.55 eV). Es zeigt sich also, dass die Vernachlässigung von Determinanten mit Mehrfachanregungen nicht zwangsweise die Ergebnisse verschlechtern.

Als ein weiterer Test zum Vergleich von Rechenzeiten wurden die ersten acht angeregten Zustände einiger ausgewählter Moleküle der Klasse der Bis(phenyl-benzotriazol)dithiophene (s. Abb. 4.1) berechnet. Diese Klasse an Molekülen sollen Ladungstransfer-Übergänge aufweisen, die sie dadurch zu effizienten Bausteinen in organischen Solarzellen machen könnten⁹⁸. Die mit MSINDO-sCIS erhaltenen Rechenzeiten wurden mit denen von TD-DFT verglichen (s. Tab. 4.5). Als Dichtefunktional wurde B3LYP und als Basissatz TZV(P) gewählt, da diese Methode sehr verbreitet bei der Berechnung von Spektren organischer Moleküle ist. Die TD-DFT-Rechnungen wurden mit dem ORCA Programmpaket (Version 2.7.0)⁹⁹ durchgeführt. Wie aus Tabelle 4.5 zu entnehmen ist, besteht für beide Methoden eine starke Abhängigkeit von der Anzahl an Davidsoniterationen. Vergleicht man die Rechenzeiten, so erkennt man, dass ein ungefähres Verhältnis von 1:7500 auf einem einzelnen Quad-Core AMD OpteronTMProcessor 2378 mit 2.4 GHz vorliegt. Es wird natürlich erwartet, dass semiempirische Methoden wesentlich schneller als ab initio Methoden sind, allerdings zeigt dieser Vergleich auch, dass MSINDO-sCIS Anwendungsrechnungen erlaubt, in denen die angeregten Zustände von Systemen mit mehr als 1000 Atomen möglich sein sollten. Dies ist auf Grund der wesentlich aufwendigeren Berechnung mit TD-DFT oder akkurateren Methoden nicht machbar.

4.3 Testsatz und Benchmarks

In der Literatur hat sich der von Silva-Junior *et al.*¹⁰ publizierte Benchmark-Satz etabliert. Dieser Satz enthält sowohl $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$ als auch $\sigma - \pi^*$ -Übergänge, so dass alle mit semiempirischen Methoden beschreibbaren Anregungen verglichen werden können. Insgesamt sind in diesem Satz 28 organische Moleküle mit insgesamt 169 angeregten Zuständen enthalten:

- Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe: Ethen, *E*-Butadien, all-*E*-Hexatrien, all-*E*-Octatetraen, Cyclopropan, Cyclopentadien und Norbornadien
- Aromatische Kohlenwasserstoffe: Benzol und Naphthalin
- Heterozyklen: Furan, Pyrrol, Imidazol, Pyridazin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, *s*-Triazin und *s*-Tetrazin
- Carbonyle: Formaldehyd, Aceton, *p*-Benzochinon, Formamid, Acetamid und Propanamid
- Nucleobasen: Cytosin, Thymin, Uracil und Adenin

Für alle diese Moleküle wurden von Thiel *et al.* hochgenaue Referenzrechnungen durchgeführt, so dass sich die Genauigkeit von MSINDO-sCIS an hochkorrelierten ab initio-Methoden messen lässt. Da es Ziel der MSINDO-sCIS-Methode ist, sowohl die Grundzustandsgeometrie als auch Anregungsenergien im gleichen Maße gut beschreiben zu können, wurden sämtliche Moleküle zunächst mit MSINDO optimiert, wobei die Punktgruppensymmetrie des Moleküls erhalten blieb. Eine ausführliche Beschreibung der Grundzustandsgeometrien wird an dieser Stelle nicht gemacht, es wurden bereits in Abschnitt 4.1.1 die statistischen Fehler wiedergegeben, um einen Eindruck von der Güte der Methode zu erhalten. Die Vergleichbarkeit mit den Literaturwerten, bei denen für die Berechnung der angeregten Zustände Geometrien aus MP2/6-31G* Rechnungen verwendet wurden⁴⁰, ist dennoch gegeben, da sich die Geometrien nicht signifikant unterscheiden und die daraus resultierenden Unterschiede in den Anregungsenergien weit unterhalb von 0.1 eV bleiben. Um die angeregten Zustände zu klassifizieren, wurden zwei Argumente verwendet: Zum einen wurde die Symmetrie des angeregten Zustandes bestimmt, indem das direkte Produkt aus den irreduziblen Darstellungen der beiden wichtigsten Orbitale, die für die Einfachanregung verantwortlich sind, gebildet wurde. Danach wurden als zweites diese beiden Orbitale auf ihre Klassifikation nach σ - und π -Symmetrie oder freies Elektronenpaar (lone pair) untersucht, so dass es möglich ist, zwischen $\pi - \pi^*$ -, $n - \pi^*$ - und $\sigma - \pi^*$ -Anregungen zu unterscheiden.

4.3.1 Vertikale Singulett-Anregungen

Die Ergebnisse von MSINDO-sCIS für Singulettanregungen im Vergleich mit den theoretischen Referenzwerten⁹² findet sich in Tab. 4.6 (TBE-2, von theoretical best estimates). Dort sind neben diesen Werten auch die Ergebnisse von OM3-CISDTQ⁴⁰, INDO/S⁴⁰ und TD-B3LYP/TZVP¹⁰⁰ angegeben. Diese drei Methoden wurden zum Vergleich gewählt, weil OM3-CISDTQ die aktuellste und zur Zeit hochwertigste semiempirische Methode ist, die in der Literatur bekannt ist. INDO/S wurde gewählt, weil diese Methode von den gemachten Näherungen und auch von der Methodik am ehesten mit MSINDO-sCIS verwandt ist. TD-B3LYP/TZVP wurde deshalb als weitere Referenz angegeben, weil dieses Dichtefunktional sehr weit verbreitet und gerade bei Experimentatoren sehr beliebt ist. Im nun Folgenden werden die Trends der MSINDO-sCIS-Methode im Vergleich mit den übrigen Methoden aufgezeigt. Eine ausführliche Beschreibung der Fehler findet sich in Ref. 82.

Kapitel 4. Vertikale Anregungsenergien: Vergleich zwischen MSINDO-sCIS und ab initio Methoden

Tabelle 4.6: Vertikale Anregungsenergien ΔE in eV für Singulett-Anregungen: MSINDO-sCIS-Ergebnisse im Vergleich mit den besten theoretischen Ergebnissen (TBE-2)⁹², OM3-CISDTQ⁴⁰, INDO/S⁴⁰ und TD-B3LYP/TZVP¹⁰⁰.

Molekül	Zustand	Typ	TBE-2	MSINDO	OM3	INDO/S	TD-B3LYP
Ethen	1^1B_{1u}	$\pi - \pi^*$	7.80	7.49	7.85	8.33	7.70
<i>E</i> -Butadien	1^1B_u	$\pi - \pi^*$	6.18	6.09	6.26	5.97	5.72
	2^1A_g	$\pi - \pi^*$	6.55	6.84	5.98	6.87	6.84
<i>E</i> -Hexatrien	1^1B_u	$\pi - \pi^*$	5.10	5.33	5.36	4.86	4.69
	2^1A_g	$\pi - \pi^*$	5.09	6.51	4.86	5.90	5.69
<i>E</i> -Octatetraen	1^1B_u	$\pi - \pi^*$	4.66	4.88	4.13	5.23	4.02
	2^1A_g	$\pi - \pi^*$	4.47	5.78	4.86	5.90	4.84
Cyclopropen	1^1B_1	$\pi - \pi^*$	6.67	6.07	5.93	6.92	6.46
	1^1B_2	$\pi - \pi^*$	6.68	5.97	6.39	6.90	6.31
Cyclopentadien	1^1B_2	$\pi - \pi^*$	5.55	5.33	5.93	6.92	5.02
	2^1A_1	$\pi - \pi^*$	6.28	6.57	5.59	6.06	6.52
Norbornadien	1^1A_2	$\pi - \pi^*$	5.37	5.42	6.06	4.50	4.79
	1^1B_2	$\pi - \pi^*$	6.21	5.69	6.46	5.54	5.52
Benzol	1^1B_{2u}	$\pi - \pi^*$	5.08	5.34	4.51	4.71	5.40
	1^1B_{1u}	$\pi - \pi^*$	6.54	5.93	6.03	5.96	6.10
	1^1E_{1u}	$\pi - \pi^*$	7.13	7.02	7.20	6.51	7.07
	1^1E_{2g}	$\pi - \pi^*$	8.15	8.11	7.22	7.79	8.91
Naphthalin	1^1B_{3u}	$\pi - \pi^*$	4.25	4.59	3.84	3.92	4.44
	1^1B_{2u}	$\pi - \pi^*$	4.82	5.40	4.87	4.50	4.35
	2^1A_g	$\pi - \pi^*$	5.90	6.03	5.27	5.52	6.18
	1^1B_{1g}	$\pi - \pi^*$	5.75	6.26	5.76	5.65	5.58
	2^1B_{3u}	$\pi - \pi^*$	6.11	6.42	6.18	5.53	5.93
	2^1B_{2u}	$\pi - \pi^*$	6.36	6.26	6.28	5.96	6.12
	2^1B_{1g}	$\pi - \pi^*$	6.46	7.73	6.31	6.39	6.32
	3^1A_g	$\pi - \pi^*$	6.49	6.77	6.05	6.79	6.85
Furan	1^1B_2	$\pi - \pi^*$	6.32	5.59	5.88	5.90	6.16
	2^1A_1	$\pi - \pi^*$	6.57	6.27	5.51	5.81	6.70
	3^1A_1	$\pi - \pi^*$	8.13	6.63	7.62	7.88	8.25
Pyrrol	2^1A_1	$\pi - \pi^*$	6.37	5.92	5.29	5.38	6.53
	1^1B_2	$\pi - \pi^*$	6.57	5.69	5.94	5.16	6.40
	3^1A_1	$\pi - \pi^*$	7.91	6.45	7.16	6.57	7.96
Imidazol	$2^1A'$	$\pi - \pi^*$	6.25	5.45	5.85	5.00	6.45
	$1^1A''$	$n - \pi^*$	6.65	6.29	6.08	5.36	6.46
	$3^1A'$	$\pi - \pi^*$	6.73	6.13	6.16	5.65	7.04
Pyridin	1^1B_2	$\pi - \pi^*$	4.85	5.89	4.83	4.76	5.49
	1^1B_1	$n - \pi^*$	4.59	4.66	4.86	4.40	4.80
	1^1A_2	$n - \pi^*$	5.11	5.29	4.84	5.43	5.11
	2^1A_1	$\pi - \pi^*$	6.26	5.54	6.25	6.00	6.31
	2^1B_2	$\pi - \pi^*$	7.27	6.99	7.62	6.75	7.30
	3^1A_1	$\pi - \pi^*$	7.18	7.10	7.63	6.65	7.32

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Kapitel 4. Vertikale Anregungsenergien: Vergleich zwischen MSINDO-sCIS und ab initio Methoden

Tabelle 4.6 – Fortsetzung von vorheriger Seite

Molekül	Zustand	Typ	TBE-2	MSINDO	OM3	INDO/S	TD-B3LYP
Pyrazin	1^1B_{3u}	$n - \pi^*$	4.13	3.44	4.04	3.75	3.96
	1^1A_u	$n - \pi^*$	4.98	4.66	3.89	5.08	4.69
	1^1B_{2u}	$\pi - \pi^*$	4.97	5.45	5.20	4.61	5.37
	1^1B_{2g}	$n - \pi^*$	5.65	5.46	5.86	4.85	5.55
	1^1B_{1g}	$n - \pi^*$	6.69	7.05	6.32	6.89	6.38
	1^1B_{1u}	$\pi - \pi^*$	6.83	5.58	6.35	6.20	6.50
	2^1B_{2u}	$\pi - \pi^*$	7.81	8.39	8.12	7.64	7.78
	2^1B_{1u}	$\pi - \pi^*$	7.86	5.98	8.68	7.69	7.68
Pyrimidin	1^1B_1	$n - \pi^*$	4.43	4.41	4.38	4.16	4.27
	1^1A_2	$n - \pi^*$	4.85	4.74	4.40	4.50	4.60
	1^1B_2	$\pi - \pi^*$	5.34	5.95	5.22	5.00	5.74
	2^1A_1	$\pi - \pi^*$	6.82	6.03	6.62	6.39	6.58
Pyridazin	1^1B_1	$n - \pi^*$	3.85	3.85	4.14	3.79	3.58
	1^1A_2	$n - \pi^*$	4.44	4.38	4.21	4.66	4.18
	2^1A_1	$\pi - \pi^*$	5.20	5.07	5.08	4.95	5.61
	2^1A_2	$n - \pi^*$	5.66	5.11	5.57	5.68	5.44
s-Triazin	$1^1A_1''$	$n - \pi^*$	4.70	4.79	4.57	4.74	4.45
	$1^1A_2''$	$n - \pi^*$	4.71	5.56	4.28	4.61	4.54
	$1^1E''$	$n - \pi^*$	4.75	4.93	4.45	4.44	4.54
	$1^1A_2'$	$\pi - \pi^*$	5.71	7.07	5.69	5.45	6.14
s-Tetrazin	1^1B_{3u}	$n - \pi^*$	2.46	2.65	2.88	2.86	2.24
	1^1A_u	$n - \pi^*$	3.78	3.50	3.08	4.43	3.51
	1^1B_{1g}	$n - \pi^*$	4.87	5.40	6.49	4.38	4.73
	1^1B_{2u}	$\pi - \pi^*$	5.08	5.21	5.74	4.84	5.58
	1^1B_{2g}	$n - \pi^*$	5.28	5.26	6.11	4.94	5.29
	2^1A_u	$n - \pi^*$	5.39	5.19	5.06	5.59	5.04
Formaldehyd	1^1A_2	$n - \pi^*$	3.88	3.74	3.59	3.62	3.89
	1^1B_1	$\sigma - \pi^*$	9.04	9.38	9.01	10.95	8.89
	2^1A_1	$\pi - \pi^*$	9.29	8.96	9.89	12.09	9.17
Aceton	1^1A_2	$n - \pi^*$	4.38	4.37	4.05	3.67	4.34
	1^1B_1	$\sigma - \pi^*$	9.04	8.42	8.34	10.63	8.60
	2^1A_1	$\pi - \pi^*$	8.90	6.71	8.51	10.87	9.17
p-Benzoquinon	1^1B_{1g}	$n - \pi^*$	2.74	2.62	2.58	2.67	2.43
	1^1A_u	$n - \pi^*$	2.86	3.17	3.37	2.64	2.58
	1^1B_{3g}	$\pi - \pi^*$	4.44	5.02	4.68	4.75	3.73
	1^1B_{1u}	$\pi - \pi^*$	5.47	5.92	5.71	5.60	5.31
	1^1B_{3u}	$n - \pi^*$	5.55	5.47	5.31	5.56	5.43
	2^1B_{3g}	$\pi - \pi^*$	7.16	6.20	6.93	6.69	6.59
Formamid	$1^1A''$	$n - \pi^*$	5.55	5.40	4.82	4.44	5.55
	$2^1A'$	$\pi - \pi^*$	7.35	7.23	7.07	7.38	8.13
Acetamid	$1^1A''$	$n - \pi^*$	5.62	5.59	4.98	4.36	5.56
	$2^1A'$	$\pi - \pi^*$	7.14	7.47	6.95	7.39	7.46
Propanamid	$1^1A''$	$n - \pi^*$	5.65	5.36	5.06	4.35	5.59

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.6 – Fortsetzung von vorheriger Seite

Molekül	Zustand	Typ	TBE-2	MSINDO	OM3	INDO/S	TD-B3LYP
Cytosin	$2^1A'$	$\pi - \pi^*$	7.09	7.30	6.94	7.46	7.76
	$2^1A'$	$\pi - \pi^*$	4.66	4.50	4.39	4.41	4.64
	$1^1A''$	$n - \pi^*$	4.87	4.98	4.40	4.10	4.76
	$2^1A''$	$n - \pi^*$	5.26	5.18	4.95	4.73	5.11
Thymin	$3^1A'$	$\pi - \pi^*$	5.62	5.73	5.05	5.54	5.42
	$1^1A''$	$n - \pi^*$	4.82	4.40	4.68	4.05	4.70
	$2^1A'$	$\pi - \pi^*$	5.20	4.69	4.81	5.07	5.00
	$3^1A'$	$\pi - \pi^*$	6.27	5.44	5.65	6.04	5.97
Uracil	$2^1A''$	$n - \pi^*$	6.16	5.53	5.69	4.94	5.80
	$4^1A'$	$\pi - \pi^*$	6.53	6.70	5.90	6.65	6.31
	$1^1A''$	$n - \pi^*$	5.00	4.88	4.64	4.06	4.63
	$2^1A'$	$\pi - \pi^*$	5.25	5.01	4.90	5.19	5.19
Adenin	$3^1A'$	$\pi - \pi^*$	6.26	5.80	5.86	6.31	5.87
	$2^1A''$	$n - \pi^*$	6.10	5.84	5.65	4.93	5.74
	$4^1A'$	$\pi - \pi^*$	6.70	6.08	5.97	6.58	6.50
	$3^1A''$	$n - \pi^*$	6.56	6.21	6.10	6.47	6.14
Adenin	$1^1A''$	$n - \pi^*$	5.12	5.12	4.62	4.55	4.97
	$2^1A'$	$\pi - \pi^*$	5.25	5.32	4.33	4.33	5.27
	$3^1A'$	$\pi - \pi^*$	5.25	5.60	4.90	4.61	5.00
	$2^1A''$	$n - \pi^*$	5.75	5.82	5.16	4.69	5.61

Insgesamt schneidet MSINDO-sCIS bei den vertikalen Singulettanregungsenergien relativ gut ab und es lassen sich einige Fehlertrends erkennen. So werden die $n - \pi^*$ -Anregungen in den meisten Fällen von MSINDO-sCIS unterschätzt, während bei den anderen Arten an Anregungen ($\pi - \pi^*$ und $\sigma - \pi^*$) eine wesentlich stärkere Streuung zu erkennen ist. Diese häufige Unterschätzung ist dabei ähnlich stark ausgeprägt wie in der OM3-CISDTQ- und INDO/S-Methode, allerdings schwächer als bei TD-B3LYP-Rechnungen. Die Streuung um die Referenzwerte für $\pi - \pi^*$ -Anregungen ist aber stärker ausgeprägt als bei den übrigen semiempirischen Methoden. Während MSINDO-sCIS dort eher einen Ausgleich zwischen Über- und Unterschätzung erreicht, neigen die übrigen Methoden inklusive TD-B3LYP zu einer vermehrten Unterschätzung der vertikalen Anregungsenergie. Insgesamt werden die $n - \pi^*$ -Anregungen wesentlich besser reproduziert als die $\pi - \pi^*$ -Anregungen (mittlere absolute Fehler von 0.23 eV gegenüber 0.56 eV).

Bei der energetischen Reihenfolge der angeregten Zustände für ein Molekül schneidet MSINDO-sCIS ähnlich ab wie INDO/S. So werden in den meisten Verbindungen, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch Stickstoff beinhalten, die Reihenfolge - gerade bei höher liegenden Zuständen - falsch reproduziert. Trotz der empirischen Korrektur sind gerade die totalsymmetrischen Anregungen die Ursache für das falsche Einordnen. Dies liegt daran, dass bei den meisten totalsymmetrischen Anregungen Mehrfachanregungen eine entscheidene Rolle spielen, was dazu führt, dass nur OM3-CISDTQ damit keine Probleme hat. Die Korrektur in MSINDO-sCIS hat zwar insgesamt die Übereinstimmung mit den TBEs verbessert, allerdings liegen teilweise immer noch Fehler beim energetischen Einordnen vor.

Klassifiziert man die Moleküle nach den im Molekül vorhandenen Atomen, so lassen sich weitere Trends ausmachen. Die reinen Kohlenwasserstoffverbindungen (Ethen, *E*-Butadien, all-*E*-Hexatrien, all-*E*-Octatetraen, Cyclopropan, Cyclopentadien und Norbornadien sowie Benzol und Naphthalin als aromatische Systeme) werden im Allgemeinen relativ gut reproduziert. Die Ausreißer dieser Moleküle sind bei den nicht aromati-

schen Systemen die 2^1A_g -Zustände von *E*-Hexatrien und *E*-Octatetraen mit Fehlern oberhalb von 1 eV. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen liegt lediglich der 2^1B_{1g} -Zustand von Naphthalin zuweit oberhalb der theoretischen Referenz ($\Delta = 1.27$ eV). Ansonsten ist die Streuung der Werte um die Referenzwerte bei den aromatischen Systemen etwas geringer (-0.59 bis 0.29 eV) als bei den nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen (-0.71 bis 0.26 eV).

Die vertikalen Singulettanregungsenergien der C-O-Verbindungen werden außer bei den mittleren Anregungen im *p*-Benzoquinon durchgehend unterschätzt. Der Ausreißer des gesamten Benchmarksatzes befindet sich mit dem 2^1A_1 -Zustand von Aceton in dieser Klasse an chemischen Verbindungen. Ansonsten liegen die Fehler in einem Fehlerbereich von -0.96 bis 0.68 eV, der aber eindeutig von einer Unterschätzung der Anregungsenergie dominiert ist.

Betrachtet man die Verbindungen, die die Elemente C, H und N beinhalten, so fällt auf, dass hier die größten Fehler gemacht werden. Während die Anregungsenergie der Fünfringe konsequent unterschätzt werden, setzt sich dieser Trend bei den Sechsringen nicht fort. Die Fehler schwanken zwischen -1.88 eV und 1.36 eV, ohne dabei einem bestimmten Trend zu folgen. Ursächlich dafür könnten die Stickstoffparameter sein, die anscheinend nicht gut genug sind, um reine CNH-Verbindungen in ihren elektronischen Zuständen zu beschreiben.

Die Fehler der Stickstoffparameter kompensieren sich erst in den CHNO-Verbindungen und den Nucleobasen. Hier liegen nur sehr kleine Fehler vor (-0.29 bis 0.43 eV für CHNO-Verbindungen und -0.83 bis 0.35 eV bei den Nucleobasen). MSINDO-sCIS schneidet hier deutlich besser ab als die OM3-CISDTQ-Methode und als INDO/S. Die Fehler sind zwar immer noch höher als die von TD-B3LYP, aber deutlich geringer als die der anderen semiempirischen Methoden.

Insgesamt zeigt sich, dass MSINDO-sCIS gerade dann in der Lage ist, vertikalen Anregungsenergien akkurat zu reproduzieren, wenn möglichst viele unterschiedliche Heteroatome in organischen Verbindungen vorhanden sind.

4.3.2 Vertikale Triplet-Anregungen

Eine Gegenüberstellung der MSINDO-sCIS-Ergebnisse mit den TBEs für Tripletanregungen⁹² befindet sich in Tabelle 4.7. Auch hier wurden wieder zum Vergleich die Ergebnisse von OM3-CISDTQ⁴⁰, INDO/S⁴⁰ und TD-B3LYP/TZVP¹⁰⁰ angegeben.

Im Gegensatz zu den Singulettanregungsenergien überschätzt MSINDO-sCIS meist die Tripletanregungsenergien von $n - \pi^*$ -Übergängen. Dies ist gegensätzlich zu den anderen semiempirischen Methoden und auch zu TD-B3LYP, die die Anregungsenergien der $n - \pi^*$ -Übergänge eher unterschätzen. Bei den verbleibenden $\pi - \pi^*$ - und $\sigma - \pi^*$ -Übergängen zeigt sich allerdings ein ähnliches Bild wie bei den vertikalen Singulettanregungsenergien. Bei diesen ist kein eindeutiger Trend zur Über- oder Unterschätzung zu erkennen. Insgesamt ist der Fehler, der bei den $n - \pi^*$ -Übergängen gemacht wird, geringer als im Falle von $\pi - \pi^*$ -Übergängen. Aufgrund dieser starken Streuung wird gerade im Naphthalin die energetische Reihenfolge der Übergänge nicht korrekt reproduziert. Hier zeigen insbesondere wieder die A_g -Zustände zu große Fehler, so dass die Reihenfolge nicht eingehalten wird. Ansonsten werden außer im *s*-Tetrazin alle Zustände im Benchmarksatz in die richtige energetische Reihenfolge einsortiert.

Kapitel 4. Vertikale Anregungsenergien: Vergleich zwischen MSINDO-sCIS und ab initio Methoden

Tabelle 4.7: Vertikale Anregungsenergien ΔE in eV für Triplett-Anregungen: MSINDO-sCIS-Ergebnisse im Vergleich mit den besten theoretischen Ergebnissen (TBE-2)⁹², OM3-CISDTQ⁴⁰, INDO/S⁴⁰ und TD-B3LYP/TZVP¹⁰⁰.

Molekül	Zustand	Typ	TBE-2	MSINDO	OM3	INDO/S	TD-B3LYP
Ethen	1^3B_{1u}	$\pi - \pi^*$	4.50	3.90	4.16	3.23	4.03
<i>E</i> -Butadien	1^3B_u	$\pi - \pi^*$	3.20	3.04	3.04	2.24	2.76
	1^3A_g	$\pi - \pi^*$	5.08	4.31	4.59	3.71	4.86
<i>E</i> -Hexatrien	1^3B_u	$\pi - \pi^*$	2.40	2.62	2.45	2.65	2.09
	1^3A_g	$\pi - \pi^*$	4.15	3.69	3.81	4.39	3.92
<i>E</i> -Octatetraen	1^3B_u	$\pi - \pi^*$	2.20	2.40	2.11	2.20	1.68
	1^3A_g	$\pi - \pi^*$	3.55	3.23	3.24	3.32	3.24
Cyclopropen	1^3B_2	$\pi - \pi^*$	4.28	3.48	3.72	3.18	3.70
	1^3B_1	$\sigma - \pi^*$	6.40	5.93	5.65	7.25	6.01
Cyclopentadien	1^3B_2	$\pi - \pi^*$	3.26	2.82	2.86	2.02	2.71
	1^3A_1	$\pi - \pi^*$	5.09	4.09	4.31	3.46	4.75
Norbornadien	1^3A_2	$\pi - \pi^*$	3.68	3.17	4.26	2.75	3.08
	1^3B_2	$\pi - \pi^*$	4.16	3.14	4.07	3.15	3.62
Benzol	1^3B_{1u}	$\pi - \pi^*$	4.15	3.30	3.76	3.72	3.77
	1^3E_{1u}	$\pi - \pi^*$	4.86	5.36	4.57	4.83	4.70
	1^3B_{2u}	$\pi - \pi^*$	5.88	6.32	5.85	5.46	5.09
	1^3E_{2g}	$\pi - \pi^*$	7.51	7.26	6.34	6.97	7.33
Naphthalin	1^3B_{2u}	$\pi - \pi^*$	3.09	2.82	2.90	2.95	2.69
	1^3B_{3u}	$\pi - \pi^*$	4.09	4.56	3.94	4.15	3.95
	1^3B_{1g}	$\pi - \pi^*$	4.42	3.93	4.09	4.20	4.17
	2^3B_{2u}	$\pi - \pi^*$	4.56	4.90	4.31	4.61	4.40
	2^3B_{3u}	$\pi - \pi^*$	4.92	5.75	4.99	4.61	4.22
	1^3A_g	$\pi - \pi^*$	5.42	5.10	4.93	5.12	5.33
	2^3B_{1g}	$\pi - \pi^*$	6.12	6.89	6.52	7.33	5.55
	2^3A_g	$\pi - \pi^*$	6.17	7.15	6.58	6.39	5.95
	3^3A_g	$\pi - \pi^*$	6.65	7.40	5.79	7.32	6.07
	3^3B_{1g}	$\pi - \pi^*$	6.67	7.16	5.83	6.63	6.56
Furan	1^3B_2	$\pi - \pi^*$	4.11	3.18	3.53	2.79	3.71
	1^3A_1	$\pi - \pi^*$	5.43	4.26	4.59	3.97	5.21
Pyrrrol	1^3B_2	$\pi - \pi^*$	4.44	3.30	3.89	2.47	4.07
	1^3A_1	$\pi - \pi^*$	5.42	6.13	4.64	3.81	5.25
Imidazol	$1^3A'$	$\pi - \pi^*$	4.65	3.59	4.06	3.04	4.24
	$2^3A'$	$\pi - \pi^*$	5.64	4.94	5.27	4.32	5.44
	$1^3A''$	$n - \pi^*$	6.25	5.81	5.70	5.42	5.83
	$3^3A'$	$\pi - \pi^*$	6.38	6.15	5.99	5.59	5.95
Pyridin	1^3A_1	$\pi - \pi^*$	4.06	3.71	3.94	3.80	3.89
	1^3B_1	$n - \pi^*$	4.25	4.33	4.47	4.02	4.04
	1^3B_2	$\pi - \pi^*$	4.64	5.16	4.83	4.68	4.51
	2^3A_1	$\pi - \pi^*$	4.91	5.62	4.97	4.93	4.84
	1^3A_2	$n - \pi^*$	5.28	5.40	4.75	5.84	4.98

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.7 – Fortsetzung von vorheriger Seite

Molekül	Zustand	Typ	TBE-2	MSINDO	OM3	INDO/S	TD-B3LYP
<i>s</i> -Tetrazin	2^3B_2	$\pi - \pi^*$	6.08	6.35	6.17	6.02	5.64
	1^3B_{3u}	$n - \pi^*$	1.87	2.05	2.36	2.30	1.42
	1^3A_u	$n - \pi^*$	3.49	3.31	2.87	4.32	3.10
	1^3B_{1g}	$n - \pi^*$	4.18	4.48	4.78	3.72	3.63
	1^3B_{1u}	$\pi - \pi^*$	4.36	3.86	4.74	3.53	3.83
	1^3B_{2u}	$\pi - \pi^*$	4.39	4.45	5.62	3.98	4.06
	1^3B_{2g}	$n - \pi^*$	4.89	4.77	5.66	4.91	4.48
	2^3A_u	$n - \pi^*$	4.96	4.92	4.79	5.89	4.43
Formaldehyd	2^3B_{1u}	$\pi - \pi^*$	5.32	6.49	6.00	5.27	5.24
	1^3A_2	$\pi - \pi^*$	3.50	3.81	3.24	3.14	3.13
Aceton	1^3A_1	$\pi - \pi^*$	5.87	6.57	6.07	6.41	5.18
	1^3A_2	$n - \pi^*$	4.05	4.51	3.79	4.02	3.69
<i>p</i> -Benzoquinon	1^3A_1	$\pi - \pi^*$	6.07	6.64	5.79	8.52	4.39
	1^3B_{1g}	$n - \pi^*$	2.50	2.70	2.42	2.74	1.92
	1^3A_u	$n - \pi^*$	2.61	3.22	3.23	2.81	2.05
	1^3B_{1u}	$\pi - \pi^*$	3.02	3.30	2.91	3.48	2.19
Formamid	1^3B_{3g}	$\pi - \pi^*$	3.37	3.44	3.34	3.49	2.68
	$1^3A''$	$n - \pi^*$	5.28	5.60	4.58	4.00	4.97
Acetamid	$1^3A'$	$\pi - \pi^*$	5.69	6.40	4.98	5.21	5.13
	$1^3A''$	$n - \pi^*$	5.35	5.80	4.76	4.99	5.01
Propanamid	$1^3A'$	$\pi - \pi^*$	5.71	6.63	5.07	6.61	5.26
	$1^3A''$	$n - \pi^*$	5.38	5.54	4.81	5.00	5.04
	$1^3A'$	$\pi - \pi^*$	6.08	6.43	5.07	6.61	5.28

Unterscheidet man wieder die Moleküle nach den enthaltenen Elementen, so fällt auf, dass bei sämtlichen sauerstoffhaltigen Molekülen alle Tripletanregungsenergien überschätzt werden. Auch die Hinzunahme von Stickstoff bei den Amiden verändert daran nichts. Die Fehler der $\pi - \pi^*$ -Übergänge sind fast doppelt so groß wie die der $n - \pi^*$ -Übergänge. Dieser Effekt wird nicht für OM3 oder INDO/S beobachtet. Vielmehr werden bei OM3-CISDTQ die $n - \pi^*$ -Übergänge um fast denselben Betrag unterschätzt, wie die $\pi - \pi^*$ -Übergänge überschätzt werden. Das macht ein Verschieben der Anregungsenergien im OM3 Fall unmöglich, während im Rahmen der MSINDO-sCIS-Methode die Ergebnisse weiter verbessert werden können, indem die Werte für die vertikalen Tripletanregungsenergien für Amide, Aldehyde und Ketone um einen kleinen Betrag verschoben werden, um eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Befunden zu erhalten. MSINDO-sCIS ist bei den Carbonylen auf der gleichen Genauigkeitsstufe mit TD-B3LYP.

Bei den reinen CNH-Verbindungen wird wieder eine Streuung um die Referenzwerte beobachtet. Dies hat MSINDO-sCIS mit den semiempirischen Methoden gemeinsam. Dennoch kann hier eine ähnliche Genauigkeit wie bei OM3-CISDTQ beobachtet werden. INDO/S hingegen ist hier aber mit einer wesentlich geringeren Genauigkeit behaftet.

Tabelle 4.8: Abweichungen der vertikalen Anregungsenergien von TBE-1 für TD-B3LYP, INDO/S and OM3-CISDTQ. MSINDO-sCIS Fehler beziehen sich auf den aktuelleren TBE-2 Satz.

Singulett (Anzahl=103) ^a	TD-B3LYP/TZVP ^b	INDO/S ^c	OM3-CISDTQ ^c	MSINDO-sCIS
Mittlerer Fehler [eV]	-0.07	-0.23	-0.22	-0.10
Mittlerer abs. Fehler [eV]	0.27	0.51	0.45	0.44
Standardabweichung [eV]	0.33	0.70	0.54	0.59
max.(+) Abw. [eV]	1.02	2.79	1.76	2.19
max.(−) Abw. [eV]	0.75	1.45	1.19	1.42
Triplet (Anzahl=63)	TD-B3LYP/TZVP ^b	INDO/S ^c	OM3-CISDTQ ^c	MSINDO-sCIS
Mittlerer Fehler [eV]	-0.45	-0.31	-0.26	-0.01
Mittlerer abs. Fehler [eV]	0.45	0.65	0.45	0.50
Standardabweichung [eV]	0.49	0.86	0.54	0.59
max.(+) Abw. [eV]	—	2.49	1.08	1.17
max.(−) Abw. [eV]	0.93	2.01	1.17	1.17

^aIm TBE-1 ist die Anzahl 104 für OM3 und TD-B3LYP/TZVP sowie 103 für INDO/S.

^bTBE-1 Werte von Ref. 100 in Übereinstimmung mit den TBE-1 Werten in 40

^cTBE-1 Werte von Ref. 40

4.4 Statistische Auswertung

Um die MSINDO-sCIS-Methode in einen übersichtlichen Zusammenhang mit anderen Verfahren zur Berechnung angeregter Zustände zu bringen, wurden sämtliche in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Werte statistisch ausgewertet und mit den statistischen Werten anderer Methoden im Vergleich mit den TBEs verglichen. Die Übersicht ist in Tabelle 4.8 gegeben. Da sich die statistischen Werte im Vergleich mit TBE-1 und TBE-2 nicht merklich unterscheiden (Abweichungen < 0.01 eV), sind in der Tabelle die Literaturwerte, die den TBE-1-Ergebnissen gegenübergestellt sind, angegeben (für TD-B3LYP aus Ref. 100 und für OM3-CISDTQ sowie INDO/S aus Ref. 40). In der Gesamtübersicht kann man deutlich erkennen, dass MSINDO-sCIS für Singulettanregungen in etwa dieselbe Genauigkeit wie OM3-CISDTQ liefert. Auch wenn der mittlere -Vorzeichen behaftete - Fehler nur halb so groß wie der von OM3-CISDTQ und INDO/S ist und damit in etwa in der Region von TD-B3LYP liegt, so ist die Situation bei den absoluten mittleren Fehlern anders. Hier liegt MSINDO-sCIS in etwa auf dem selben Niveau wie OM3-CISDTQ, ist dabei aber immer noch besser als INDO/S. Die Standardabweichung ist etwa doppelt so groß wie die von TD-B3LYP, aber in etwa so groß wie die von OM3-CISDTQ und um 0.11 eV geringer als INDO/S. Die maximalen $+/-$ Abweichungen von MSINDO-sCIS sind für die Singulettanregungen deutlich höher als in der OM3-CISDTQ-Methode, aber immer noch geringer als die von INDO/S. Natürlich kann in diesem Punkt keine semiempirische Methode eine echte Konkurrenz für TD-B3LYP sein. Der Ausreißer in MSINDO-sCIS ist der 2^1A_1 -Zustand von Aceton, welcher einer $\pi - \pi^*$ -Anregung entspricht. Da die totalsymmetrischen Anregungen generell ein Problem in MSINDO-sCIS darstellen, zeigt sich hier deutlich, dass der einfache Korrekturterm (Gl. 3.22) nicht wirklich akkurat ist. Allerdings zeigt der Vergleich mit INDO/S, dass MSINDO-sCIS um einiges besser ist als diese Methode. Allein schon der einfache Korrekturterm, der näherungsweise den Effekt von Zweifachanregungen in die Parameter möglich macht, sorgt für eine signifikante Verbesserung der Anregungsenergien. Der wirkliche Gewinn der Methode zeigt sich aber erst im Vergleich mit OM3-CISDTQ. Da die OM3-Methode in diesem Fall angeregte Determinanten bis zur Vierfachanregung betrachtet muss sie eigentlich deutlich besser sein als ein einfacher CIS-Ansatz. Dies ist aber nicht der Fall, da MSINDO-sCIS, welches explizit nur Einfachanregungen betrachtet und Doppelanregungen nur parametrisiert verwendet, in etwa auf dasselbe statistische Niveau kommt. Vergleicht man die statistischen Ergebnisse für Tripletanregungen, so zeigt sich, dass MSINDO-sCIS im Vergleich mit den beiden anderen semiempirischen Methoden ähnlich abschneidet. Sogar die maximalen $+/-$ Abweichungen

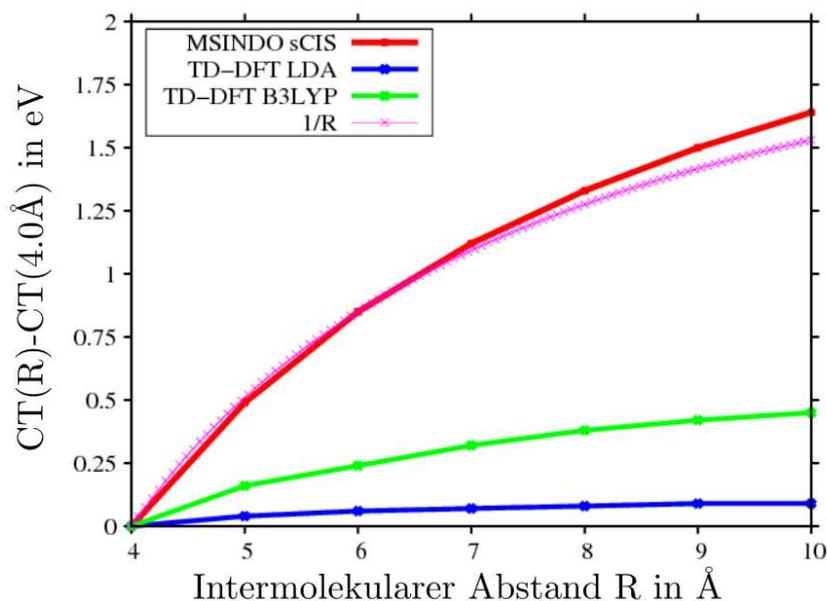


Abbildung 4.2: Abstandsabhängigkeit der niedrigsten Anregungsenergie eines CT-Zustandes im $C_2H_4-C_2F_4$ -Komplex. Entnommen und modifiziert aus Ref. 82.

sind jetzt vergleichbar mit OM3-CISDTQ. Interessant wird es aber hier, wenn man sich die Triplettergebnisse von TD-B3LYP anschaut. Auch wenn TD-B3LYP stringent alle Anregungen unterschätzt, so ist dafür die Standardabweichung immer noch sehr hoch und auch die maximale Abweichung liegt dicht an der von MSINDO-sCIS. Die übrigen Werte sind nur geringfügig besser als die von MSINDO-sCIS und OM3-CISDTQ, was die Schlussfolgerung zulässt, dass bei Triplets MSINDO-sCIS eine echte Alternative zu aufwendigen TD-Hybrid-DFT-Rechnungen sein kann.

4.5 Ladungstransferübergänge: Das System $C_2H_4-C_2F_4$

Wie bereits einleitend erwähnt ist die Standardmethode zur Berechnung angeregter Zustände, TD-DFT, nicht in der Lage das Abstandverhalten in Ladungstransferübergängen²⁰⁻²² qualitativ richtig zu reproduzieren. Im Rahmen der ab initio-CIS-Theorie ist dieses Problem nicht vorhanden, da dort keine Zeitabhängigkeit in der Herleitung verwendet wird²⁵ und auch kein Selbstwechselwirkungsfehler eingeführt wird²¹. Daher sollte auch bei semiempirischen Methoden, die auf der HF-Theorie basieren, dieser Fehler nicht auftreten. Da aber die Skalierungsfaktoren im MSINDO-sCIS den Selbstwechselwirkungsfehler einführen (Gl. 3.24), kann es natürlich passieren, dass der CT-Fehler von TD-DFT auch hier auftritt. Um den MSINDO-sCIS-Ansatz dahingehend zu überprüfen, ob auch hier CT-Zustände nicht korrekt beschrieben werden, wurde das Standardbenchmarksystem für dieses Problem, der $C_2H_4-C_2F_4$ -Komplex¹⁰¹, untersucht. In diesem Komplex befindet sich bei ca. 13 eV ein CT-Übergang, bei dem ein Elektron vom Ethen zum tetra-Fluoroethen übertragen wird. Dieser Übergang wird mit Hilfe der Dichtematrix des angeregten Zustandes identifiziert und zugeordnet. Um die Ergebnisse darzustellen, wird die vertikale Anregungsenergie gegen den intermolekularen Abstand des Komplexes aufgetragen (s. Abb 4.2). Zusätzlich werden die Ergebnisse mit TD-LDA- und TD-B3LYP-Rechnungen verglichen. Die TD-DFT-Rechnungen wurden mit dem ORCA-Programm und einem TZVPP-Basissatz durchgeführt⁹⁹. Die Berechnungen wurden in beiden Fällen wie folgt durchgeführt. Die einzelnen Moleküle wurden getrennt optimiert und dann mit einem Abstand von 4 Å parallel zueinander ausgerichtet. Dieser Abstand wurde dann in 1 Å-Schritten bis auf 10 Å erweitert und an jedem Punkt wurde die entsprechende vertikale Anregungsenergie berechnet, die dem CT-Zustand entspricht. Für jeden

dieser Abstände wurde dann die Energie relativ zur Energie bei $R = 4 \text{ \AA}$ aufgetragen. Da CT-Zustände ein $1/R$ -Verhalten zeigen müssen, kann man direkt erkennen, ob das Abstandsverhalten korrekt wiedergegeben wird. Aus Abbildung 4.2 ist deutlich zu erkennen, dass MSINDO-sCIS das richtige $1/R$ -Verhalten zeigt, während die TD-DFT-Ergebnisse hier deutlich falsch sind. Dies verdeutlicht, dass MSINDO-sCIS - neben einer deutlich effizienteren Berechnung - CT-Zustände im Gegensatz zu Standard-TD-DFT-Methoden korrekt beschreibt.

Kapitel 5

Eigenschaftsberechnungen für angeregte Zustände

Allein die Kenntnis der Energie eines angeregten Zustandes ist meist nicht ausreichend für eine umfassende Analyse eines Systems. Hier sind die Eigenschaften der Wellenfunktion von zentraler Bedeutung, zum Beispiel die Übergangsdipolmomente, die eine Aussage darüber machen, ob der angeregte Zustand im Spektrum sichtbar ist, oder auch die Elektronendichte eines angeregten Zustandes. Sie lässt Rückschlüsse auf die räumliche Ladungsverteilung im angeregten Zustand des Moleküls zu. Bildet man die Differenz mit der Dichte des Grundzustandes, kann man Aussagen darüber treffen, in wie weit sich die Elektronen - verursacht durch eine elektronische Anregung - umverteilen. Dieser Ansatz erlaubt eine Aussage darüber, ob es sich bei einer Anregung um einen Ladungstransfer handelt. In den folgenden Abschnitten wird beschrieben, wie diese Observablen erhalten werden und in MSINDO implementiert wurden.

5.1 Übergangsdipolmomente und Oszillatorstärken

Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödingergleichung und Fermis Goldener Regel kann gezeigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit für einen durch ein elektrisches Feld induzierten Übergang zwischen zwei Zuständen proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments ist¹⁰². Das Übergangsdipolmoment ist eine physikalische Observable, die quantenmechanisch als Erwartungswert des Dipoloperators erhalten werden kann:

$$\mathbf{M} = \langle \Phi_I | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Phi_0 \rangle = \int \Phi_I \hat{\boldsymbol{\mu}} \Phi_0 d\tau \quad (5.1)$$

Dabei muss beachtet werden, dass sich der Dipoloperator in zwei Komponenten zerlegen lässt. Der erste Teil beschreibt den rein elektronisch induzierten Dipol und hängt von den Elektronenkoordinaten ab ($\hat{\boldsymbol{\mu}}_e$), während der zweite von den Kernkoordinaten der jeweiligen Zustände abhängt ($\hat{\boldsymbol{\mu}}_n$). Zerlegt man nun die Wellenfunktion mittels eines Separationsansatzes in elektronische und nukleare Wellenfunktion ($\Phi = \Psi(\mathbf{x})\Theta(\mathbf{R})$), so kann das Integral umgeformt werden zu:

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \langle \Psi_I(\mathbf{x})\Theta_I(\mathbf{R}) | \hat{\boldsymbol{\mu}}_e + \hat{\boldsymbol{\mu}}_n | \Psi_0(\mathbf{x})\Theta_0(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \int \Theta_I(\mathbf{R})^* \Theta_0(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \int \Psi_I(\mathbf{x})^* \hat{\boldsymbol{\mu}}_e \Psi_0(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Der Erwartungswert über $\hat{\boldsymbol{\mu}}_n$ verschwindet, weil dieser mit dem Überlappungsintegral über die beiden elektronischen Wellenfunktionen multipliziert werden muss. Dieses ist aber bei gleicher Geometrie gerade

Null, so dass nur der Term über den elektronischen Dipoloperator bestehen bleibt. Da der Dipoloperator nicht auf die Spinkoordinaten wirkt, kann die Spinfunktion ebenfalls separiert werden ($\mathbf{x} = \mathbf{r}\omega$) und man erhält das Übergangsdipolmoment abhängig von drei Faktoren:

$$\mathbf{M} = \langle \Theta_I | \Theta_0 \rangle_{\mathbf{R}} \times \langle \Psi_I | \hat{\boldsymbol{\mu}}_e | \Psi_0 \rangle_{\mathbf{r}} \times \langle \Psi_I | \Psi_0 \rangle_{\omega} \quad (5.3)$$

Der erste Term beschreibt die Schwingungsankopplung des elektronisch angeregten Zustandes. Das Quadrat dieses Überlappungsintegrals wird als Franck-Condon-Faktor (FCF) bezeichnet und ist i. A. ungleich Null, da die beiden Vibrationswellenfunktionen nicht zum selben elektronischen Zustand gehören und daher nicht zwingend orthogonal zueinander sind. Der zweite Term hängt über die Auswahlregeln der Gruppentheorie mit der Symmetrie der beiden Zustände zusammen. Der letzte Term beschreibt die Spinauswahlregel. Unterscheiden sich die Wellenfunktionen in ihrem Gesamtspin, wird das Integral unter Vernachlässigung von Spin-Bahn-Kopplungen zu Null und der Übergang ist spinverboten. Da die Berechnung der FCFs sehr aufwendig ist, werden diese häufig für alle Übergänge gleichgesetzt. Für ein näherungsweise berechnetes Spektrum ist es also ausreichend, nur Integrale des Typs $\langle \Psi_I | \hat{\boldsymbol{\mu}}_e | \Psi_0 \rangle_{\mathbf{r}}$ zu berechnen. Die spektrale Intensität ist dann durch die dimensionslosen Oszillatorstärken gegeben:

$$f_{\text{osc}}(0 \rightarrow I) = \frac{8\pi^2 m_e c \Delta E_I}{3h} \sum_p^{n_e} |\langle \Psi_0 | \hat{r}_p | \Psi_I \rangle|^2. \quad (5.4)$$

Hier ist c die Lichtgeschwindigkeit, m_e die Masse eines Elektrons, h die Planck-Konstante und ΔE_I ist die vertikale Anregungsenergie, unabhängig davon, ob es sich um ein offenschaliges oder geschlossenschaliges System handelt.

5.1.1 Oszillatorstärken in MSINDO

Für die Berechnung Oszillatorstärken im Rahmen der MSINDO-sCIS-Methode muss folgendes Integral explizit gelöst werden:

$$\mathbf{R} = \sqrt{2} \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a \langle \Psi_i^a | \mathbf{r} | \Psi_0 \rangle \quad (5.5)$$

die Vorfaktoren können in einer Konstante zusammengefasst werden. Da es zweckmäßiger ist, die Integrale über den Ortsvektor in der AO-Form zu berechnen, lässt sich das Integral umformen zu:

$$\mathbf{R} = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a \sum_{\mu\nu} \langle \mu | \mathbf{r} | \nu \rangle C_{\mu i} C_{\nu a} \quad (5.6)$$

Da der Ortsoperator eine vektorielle Größe ist, ist auch \mathfrak{S} eine vektorielle Größe, wobei die einzelnen Einträge gegeben sind durch:

$$R^j = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu a} \langle \mu | \hat{j} | \nu \rangle \quad j = x, y, z. \quad (5.7)$$

Für eine effiziente Berechnung werden in MSINDO Matrizen verwendet:

$$R^j = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a \underbrace{\left(\mathbf{C}^{[occ]} \times \mathbf{M} \times \mathbf{C}^{[vir]} \right)}_{(\tilde{\mathbf{M}})_{ia}} \quad \text{mit } M_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{j} | \nu \rangle \quad (5.8)$$

Algorithmus 5.1: Implementierung der Übergangsdipolmomente in MSINDO

```

DO T = 2, ROI
  DEBYE = 2.541765
  CALL CALCDIP(DIP_X,1)
  CALL DGEMM('N','N',NSTO,VIRT,NSTO,1.0,DIP_X,NSTO,
    &
    & CA(:,(OCCA+1):NSTO),NSTO,0.0,HLP,NSTO)
  CALL DGEMM('T','N',OCCA,VIRT,NSTO,1.0,CA(:,1:OCCA),
    &
    & NSTO,HLP,NSTO,0.0,MX,OCCA)
  !
  L = 2
  DO I = 1, OCCA
    DO A = 1, VIRT
      MVEC(L) = MX(I,A)
      L = L + 1
    END DO
  END DO
  UDIPOL(T,1) = SQRT(2.0)*(DDOT(NDET,MVEC,1,EXVEC(:,T),1))
  !
  ! usw. fuer y und z
  !
  TEMP = DNRM2(3,UDIPOL(T,1:3),1)
  OSC(T-1) = 2.0/3.0*(EXEN(T)-ETOTAL)*(TEMP**2)
  DIP_ALL(T,1:3) = DEBYE*UDIPOL(T,1:3)
END DO

```

Da die Amplituden der MSINDO-sCIS-Wellenfunktion in einem Vektor geordnet sind, ist es zweckmäßig, die MO-transformierte Matrix $\widetilde{\mathbf{M}}$ ebenfalls in einen Vektor zu sortieren. Das Skalarprodukt zwischen den beiden Vektoren ergibt dann direkt die einzelnen Komponenten R^j des Dipolvektors. Als Codebeispiel ist in Algorithmus 5.1 eine Übersicht gegeben, wie das Dipolmoment in x -Richtung berechnet wird und später zusammengefasst wird. Die Oszillatorstärken für jeden Zustand werden in dem Vektor **OSC** gespeichert. Die richtungsabhängigen Dipolmomente werden in dem zweidimensionalen Feld **DIP_ALL** gespeichert. Im offenschaligen Fall ist die Berechnung etwas aufwendiger, da nun beide Spinfälle einbezogen werden müssen. Gleichung 5.8 ergibt sich nun zu

$$R^k = \sum_i^{\text{bes}} \sum_a^{\text{vir}} t_i^a \left(\mathbf{C}^{[\text{occ}]} \times \mathbf{M} \times \mathbf{C}^{[\text{vir}]} \right)_{ia} + \sum_{\bar{j}}^{\text{bes}} \sum_{\bar{b}}^{\text{vir}} \bar{t}_{\bar{j}}^{\bar{b}} \left(\bar{\mathbf{C}}^{[\text{occ}]} \times \mathbf{M} \times \bar{\mathbf{C}}^{[\text{vir}]} \right)_{\bar{j}\bar{b}} \quad (5.9)$$

Dies führt dazu, dass insgesamt 12 anstatt vorher 6 Aufrufe der BLAS-Routine **DGEMM** durchgeführt werden müssen. Auch die Vektordarstellung der Matrix \mathbf{M} wird doppelt so lang, da nun beide Spinfälle ($\alpha\alpha$ und $\beta\beta$) betrachtet werden müssen.

5.2 Dichtematrizen angeregter Zustände und ihre Bedeutung bei Ladungstransferübergängen

Um die Ladungsverteilungen in angeregten Zuständen analysieren zu können, wurde in MSINDO die Berechnung der Löwdin-Dichtematrix und der Spindichtematrix implementiert. Die Ableitung ist auch für MSINDO im Rahmen der INDO-Näherung identisch zum ab initio Fall¹⁰³ in der orthogonalen λ -Basis. Für eine RHF-Grundzustandswellenfunktion ergibt sich

$$P_{\mu\nu}^{sCIS} = 2 \sum_i^{bes} C_{\mu i} C_{\nu i} + \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} (C_{\mu a} C_{\nu b} \delta_{ij} - C_{\mu i} C_{\nu j} \delta_{ab}) t_i^a t_j^b, \quad (5.10)$$

unabhängig davon, ob es sich um eine Singulett- oder Triplett-Anregung handelt. Die Spindichte ist für einen angeregten Singulettzustand eine Nullmatrix und für den Triplettzustand gegeben durch einen Vektor:

$$Q_{\mu\mu} = \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} (C_{\mu a} C_{\mu b} \delta_{ij} - C_{\mu i} C_{\mu j} \delta_{ab}) t_i^a t_j^b \quad (5.11)$$

Beide Matrizen können dazu genutzt werden, die Elektronen- und Spinverteilungen im angeregten Zustand zu analysieren. Wird im Grundzustand eine UHF-Wellenfunktion verwendet, so müssen im angeregten Zustand dann entsprechend der beiden Spinorientierungen zwei Dichtematrizen berechnet werden:

$$P_{\mu\nu}^{UCIS^\alpha} = \sum_i^{bes} C_{\mu i} C_{\nu i} + \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} (C_{\mu a} C_{\nu b} \delta_{ij} - C_{\mu i} C_{\nu j} \delta_{ab}) t_i^a t_j^b \quad (5.12)$$

$$P_{\mu\nu}^{UCIS^\beta} = \sum_{\bar{i}}^{bes} C_{\mu \bar{i}} C_{\nu \bar{i}} + \sum_{\bar{i}\bar{j}}^{bes} \sum_{\bar{a}\bar{b}}^{vir} (C_{\mu \bar{a}} C_{\nu \bar{b}} \delta_{\bar{i}\bar{j}} - C_{\mu \bar{i}} C_{\nu \bar{j}} \delta_{\bar{a}\bar{b}}) t_{\bar{i}}^{\bar{a}} t_{\bar{j}}^{\bar{b}} \quad (5.13)$$

$$(5.14)$$

Die Gesamtdichte ergibt sich dann durch einfache Matrixaddition der beiden, während die Spindichte gemäß $\mathbf{P}^{UCIS^\alpha} - \mathbf{P}^{UCIS^\beta}$ erhalten wird.

5.2.1 Implementierung in MSINDO

Die Dichtematrix wird in einer effizienten Implementierung über Matrixoperationen mittels BLAS-Routinen^{68,69} erhalten. Löst man die Summen in Gl. 5.10 auf, so erhält man:

$$P_{\mu\nu}^{sCIS} = 2 \sum_i^{bes} C_{\mu i} C_{\nu i} + \sum_i^{bes} \sum_{ab}^{vir} C_{\mu a} C_{\nu b} t_i^a t_i^b - \sum_{ij}^{bes} \sum_a^{vir} C_{\mu i} C_{\nu j} t_i^a t_j^a \quad (5.15)$$

Definiert man nun die Matrizen

$$D_{ab} = \sum_i^{bes} t_i^a t_i^b \quad D_{ij} = \sum_a^{vir} t_i^a t_j^a \quad (5.16)$$

so kann die Dichtematrix direkt berechnet werden:

$$\mathbf{P}^{sCIS} = 2(\mathbf{C}\mathbf{C}^T)^{[bes]} + (\mathbf{C}\mathbf{D}\mathbf{C}^T)^{[vir]} - (\mathbf{C}\mathbf{D}\mathbf{C}^T)^{[bes]} \quad (5.17)$$

Für die Berechnung der UCIS-Dichtematrix wird analog vorgegangen. In den Unterrountinen, die die Dichten

Algorithmus 5.2: Sortieralgorithmus, der den Vektor der CIS-Amplituden in eine Matrix umsortiert. Gezeigt ist der UCIS-Fall.

```

HDET = NDET - OCCA*(NSTO-OCCA)
IF (ALPHA) THEN
  DO L = 2, OCCA*VIRT+1
    I = (L-2)/(NSTO-OCCA) + 1
    A = MOD(I,J)(L-2,(NSTO-OCCA)) + 1
    STATE(I,A) = EXVEC(L,STATENO)
  END DO
ELSE IF (BETA) THEN
  DO L = OCCA*VIRT+2, NDET
    I = ((L-HDET)-1)/(NSTO-OCCB)+1
    A = MOD((L-HDET)-1,(NSTO-OCCB))+1
    STATE(I,A) = EXVEC(L,STATENO)
  END DO
END IF

```

berechnen, ist dementsprechend ein Sortieralgorithmus (s. Algorithmus 5.2) vorgeschaltet, der den Amplitudenvektor in eine Matrix sortiert. Danach werden nur noch benötigte Hilfsmatrizen dynamisch allokiert bzw. deallokiert und die BLAS-Routine DGEMM aufgerufen, um die Matrixmultiplikationen auszuführen.

5.3 Spinerwartungswerte bei offenschaligen Molekülen

Im UCIS-Ansatz werden für die Beschreibung nicht-beschränkte UHF-Wellenfunktionen verwendet. Im Gegensatz zu den restricted Determinanten des RHF-Verfahrens sind UHF-Determinanten nicht mehr Eigenfunktionen des \hat{S}^2 -Operators. In einer Entwicklung der Wellenfunktion wird diese von höheren Spin-komponenten kontaminiert, was dazu führt, dass der Spin-Erwartungswert immer oberhalb des exakten Eigenwertes liegt. Während im CIS- und auch im MSINDO-sCIS-Ansatz direkt Eigenfunktionen des \hat{S}^2 -Operators (CSFs) verwendet werden, was dazu führt, dass der angeregte Zustand einen spinreinen Singulett- oder Triplettzustand beschreibt, ist dies im UCIS-Verfahren nicht der Fall. Man erwartet, dass angeregte UCIS-Zustände daher ähnliche bzw. höhere Spinkontamination als der UHF-Grundzustand beinhalten⁹⁰. Die Berechnung des Erwartungswertes des \hat{S}^2 -Operators ist über Leiteroperatoren zugänglich:

$$\langle \Psi_{UCIS} | \hat{S}^2 | \Psi_{UCIS} \rangle = \langle \Psi_{UCIS} | \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 | \Psi_{UCIS} \rangle \quad (5.18)$$

Durch Integration erhält man⁹⁰:

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{UCIS} = \langle \hat{S}^2 \rangle_{UHF} - \sum_{ab}^{vir} Q_{ab} P_{ab} - \sum_{\bar{a}\bar{b}}^{vir} Q_{\bar{a}\bar{b}} D_{\bar{a}\bar{b}} - \sum_{ij}^{bes} Q_{ij} D_{ij} - \sum_{\bar{i}\bar{j}}^{vir} Q_{\bar{i}\bar{j}} D_{\bar{i}\bar{j}} - \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} \sum_{\bar{j}}^{bes} \sum_{\bar{b}}^{vir} S_{i\bar{j}} S_{\bar{a}\bar{b}} t_i^a t_{\bar{j}}^{\bar{b}} \quad (5.19)$$

wobei S mit Doppelindex jetzt die Überlappungsmatrix in der MO-Basis darstellt und die übrigen Variablen wie folgt definiert sind:

$$Q_{ab} = \sum_j^{bes} S_{ja} S_{jb} \quad Q_{ij} = \sum_k^{bes} S_{ki} S_{kj} \quad (5.20)$$

$$D_{ab} = \sum_i^{bes} t_i^a t_i^b \quad D_{ij} = - \sum_a^{vir} t_i^a t_j^a \quad (5.21)$$

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{UHF} = \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} \right) \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + 1 \right) + N_\beta - \sum_i^{bes} \sum_{\bar{j}}^{bes} S_{i\bar{j}} \quad (5.22)$$

Auch diese Berechnung ist mit Hilfe von einfacher Matrixalgebra in MSINDO implementiert worden. Die Berechnung kann direkt in der MO-Basis erfolgen. Dazu werden zunächst, unter Verwendung der BLAS-Routine^{68,69} **DGEMM**, die Matrizen **S**, **D** und **Q** für den α - und den β -Spinfall, sowie die α - β -gekoppelte Überlappungsmatrix berechnet. Die Berechnung der Überlappungsmatrix erfolgt direkt aus den MO-Koeffizienten, da die Löwdin-Überlappungsmatrix in der orthogonalen Basis eine Einheitsmatrix ist. Anschließend werden die in Gleichung 5.19 angegebenen Terme einzeln mittels **DGEMM** berechnet und die Spur der resultierenden Matrix gebildet.

Wie von Head-Gordon diskutiert⁹⁰, ist dieser Erwartungswert ein wichtiger Indikator für den angeregten Zustand. Für den Fall, dass der Erwartungswert von \hat{S}^2 im angeregten Zustand wesentlich höher ist als im Grundzustand, bedeutet dies für die angeregte Wellenfunktion, dass Mehrfachanregungen einen bedeutenden Anteil haben. Da diese aber im UCIS-Ansatz nicht erfasst werden, ist in dem Fall folglich das erhaltene Ergebnis der Anregungsenergie mit Fehlern behaftet.

Kapitel 6

Geometrieoptimierungen angeregter Zustände: Analytische Gradienten

Die Berechnung und Implementierung von analytischen Energieableitungen unterschiedlichster CI-Wellenfunktion für geschlossen- und offenschalige Moleküle ist in der Literatur gut dokumentiert^{104–109}. Das wichtigste Merkmal in der Berechnung der Gradienten ist, dass außer den CI-Eigenvektoren nur noch Dichtematrizen und der Anteil der Orbitalrelaxation berechnet werden müssen. Der Anteil der Orbitalrelaxation kann durch die Lösung der coupled-perturbed Hartree-Fock-Gleichungen (CPHF) berechnet werden. Dies geschieht meistens durch den effizienten Z-Vektor-Ansatz¹¹⁰ von Handy und Schaefer¹¹¹. Diese Techniken sind bereits erfolgreich in andere semiempirische Methoden implementiert worden, als Beispiel seien hier die NDDO-basierten^{46,47} CI-Methoden von Thiel genannt¹¹².

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert wurde, ist die Kenntnis der analytischen Energiegradienten essentiell wichtig, da mit ihrer Hilfe die Gleichgewichtsgeometrie eines angeregten Zustandes berechnet werden kann. Nur mit dieser Gleichgewichtsgeometrie ist es möglich, Fluoreszenzwellenlängen, Lebensdauern und Schwingungen des angeregten Zustandes zu berechnen. Diese Eigenschaften des angeregten Zustandes ermöglichen dann eine Berechnung von UV/Vis-Spektren und die Verfolgung photochemischer Prozesse.

Aus diesem Grund und mit dem langfristigen Ziel, eine quantenchemische Methode zu etablieren, die in der Lage ist, angeregte Zustände von großen und komplexen System zu beschreiben, wurde in das MSINDO-Programmpaket sowohl der sCIS- als auch der UCIS-Energiegradient implementiert. Die nachfolgenden Abschnitte befassen sich mit der theoretischen Herleitung und der Implementierung der analytischen Gradienten sowie einem Vergleich der Ergebnisse mit ab initio-Methoden.

6.1 Der MSINDO-sCIS-Gradient für Singulett- und Triplett-Anregungen in geschlossenschaligen Systemen

Ausgehend von den Gleichungen 3.24 und 3.25 kann die MSINDO-sCIS-Energie allgemein für beide Spin-zustände in einer Formel ausgedrückt werden:

$$E_{sCIS} = E_{HF} + \sum_{ij} \sum_{ab}^{bes \ vir} t_i^a t_j^b [(\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} + 2c_1(ia|jb) - c_2(ij|ab)] \quad (6.1)$$

wobei der Korrekturterm (Gl. 3.22) zunächst vernachlässigt wird, da dieser nur einen Einfluss auf total-symmetrische Zustände hat. Daher wird dieser später gesondert behandelt und diskutiert. Setzt man nun für c_1 und c_2 die entsprechenden Werte ein, erhält man den Singulett-Fall, und durch Ersetzen von $c_1 = 0$ und $c_2 = c_T$ stellt man mit dieser Formel den Triplett-Fall dar. Ersetzt man nun die Orbitalenergien ε_p in Gl. 6.1 durch die allgemeineren Fockmatrixelemente, und bildet die Ableitung dieser Gleichung nach einer beliebigen Koordinate, so ergibt sich;

$$\frac{dE_{sCIS}}{dy} = \frac{dE_{HF}}{dy} + \frac{d}{dy} \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [F_{ab} \delta_{ij} - F_{ij} \delta_{ab} + 2c_1(ia|jb) - c_2(ij|ab)] \quad (6.2)$$

Nach der Kettenregel wird diese Gleichung in zwei Terme aufgespalten. Zunächst wird die Ableitung der Energie bezüglich der Basisfunktionen gebildet. Dabei lautet die Ableitung der (verglichen mit dem Grundzustand) zusätzlichen Terme:

$$E_{sCIS}^{(y)} = \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [F_{ab}^{(y)} \delta_{ij} - F_{ij}^{(y)} \delta_{ab} + 2c_1(ia|jb)^{(y)} - c_2(ij|ab)^{(y)}] \quad (6.3)$$

und als zweites wird die Ableitung bezüglich des ‘‘MO response’’, also der Antwort der Orbitale auf die Auslenkung gebildet:

$$E_{sCIS}^y = \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [F_{ab}^y \delta_{ij} - F_{ij}^y \delta_{ab} + 2c_1(ia|jb)^y - c_2(ij|ab)^y] \quad (6.4)$$

Dabei wird der Gesamtgradient erhalten gemäß:

$$\frac{dE_{sCIS}}{dy} = E_{sCIS}^{(y)} + E_{sCIS}^y + \frac{dE_{HF}}{dy} \quad (6.5)$$

Bezüglich der Determinantenentwicklung der Wellenfunktion ist die Berechnung des Gradienten in der Literatur bekannt¹¹³ und gut dokumentiert¹¹⁴. Die Berechnung bezüglich der CSFs ist analog und wird in den folgenden Abschnitten dargestellt. Ziel ist es dabei, den Gradienten in eine Form zu bringen, die dem Hartree-Fock-Gradienten in MSINDO entspricht:

$$\frac{dE_{HF}}{dy} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{(y)} + \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \Gamma_{\mu\nu}(\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} + \frac{V_{NN}}{dy} \quad (6.6)$$

Verglichen mit dem ab initio Fall^{113,114} fällt die Doppelsumme über die Basisfunktionen mit dem Produkt aus energiegewichteter Dichtematrix \mathbf{W} und Ableitung der Überlappungsintegrale weg, da die Ableitungen der Überlappungsmatrix als Einheitsmatrix in MSINDO einer Nullmatrix entspricht.

6.1.1 Die Ableitung der Koeffizienten

6.1.1.1 Orbitalrotationen

Die MO-Koeffizienten werden aus den Hartree-Fock-Gleichungen erhalten und werden sich daher bei einer Auslenkung um einen Wert y ebenfalls ändern. Nimmt man den stationären Punkt der durch die HF-Näherung erhaltenen Lösung der Schrödingergleichung in der in MSINDO verwendeten orthogonalen Basis:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{CE} \quad (6.7)$$

mit der Orthogonalitätsbedingung:

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{C} = \mathbf{1} \quad (6.8)$$

so kann eine Lösung für den benachbarten Punkt $x_0 + y$ gefunden werden durch:

$$\mathbf{F}(y)\mathbf{C}(y) = \mathbf{C}(y)\mathbf{E}(y) \quad (6.9)$$

wobei ebenfalls gelten muss, dass

$$\mathbf{C}^\dagger(y)\mathbf{C}(y) = \mathbf{1} \quad (6.10)$$

Im Grunde kann diese Auslenkung aus dem Gleichgewicht als eine Störung aufgefasst werden, auf die das System reagiert. Unter der Bedingung, dass auch die Fockmatrix des gestörten Systems ($\mathbf{F}(y)$) orthogonal sein soll, wird diese zunächst in einer Taylorreihe entwickelt:

$$\mathbf{F}(y) = \mathbf{F} + y\mathbf{F}' + y^2\mathbf{F}'' \dots \quad (6.11)$$

In der weiteren Berechnung ist es einfacher, wenn $\mathbf{F}(y)$ in einer Basis berechnet wird, die dafür sorgt, dass \mathbf{F} diagonal ist. Da \mathbf{F} in der stationären SCF-Lösung diagonal ist, ist es sinnvoll, diese Koeffizienten zu verwenden, um $\mathbf{F}(y)$ zu transformieren:

$$\mathcal{F}(y) = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{F}(y) \mathbf{C} = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{C} + y \mathbf{C}^\dagger \mathbf{F}' \mathbf{C} + \dots, \quad (6.12)$$

wobei nun $\mathcal{F}(y)$ die Fockmatrix des gestörten Systems in einer modifizierten aber orthonormalen MO-Basis

$$\tilde{\chi}_p(y) = \sum_{\mu} C_{\mu p} \phi_{\mu}(y) \quad (6.13)$$

ist. Im Grunde definiert man somit nur eine neue Basis, in der die Spinorbitale so gebildet werden, dass sie Linearkombinationen aus den gestörten Atomorbitalen mit den ungestörten Koeffizienten als Vorfaktoren bilden. Analog sind die Basisfunktionen von $\mathbf{F}(y)$ wiederum unitäre Transformationen der modifizierten MO-Basis:

$$\chi_q(y) = \sum_{\nu} C(y)_{\nu q} \phi_{\nu}(y) = \sum_r U(y)_{r q} \tilde{\chi}_r(y) \quad (6.14)$$

Das bedeutet im einzelnen, dass die gestörten Koeffizienten durch eine unitäre Transformation ersetzt werden, die die ungestörten Orbitale in die gestörten überführt. Dies entspricht einer Orbitalrotation:

$$\mathbf{C}(y) = \mathbf{C} \mathbf{U}(y) \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{C}^\dagger(y) = \mathbf{U}^\dagger(y) \mathbf{C}^\dagger \quad (6.15)$$

hierbei stellt $\mathbf{U}(y)$ den Satz an Orbitalrotationen dar, der benötigt wird, um von der ungestörten in die gestörte Basis zu wechseln. Die Kenntnis von dieser Matrix ist also von zentraler Bedeutung, um einen analytischen Gradienten berechnen zu können. Setzt man das Orthogonalitätstheorem (Gl. 6.10) in Gl. 6.15 ein, so erhält man eine Definition für den Überlapp in der modifizierten MO-Basis:

$$\mathbf{U}^\dagger(y) \mathbf{C}^\dagger \mathbf{C} \mathbf{U}(y) = \mathbf{1} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{U}^\dagger(y) \mathbf{U}(y) = \mathbf{1} \quad (6.16)$$

Führt man nun eine Taylorreihenentwicklung für $\mathbf{U}(y)$ aus

$$\mathbf{U}(y) = \mathbf{1} + y\mathbf{U}' + \dots \quad (6.17)$$

und setzt diese Entwicklung in die Definition des Überlapps ein (Gl. 6.16), wobei man nur die linearen Terme berücksichtigt, so erhält man:

$$\mathbf{U}^{\dagger'} + \mathbf{U}' = \mathbf{0}, \quad (6.18)$$

also eine wichtige Beziehung für die Berechnung von \mathbf{U}' . Dies ist im Grunde nichts anderes als die Ableitung der CPHF-Orthonormalitätsbedingung im ab initio-Fall. Der Unterschied zur Semiempirik wird dadurch offensichtlich, dass die Ableitungen der Überlappungsmatrix verschwinden und dadurch enorme Vereinfachungen erfolgen. In der Taylorreihenentwicklung wird vorausgesetzt, dass die Störung nur sehr klein ist und damit die höheren Terme vernachlässigt werden können. Damit entspricht die Berechnung der Ableitung der Koeffizienten einem Ansatz, in dem nur die lineare Antwortfunktion (“linear response”) berechnet wird. Mit Hilfe von Gleichung 6.18 kann nun folgender Ansatz für die Transformationsmatrix gemacht werden:

$$U'_{ij} = U'_{ji} = U^y_{ij} = 0 \quad (6.19)$$

$$U'_{ab} = U'_{ba} = U^y_{ab} = 0 \quad (6.20)$$

$$U'_{ia} = U^y_{ia} = -U^y_{ai} \quad (6.21)$$

Dieser Ansatz erfüllt Gleichung 6.18 und durch Gleichung 6.21 wird dafür gesorgt, dass die Transformation wirklich unitär bzw. im Reellen orthogonal bleibt. Im ab initio-Fall würden auf Grund der nicht orthonormalen Überlappungsmatrix die besetzt-besetzt- und virtuell-virtuell-Blöcke der Transformationsmatrix \mathbf{U}^y mit den Ableitungen der Überlappungsmatrix beschrieben werden, um die Orthogonalitätsbedingung zu erfüllen.

6.1.1.2 Die Ableitungen der Fockmatrizen

Der MO-response-Term (Gl. 6.4) kann nun mit den im vorangegangenen Abschnitt gemachten Überlegungen berechnet werden. Dazu werden sämtliche Ableitungen der Koeffizienten entsprechend umgeformt. So gilt für alle Ableitungen der MOs, die nur die Antwortfunktion der Koeffizienten beinhalten:

$$|p\rangle^y = \sum_q^{all} U^y_{pq} |q\rangle \Leftrightarrow C^y_{\mu q} = \sum_p^{all} C_{\mu p} U^y_{pq} \quad (6.22)$$

Beginnend mit dem durch die Fockmatrizen verursachten MO-response erhält man:

$$F^y_{ij} = h^y_{ij} + \sum_k^{bes} 2(kk|ij)^y - (ki|kj)^y. \quad (6.23)$$

Transformiert man die MO-Integrale und die Einelektronenterme in die AO-Basis, so erhält man nur die Terme, die von den Ableitungen der Koeffizienten abhängen (da die AO-Ableitungen nur in den Termen, die mit (y) gekennzeichnet sind, auftauchen). Durch einfache algebraische Umformung erhält man:

$$\begin{aligned} F^y_{ij} &= \sum_a^{vir} U^y_{ai} \left[h_{aj} + \sum_k^{bes} 2(kk|aj) - (ka|kj) \right] \\ &+ \sum_a^{vir} U^y_{aj} \left[h_{ai} + \sum_k^{bes} 2(kk|ai) - (ka|ki) \right] \\ &+ \sum_k^{bes} \sum_a^{vir} U^y_{ak} [4(ak|ij) - (ai|kj) - (ki|aj)] \end{aligned} \quad (6.24)$$

Definiert man nun:

$$A_{ak,ij} = 4(ak|ij) - (ai|kj) - (ki|aj) \quad (6.25)$$

so erhält man als Ableitungen der Fockmatrix:

$$F_{ij}^y = \sum_a^{vir} [U_{ai}^y F_{aj} + U_{aj}^y F_{ia}] + \sum_k^{bes} \sum_a^{vir} U_{ak}^y A_{pk,ij} \quad (6.26)$$

Analog gilt für den virtuell-virtuell-Block der Fockmatrix:

$$F_{ab}^y = \sum_i^{bes} [U_{ia}^y F_{ib} + U_{ib}^y F_{ai}] + \sum_k^{bes} \sum_c^{vir} U_{ck}^y A_{ck,ab} \quad (6.27)$$

mit

$$A_{ck,ab} = 4(ck|ab) - (ca|kb) - (ka|cb) \quad (6.28)$$

Fasst man diese Terme in E_{CIS}^y zusammen, so erhält man:

$$\begin{aligned} & \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [\delta_{ij} F_{ab}^y - \delta_{ab} F_{ij}^y] \\ &= \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b \left[\delta_{ij} \left(\sum_k^{bes} U_{ka}^y F_{kb} + U_{kb}^y F_{ak} + \sum_c^{vir} \sum_k^{bes} U_{ck}^y A_{ck,ab} \right) \right. \\ & \quad \left. - \delta_{ab} \left(\sum_c^{vir} U_{ci}^y F_{cj} + U_{cj}^y F_{ic} + \sum_c^{vir} \sum_k^{bes} U_{ck}^y A_{ck,ij} \right) \right] \\ &= \sum_i^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b \sum_k^{bes} \sum_c^{vir} U_{ck}^y A_{pk,ab} - \sum_{ij}^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a t_j^a \sum_k^{bes} \sum_c^{vir} U_{ck}^y A_{ck,ij} \end{aligned} \quad (6.29)$$

Dabei wurde die Fockmatrix in der Basis der kanonischen HF-Orbitale ausgewählt. Setzt man nun:

$$D_{ab} = \sum_i^{bes} t_i^a t_i^b \quad \text{und} \quad D_{ij} = - \sum_a^{vir} t_i^a t_j^a \quad (6.30)$$

ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} & \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [\delta_{ij} F_{ab}^y - \delta_{ab} F_{ij}^y] \\ &= \sum_{ab}^{vir} \sum_k^{bes} \sum_c^{vir} D_{ab} U_{ck}^y A_{ck,ab} + \sum_{ij}^{bes} \sum_k^{bes} \sum_c^{vir} D_{ij} U_{ck}^y A_{ck,ij} \\ &= \sum_k^{bes} \sum_c^{vir} \sum_Q^{all} D_Q U_{ck}^y A_{ck,Q} \\ &= \sum_k^{bes} \sum_c^{vir} U_{ck}^y G(D)_{ck} \end{aligned} \quad (6.31)$$

wobei zur Vereinfachung

$$G(D)_{ck} = \sum_Q^{all} D_Q A_{ck,Q} \quad (6.32)$$

gesetzt wurde. Der Index Q soll andeuten, dass die Summe über alle Orbitalpaare aus den besetzt-besetzt und virtuell-virtuell Blöcken läuft, aber nicht über besetzt-virtuell Blöcke. Durch Einsetzen Indextransformation lässt sich dieser Term im MSINDO-Fall unschreiben zu

$$\sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [\delta_{ij} F_{ab}^y - \delta_{ab} F_{ij}^y] = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} U_{ai}^y G(D)_{ai} \quad (6.33)$$

6.1.1.3 Die Ableitung der Zweielektronenintegrale

Geht man nun analog für die Zweielektronenintegralableitungen in E_{sCIS}^y vor, so erhält man:

$$\begin{aligned} & \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [2c_1(ia|jb)^y - c_2(ij|ab)^y] \\ = & 2c_1 \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b \sum_p^{all} \left[U_{pi}^y(pa|jb) + U_{pa}^y(ip|jb) + U_{pj}^y(ia|pb) + U_{pb}^y(ia|jp) \right] \\ & - c_2 \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b \sum_p^{all} \left[U_{pi}^y(pj|ab) + U_{pj}^y(ip|ab) + U_{pa}^y(ij|pb) + U_{pb}^y(ij|ap) \right] \\ = & \sum_p^{all} \sum_i^{bes} U_{pi}^y \left[\sum_j^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [2c_1(pa|jb) - c_2(pj|ab)] + t_j^a t_i^b [2c_1(ja|pb) - c_2(jp|ab)] \right] \\ & + \sum_p^{all} \sum_a^{vir} U_{pa}^y \left[\sum_{ij}^{bes} \sum_b^{vir} t_i^a t_j^b [2c_1(ip|jb) - c_2(ij|pb)] + t_i^b t_j^a [2c_1(ib|jp) - c_2(ij|bp)] \right] \\ = & \sum_p^{all} \sum_i^{bes} U_{pi}^y \left[\sum_a^{vir} t_i^a \sum_j^{bes} \sum_b^{bes} t_j^b [2c_1(pa|jb) - c_2(pj|ab)] + \sum_b^{vir} t_i^b \sum_j^{bes} \sum_a^{vir} t_j^a [2c_1(ja|pb) - c_2(jp|ab)] \right] \\ & + \sum_p^{all} \sum_a^{vir} U_{pa}^y \left[\sum_i^{bes} t_i^a \sum_j^{bes} \sum_b^{vir} t_j^b [2c_1(ip|jb) - c_2(ij|pb)] + \sum_j^{bes} t_j^a \sum_i^{bes} \sum_b^{vir} t_i^b [2c_1(ib|jp) - c_2(ij|pb)] \right] \\ = & \sum_p^{all} \sum_i^{bes} U_{pi}^y \sum_a^{vir} t_i^a \bar{G}(T)_{pa} + \sum_p^{all} \sum_i^{bes} U_{pi}^y \sum_b^{vir} t_i^b \bar{G}(T)_{pb} \\ & + \sum_p^{all} \sum_a^{vir} U_{pa}^y \sum_i^{bes} t_i^a \bar{G}(T)_{pi} + \sum_p^{all} \sum_a^{vir} U_{pa}^y \sum_j^{bes} t_j^a \bar{G}(T)_{pj} \\ = & 2 \sum_p^{all} \sum_i^{bes} U_{pi}^y \sum_a^{vir} t_i^a \bar{G}(T)_{pa} + 2 \sum_p^{all} \sum_a^{vir} U_{pa}^y \sum_i^{bes} t_i^a \bar{G}(T)_{pi} \\ = & 2 \sum_a^{vir} \sum_i^{bes} U_{ai}^y \sum_b^{vir} t_i^b \bar{G}(T)_{ab} + 2 \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} U_{ia}^y \sum_j^{bes} t_j^a \bar{G}(T)_{ij} \quad (6.34) \end{aligned}$$

Bei dieser Umformung wurden im ersten Schritt analog zur Fockmatrix die Ableitungen der MOs mit Hilfe der Matrix \mathbf{U}^y (Gl. 6.22) bestimmt. Anschließend werden die Summen auseinander gezogen, die Indizes transformiert und wieder so zusammengefasst, dass in Abhängigkeit von den Einträgen der \mathbf{U}^y -Matrix gesammelt wird. Durch Ausnutzung der Permutationssymmetrie von Zweielektronenintegralen wird der Ausdruck nach dem zweiten Gleichheitszeichen erhalten. Danach werden lediglich die Summen umgeschrie-

ben, um im nächsten Schritt die folgende Vereinfachung zu machen:

$$\overline{G}(T)_{pb} = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a [2c_1(ia|pb) - c_2(ip|ab)] \quad (6.35)$$

Diese führt zum vorletzten Ausdruck. Mit Hilfe einer einfachen Indextransformation kann man die resultierenden Terme abschließend in zwei einfache Terme zusammenfassen, um schließlich die Transformationsmatrizen auf die nicht verschwindenden Blöcke zu reduzieren. An dieser Stelle lohnt es sich, die bisherigen Ergebnisse zusammenzufassen:

$$E_{sCIS}^y = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} U_{ai}^y G(D)_{ai} + 2 \sum_a^{vir} \sum_i^{bes} U_{ai}^y \sum_b t_i^b \overline{G}(T)_{ab} + 2 \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} U_{ia}^y \sum_j^{bes} t_j^a \overline{G}(T)_{ij} \quad (6.36)$$

Setzt man nun für die U^y -Matrix den Ansatz aus Gl. 6.21 ein, so erhält man:

$$E_{sCIS}^y = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} U_{ai}^y \left[G(D)_{ai} + 2 \sum_b^{vir} t_i^b \overline{G}(T)_{ab} - 2 \sum_j^{bes} t_j^a \overline{G}(T)_{ij} \right] \quad (6.37)$$

Ein Vergleich mit dem ab initio-Ansatz¹¹⁴ zeigt, dass es sich bei den verbleibenden Termen um die virtuellbesetzt-Einträge des Lagrangians L^{sCIS} der MSINDO-sCIS Energie handelt:

$$\begin{aligned} L_{ai}^{sCIS} &= \sum_j^{bes} \sum_{bc}^{vir} t_j^b t_j^c [4(ai|bc) - (ab|ic) - (ib|ac)] + 2 \sum_j^{bes} \sum_{bc}^{vir} t_i^b t_j^c [2c_1(jc|ab) - c_2(ja|cb)] \\ &\quad - \sum_{jk}^{bes} \sum_b^{vir} t_j^b t_k^b [4(ai|jk) - (aj|ik) - (ij|ak)] - 2 \sum_{jk}^{bes} \sum_b^{vir} t_j^a t_k^b [2c_1(ij|kb) - c_2(ik|jb)] \end{aligned} \quad (6.38)$$

und damit:

$$E_{sCIS}^y = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} U_{ai}^y L_{ai}^{sCIS} = \text{tr}(\mathbf{UL}) \quad (6.39)$$

In Gleichung 6.37 sind nun alle Terme bis auf die Größe U_{ai}^y bekannt. Diese wird mit Hilfe der CPHF-Gleichungen bestimmt.

6.1.1.4 Die Lösung der CPHF-Gleichungen

Sei $|\psi_i^{(0)}\rangle$ ein Molekülorbital, das eine Eigenfunktion des Fockoperators darstellt, dann gilt:

$$\hat{F}^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle = \varepsilon_i|\psi_i^{(0)}\rangle \Leftrightarrow \left(\hat{F}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}\right)|\psi_i^{(0)}\rangle = 0 \quad (6.40)$$

Differenziert man diese Gleichung nach y , so erhält mit Hilfe der Produktregel:

$$\left(\hat{F}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}\right)|\psi_i^y\rangle + \left(\hat{F}^{[y]} - \varepsilon_i^{[y]}\right)|\psi_i^{(0)}\rangle = 0 \quad (6.41)$$

Das $[y]$ bedeutet, dass sowohl die Ableitungen der Basisfunktionen als auch die Ableitungen der Koeffizienten betrachtet werden müssen. Das ausgelenkte MO $|\psi_i^y\rangle$ kann nun direkt nach Gl. 6.15 transformiert werden.

$$\sum_p^{all} U_{pi}^y \left(\hat{F}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}\right)|\psi_p^{(0)}\rangle + \left(\hat{F}^{[y]} - \varepsilon_i^{[y]}\right)|\psi_i^{(0)}\rangle = 0 \quad (6.42)$$

Durch Multiplikation von links mit $\langle \psi_a^{(0)} |$ kann man unter der Voraussetzung orthonormierter Orbitale die Gleichung umformen zu:

$$U_{ai}^y (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + F_{ai}^{[y]} = 0 \quad (6.43)$$

Nun muss nur noch die vollständige Ableitung des Fockoperators gebildet werden. Diese ergibt sich analog zu Abschnitt 6.1.1.2 und den Ableitungen bezüglich der Basisfunktionen:

$$F_{ai}^{[y]} = F_{ai}^{(y)} + \sum_j^{bes} \sum_b^{vir} A_{ia,jb} U_{jb}^y \quad (6.44)$$

und somit:

$$U_{ai}^y (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + F_{ai}^{(y)} + \sum_j^{bes} \sum_b^{vir} A_{ia,jb} U_{jb}^y = 0 \quad (6.45)$$

Durch Umsortieren wird nun die MO-Form der CPHF-Gleichungen gebildet:

$$U_{ai}^y (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + \sum_j^{bes} \sum_b^{vir} A_{ia,jb} U_{jb}^y = -F_{ai}^{(y)} = -(\vec{b})_{ia}^{(y)} \quad (6.46)$$

Diese lässt sich auch in Matrixschreibweise formulieren, wenn man den virtuell-besetzten Block der \mathbf{U}^y -Matrix als Vektor auffasst:

$$\tilde{\mathbf{A}} \vec{U}^y = -\vec{b}^{(y)} \quad \Leftrightarrow \quad \vec{U}^y = -\tilde{\mathbf{A}}^{-1} \vec{b}^{(y)} \quad (6.47)$$

wobei die Matrix $\tilde{\mathbf{A}}$ gegeben ist durch:

$$\tilde{A}_{ia,jb} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + A_{ia,jb} \quad (6.48)$$

Damit ist nun eine Gleichung bekannt, mit der nun auch der bisher unbekannt Teil der Gl. 6.37 berechnet werden kann.

6.1.2 Z-Vektor-Substitution

Nimmt man die Elementform von Gleichung 6.47:

$$U_{ai}^y = - \sum_j^{bes} \sum_b^{vir} \tilde{A}_{ai,bj}^{-1} b_{bj}^{(y)} \quad (6.49)$$

und setzt diese in die Gleichung 6.37 für die Ableitung der sCIS-Energie ein, so erhält man:

$$E_{sCIS}^y = - \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} \tilde{A}_{ai,bj}^{-1} b_{bj}^{(y)} L_{ai} \quad (6.50)$$

Transformiert man nun im letzten Term die Indizes - es werden ai und bj vertauscht - so kann man mit der Definition des Z -Vektors¹¹¹,

$$\left(\vec{Z} \right)_{ai} = - \sum_j^{bes} \sum_b^{vir} \tilde{A}_{bj,ai}^{-1} L_{bj} \quad (6.51)$$

die Gleichung umformen zu

$$E_{sCIS}^y = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} b_{ai}^{(y)} Z_{ai} \quad (6.52)$$

Der Z -Vektor ist von zentraler Bedeutung, da sich hier eine enorme Vereinfachung ergibt. In einem Molekül mit N Kernen muss anstelle von $3N$ Gleichungen der Form von Gl. 6.47 nun nur noch ein Gleichungssystem der Form

$$\vec{Z} = -\tilde{\mathbf{A}}^{-1} \vec{L} \quad (6.53)$$

gelöst werden. Da die Matrix $\tilde{\mathbf{A}}$ im Falle des sCIS-Verfahrens die Größe $n_{CSF} \times n_{CSF}$ besitzt und es vom rechentechnischen Aufwand nicht gerechtfertigt wäre, diese sehr große und vor allem dünnbesetzte ("sparse") Matrix vollständig zu invertieren, ist es sinnvoll, eine Bestimmungsgleichung für den Z -Vektor anzugeben:

$$\tilde{\mathbf{A}} \vec{Z} = -\vec{L} \quad (6.54)$$

Diese Gleichung ist die Standardform der CPHF-Gleichungen. Damit wird nun die vollständige Ableitung der MSINDO-sCIS-Energie zu:

$$\frac{dE_{sCIS}}{dy} = \frac{dE_{HF}}{dy} + E_{sCIS}^{(y)} + \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} b_{ai}^{(y)} Z_{ai} \quad (6.55)$$

An diesem Punkt lässt sich bereits erkennen, worauf der gesamte Ansatz abzielt. So müssen von hier an nur noch Ableitungen der Basisfunktionen gebildet werden und der Rest wird durch ein unterschiedliches Zusammenfassen der Dichten zusammengefasst. Das bedeutet, dass nach einmaligem Berechnen von Integralableitungen bzgl. der Basis nur noch Matrixoperationen bzgl. allgemeiner Dichten durchgeführt werden müssen, um den Gradienten bilden zu können.

6.1.3 Die Ableitungen bezüglich der Basisfunktionen

Wendet man sich nun den Termen zu, die nur von den Ableitungen der Basisfunktionen abhängen,

$$\begin{aligned} E_{sCIS}^{(y)} &= \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} [2c_1 C_{\mu i} C_{\mu a} C_{\nu j} C_{\nu b} - c_2 C_{\mu i} C_{\nu a} C_{\mu j} C_{\nu b}] \\ &+ \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [\delta_{ij} F_{ab}^{(y)} - \delta_{ab} F_{ij}^{(y)}] \end{aligned} \quad (6.56)$$

so lassen sich diese unter Verwendung der AO-transformierten sCIS-Amplituden umformen zu:

$$E_{sCIS}^{(y)} = \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} [2c_1 T_{\mu\mu} T_{\nu\nu} - c_2 T_{\mu\nu} T_{\mu\nu}] + \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [\delta_{ij} F_{ab}^{(y)} - \delta_{ab} F_{ij}^{(y)}] \quad (6.57)$$

Sämtliche Ableitungen der Zweielektronen-Einzentrenintegrale werden zu null, da diese bei jeder beliebigen Geometrie konstant sind. Um die Ableitung der Fockmatrix zu bestimmen, wird diese zurück in die AO-

Basis transformiert und die Gleichung wie folgt umgestellt:

$$\begin{aligned}
 E_{sCIS}^{(y)} &= \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} [2c_1 T_{\mu\mu} T_{\nu\nu} - c_2 T_{\mu\nu} T_{\mu\nu}] \\
 &+ \sum_{\mu\nu} F_{\mu\nu}^{(y)} \underbrace{\sum_{ab}^{vir} C_{\mu a} D_{ab} C_{\nu b} + \sum_{ij}^{bes} C_{\mu i} D_{ij} C_{\nu j}}_{=\bar{D}_{\mu\nu}} \\
 &= \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} [2c_1 T_{\mu\mu} T_{\nu\nu} - c_2 T_{\mu\nu} T_{\mu\nu}] \\
 &+ \sum_{\mu\nu} \bar{D}_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{(y)} + \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} \left[\bar{D}_{\mu\mu} P_{\nu\nu}^{HF} - \frac{1}{2} \bar{D}_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{HF} \right]
 \end{aligned} \tag{6.58}$$

Dabei wurde die anfangs eingeführte Definition für die MO-Form der **D**-Matrix verwendet (Gl. 6.30). Nun müssen aber auch noch die Ableitungen der Integrale in dem Term $b_{ia}^{(y)}$ betrachtet werden, die aus der Berechnung des Z -Vektors und somit eigentlich aus dem MO-response-Teil stammen:

$$\begin{aligned}
 \sum_a^{vir} \sum_i^{bes} b_{ai}^{(y)} Z_{ai} &= \sum_a^{vir} \sum_i^{bes} F_{ai}^{(y)} Z_{ai} \\
 &= \sum_a^{vir} \sum_i^{bes} \sum_{\mu\nu} C_{\mu a} F_{\mu\nu}^{(y)} C_{\nu i} Z_{ai} \\
 &= \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \sum_a^{vir} \sum_i^{bes} C_{\mu a} Z_{ai} C_{\nu i} h_{\mu\nu}^{(y)} + (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} \left[C_{\mu a} Z_{ai} C_{\nu i} P_{\nu\nu}^{HF} - \frac{1}{2} C_{\mu a} Z_{ai} C_{\nu i} P_{\mu\nu}^{HF} \right] \\
 &= \sum_{\mu\nu} Z_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{(y)} + \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} \left[Z_{\mu\mu} P_{\nu\nu}^{HF} - \frac{1}{2} Z_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{HF} \right]
 \end{aligned} \tag{6.59}$$

mit

$$Z_{\mu\nu} = \sum_a^{vir} \sum_i^{bes} C_{\mu a} Z_{ai} C_{\nu i} \tag{6.60}$$

Es ist deutlich zu erkennen, dass hier ein ähnlicher Term wie in der vorangegangenen Gleichung (Gl. 6.59) bei der Berechnung der Ableitung der Fockmatrix entstanden ist. Der Unterschied liegt darin, dass anstelle von $D_{\mu\nu}$ jetzt $Z_{\mu\nu}$ auftaucht. Wenn die Gradientengleichung in die gewünschte Form überführt werden soll (Gl. 6.6), so muss die AO-transformierte Dichtematrix auch den Anteil des Z -Vektors beinhalten, also:

$$D_{\mu\nu} = \bar{D}_{\mu\nu} + Z_{\mu\nu} = \sum_{ij}^{bes} C_{\mu i} D_{ij} C_{\nu j} + \sum_{ab}^{vir} C_{\mu a} D_{ab} C_{\nu b} + \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} C_{\mu a} Z_{ai} C_{\nu i} \tag{6.61}$$

6.1.4 Die Gradientengleichung

Mit Hilfe aller bisher gemachten Berechnungen kann nun der Gradient aufgestellt werden. Ziel ist es, den Gradienten in eine Gleichung zu überführen, die gemäß Gl. 6.6 definiert ist. Die Vorteile der INDO-Näherung und der Orthogonalisierungskorrekturen aus MSINDO liegen auf der Hand: Verglichen mit dem ab initio-Fall müssen keine Ableitungen der Überlappungsmatrix berechnet werden. Daher fallen sämtliche energiegewichtete Dichtematrizen, die im ab initio Fall berechnet werden müssen, weg. Auch die Berechnung der Lagrangematrix ist bis auf den virtuell-besetzt-Teil (Gl. 6.38) überflüssig.

6.1.4.1 Die Ableitungen der Grundzustandsenergie

Fasst man die bisherigen Ergebnisse zusammen, so erhält man für den Gradienten der sCIS-Energie:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{sCIS}}{dy} &= E_{HF}^{(y)} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{(y)} \\ &+ \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} \left[2c_1 T_{\mu\mu} T_{\nu\nu} - c_2 T_{\mu\nu} T_{\mu\nu} + D_{\mu\mu} P_{\nu\nu}^{HF} - \frac{1}{2} D_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{HF} \right] \end{aligned} \quad (6.62)$$

Hierbei beinhaltet die AO-transformierte \mathbf{D} -Matrix bereits die Anteile des Z -Vektors. Der gesamte MO-response-Teil der Ableitung der Hartree-Fock-Energie wird in der energiegewichteten Dichtematrix erfasst. Da diese aber mit der Ableitung der Überlappungsmatrix verrechnet wird, muss dieser Teil nun nicht mehr berechnet werden. Damit müssen aus den Ableitungen der Hartree-Fock-Energie nur noch die Terme bezüglich der Basisfunktionen betrachtet werden. Die Grundzustandsenergie ist gegeben durch:

$$E_{HF} = 2 \sum_i^{bes} h_{ii} + \sum_{ij}^{bes} 2(ii|jj) - (ij|ij) + V_{NN} \quad (6.63)$$

Betrachtet man nun nur die Ableitungen der Basisfunktionen, so ist es leicht ersichtlich, dass der Einelektronenterm h_{ii} durch Ableitung der Basisfunktionen in die Form

$$\left(2 \sum_i^{bes} h_{ii} \right)^{(y)} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{HF} h_{\mu\nu}^{(y)} \quad (6.64)$$

überführt werden kann. Betrachtet man die gewünschte Form des Gradienten der sCIS-Energie (vgl. Gleichung 6.6), so erkennt man direkt, dass sich die sCIS-Dichtematrix \mathbf{P}^{sCIS} zusammenstellen lässt durch:

$$P_{\mu\nu}^{sCIS} = D_{\mu\nu} + P_{\mu\nu}^{HF} \quad (6.65)$$

Die Ableitung der Kern-Kern-Wechselwirkung ist gegeben durch den Term V_{NN}^y . Betrachtet man schlussendlich die Ableitung der Zweielektronenterme bezüglich der Basisfunktionen, so erhält man:

$$\begin{aligned} \left[E_{HF}^{(y)} \right]_{2el} &= \sum_{ij}^{bes} \left[2(ii|jj)^{(y)} - (ij|ij)^{(y)} \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} \left[P_{\mu\mu}^{HF} P_{\nu\nu}^{HF} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^{HF} P_{\mu\nu}^{HF} \right] \end{aligned}$$

Damit sind nun auch alle Terme, die aus der Ableitung der MSINDO-Grundzustandsenergie stammen, bekannt.

6.1.4.2 Die Zweiteilchen-Dichtematrix

Sammelt man nun alle Terme, die von der Ableitung der Zweielektronenintegrale $(\mu\mu|\nu\nu)^{(y)}$ abhängen, so erhält man:

$$\begin{aligned} \left[\frac{dE_{sCIS}}{dy} \right]_{2el} &= \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} \left[2c_1 T_{\mu\mu} T_{\nu\nu} - c_2 T_{\mu\nu} T_{\mu\nu} \right. \\ &\quad \left. + D_{\mu\mu} P_{\nu\nu}^{HF} - \frac{1}{2} D_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{HF} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu}^{HF} P_{\nu\nu}^{HF} - \frac{1}{4} P_{\mu\nu}^{HF} P_{\mu\nu}^{HF} \right] \end{aligned} \quad (6.66)$$

Damit hat man die Zweielektronenintegralableitungen in die gewünschte Form überführt und man erhält als Zweiteilchendichtematrix:

$$\Gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left[4c_1 T_{\mu\mu} T_{\nu\nu} - 2c_2 T_{\mu\nu} T_{\mu\nu} + 2D_{\mu\mu} P_{\nu\nu}^{HF} - D_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{HF} + P_{\mu\mu}^{HF} P_{\nu\nu}^{HF} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^{HF} P_{\mu\nu}^{HF} \right] \quad (6.67)$$

6.1.4.3 Die AO-transformierte Form der MSINDO-CPHF-Gleichungen und des MSINDO-sCIS-Lagrangian

Bei der Berechnung der Einteilchendichtematrix müssen sowohl der virtuell-besetzt-Teil des Lagrangians als auch die Matrix $\tilde{\mathbf{A}}$ berechnet werden. Da eine Inversion dieser Matrix nicht wünschenswert ist, soll das erzeugte Gleichungssystem $\tilde{\mathbf{A}} \vec{Z} = -\vec{L}$ iterativ gelöst werden (vgl. Abschnitt 6.3.2). Dazu ist es aber nötig, einen Vektor $\sigma = \tilde{\mathbf{A}} \vec{Z}$ zu berechnen. Sowohl der σ -Vektor als auch der Lagrangian werden mit Hilfe der INDO-Näherung berechnet. Dabei müssen zwei unterschiedliche Schalentypen an den Atomen unterschieden werden, wenn die Zweielektronenintegrale berechnet werden. Während in der sp-Basis nur Einzentrenterme vom Typ $(\mu\nu|\mu\nu)$ vorkommen, müssen in der spd-Basis 74 zusätzliche Hybridintegrale des Typs $(\mu\nu|\rho\sigma)$ berechnet werden¹¹⁵. Daher ergibt sich für den MSINDO-sCIS-Lagrangian im virtuell-besetzt-Block unter Verwendung der Permutationssymmetrie der Zweielektronenintegrale in der AO-Basis:

$$\begin{aligned} L_{ai} = & \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu) [4\bar{D}_{\nu\nu} C_{\mu i} C_{\mu a} - (\bar{D}_{\mu\nu} + \bar{D}_{\nu\mu}) C_{\mu a} C_{\nu i}] \\ & + \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu) [4c_1 T_{\mu\mu} (C_{\nu a} B_{\nu i} - B_{\nu a} C_{\nu i}) - 2c_2 T_{\mu\nu} (C_{\mu a} B_{\nu i} - B_{\mu a} C_{\nu i})] \\ & + \sum_A^{Nuc} \sum_{\mu, \nu \in A} (\mu\nu|\mu\nu) [3(\bar{D}_{\mu\nu} + \bar{D}_{\nu\mu}) C_{\mu a} C_{\nu i} - 2\bar{D}_{\nu\nu} C_{\mu a} C_{\nu i}] \\ & + \sum_A^{Nuc} \sum_{\mu, \nu \in A} (\mu\nu|\mu\nu) [(4c_1 T_{\mu\nu} - (4c_1 - 2c_2) T_{\nu\mu}) (C_{\mu a} B_{\nu i} - B_{\mu a} C_{\nu i}) - 2T_{\mu\mu} (C_{\nu a} B_{\nu i} - B_{\nu a} C_{\nu i})] \\ & + \sum_A^{Nuc} \sum_{\rho \neq \mu, \sigma \neq \nu \in A}^{spd} (\mu\nu|\rho\sigma) [4\bar{D}_{\rho\sigma} C_{\mu a} C_{\nu i} - \bar{D}_{\nu\sigma} (C_{\mu a} C_{\rho i} + C_{\rho a} C_{\mu i})] \\ & + \sum_A^{Nuc} \sum_{\rho \neq \mu, \sigma \neq \nu \in A}^{spd} (\mu\nu|\rho\sigma) [4c_1 T_{\mu\nu} (C_{\rho a} B_{\sigma i} - B_{\sigma a} C_{\rho i}) + 2c_2 T_{\mu\rho} (B_{\sigma a} C_{\nu i} - C_{\nu a} B_{\sigma i})] \end{aligned} \quad (6.68)$$

Hierbei wurde eine \mathbf{B} -Matrix eingeführt, die eine einseitig transformierte sCIS-Amplitude darstellt:

$$B_{\mu i} = \sum_a^{vir} t_i^a C_{\mu a} \quad B_{\mu a} = \sum_i^{bes} t_i^a C_{\mu i} \quad (6.69)$$

Weiterhin beinhaltet die AO-transformierte Matrix $\bar{\mathbf{D}}$ - wie in den vorherigen Abschnitten - noch keinen MO-response-Teil, da er im Lagrangian nicht benötigt wird. Bei der Berechnung des Lagrangians muss unbedingt beachtet werden, dass weder die AO-transformierten Amplituden, noch die \mathbf{D} -Matrix zwingend symmetrisch sein müssen. Aus diesem Grund wurden diese auch explizit mit vertauschten Indizes angegeben.

Der σ -Vektor wird unter den selben Voraussetzungen hergeleitet und ergibt sich dann als:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{ai} &= \epsilon_a - \epsilon_i + \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu) [4Z_{\mu\mu}C_{\nu a}C_{\nu i} - (Z_{\mu\nu} + Z_{\nu\mu})C_{\mu a}C_{\nu i}] \\
 &+ \sum_A^{Nuc} \sum_{\mu, \nu \in A} (\mu\nu|\mu\nu) [3((Z_{\mu\nu} + Z_{\nu\mu})C_{\mu i}C_{\nu a} - 2Z_{\mu\mu}C_{\nu i}C_{\nu a})] \\
 &+ \sum_A^{Nuc} \sum_{\rho \neq \mu, \sigma \neq \nu \in A}^{spd} (\mu\nu|\rho\sigma) [4Z_{\mu\nu}C_{\rho i}C_{\sigma a} - (Z_{\mu\rho} + Z_{\rho\mu})C_{\nu i}C_{\sigma a}]
 \end{aligned} \tag{6.70}$$

Auch hier gilt, dass die aus der AO-transformierten Form des \vec{Z} -Vektors entstandene Matrix \mathbf{Z} nicht zwingend symmetrisch sein muss. Ein großer Vorteil in dieser Formulierung liegt darin, dass sämtliche Summen als Matrixmultiplikationen aufgefasst und durch die Verwendung von BLAS-Bibliotheken effizient ausgeführt werden können. Damit ist es nun möglich, den vollständigen MSINDO-sCIS-Gradienten zu berechnen, der sich gemäß

$$\frac{dE_{sCIS}}{dy} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{sCIS} h_{\mu\nu}^{(y)} + \sum_{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} + V_{NN}^y \tag{6.71}$$

ergibt.

6.1.5 Die Ableitung des Korrekturterms

In den bisherigen Betrachtungen wurde der Korrekturterm d_{ia}^{corr} (Gl. 3.22) nicht berücksichtigt. Der Vollständigkeit halber wird dessen Ableitung nun durchgeführt. Die Ableitung bezüglich einer geometrischen Veränderung dy ergibt sich als:

$$\frac{d}{dy} \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} d_{ia}^{corr} t_i^a t_i^a = \frac{d}{dy} \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a t_i^a (|(ii|ia)| + |(aa|ia)|) \tag{6.72}$$

Dieser Term lässt sich wieder in eine Ableitung bezüglich der Antwort der Molekülorbitale bezüglich der Störung und in eine Ableitung bzgl. der Basisfunktionen aufteilen. Unter Vernachlässigung der Ableitung der Überlappungsmatrix, da diese Terme in MSINDO verschwinden, ergibt sich für den MO-response-Teil:

$$(d_{ia}^{corr})^y = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} U_{ai}^y \left[\sum_b^{vir} t_i^b t_i^b (2(ia|ib) + (ii|ab) + (bb|ba)) + \sum_j^{bes} t_j^a t_j^a (2(ai|aj) + (aa|ij) + (jj|ij)) \right] \tag{6.73}$$

Daraus ergeben sich zusätzliche Terme für den virtuell-besetzt-Block des Lagrangians:

$$L_{ai} (d_{ia}^{corr}) = \sum_b^{vir} t_i^b t_i^b (2(ia|ib) + (ii|ab) + (bb|ba)) + \sum_j^{bes} t_j^a t_j^a (2(ai|aj) + (aa|ij) + (jj|ij)) \tag{6.74}$$

Da der Lagrangian in der AO-Basis berechnet wird, müssen die Integrale transformiert werden. Man erhält für den INDO-Fall analog:

$$\begin{aligned}
 L_{ai}(d_{ia}^{\text{corr}}) &= \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu) \left[C_{\mu i} C_{\nu a} \left(2\tilde{B}_{\mu i} C_{\nu i} - 2\tilde{B}_{\nu a} C_{\mu a} + \tilde{B}_{\nu i} C_{\mu i} - \tilde{B}_{\mu a} C_{\nu a} \right) \right] \\
 &+ \sum_A^{Nuc} \sum_{\mu, \nu \in A} (\mu\nu|\mu\nu) \left[2C_{\mu i} C_{\nu a} \left(2\tilde{B}_{\mu i} C_{\nu i} - 2\tilde{B}_{\nu a} C_{\mu a} + \tilde{B}_{\mu i} C_{\nu i} - \tilde{B}_{\nu a} C_{\mu a} \right) \right] \\
 &+ \sum_A^{Nuc} \sum_{\rho \neq \mu, \sigma \neq \nu \in A}^{spd} (\mu\nu|\rho\sigma) \left[C_{\nu a} C_{\rho i} \left(2\tilde{B}_{\sigma i} C_{\mu i} + \tilde{B}_{\sigma a} C_{\mu a} \right) + C_{\nu i} C_{\rho a} \left(2\tilde{B}_{\sigma a} C_{\mu a} + \tilde{B}_{\sigma i} C_{\mu i} \right) \right] \\
 &+ \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu) \left[\sum_b^{vir} (t_i^b)^2 C_{\mu b} C_{\mu b} C_{\nu b} C_{\nu a} - \sum_j^{bes} (t_j^a)^2 C_{\mu j} C_{\mu j} C_{\nu j} C_{\nu i} \right] \\
 &+ 2 \sum_A^{Nuc} \sum_{\mu, \nu \in A} (\mu\nu|\mu\nu) \left[\sum_b^{vir} (t_i^b)^2 C_{\mu b} C_{\mu b} C_{\nu b} C_{\nu a} - \sum_j^{bes} (t_j^a)^2 C_{\mu j} C_{\mu j} C_{\nu j} C_{\nu i} \right] \\
 &+ \sum_A^{Nuc} \sum_{\rho \neq \mu, \sigma \neq \nu \in A}^{spd} (\mu\nu|\rho\sigma) \left[\sum_b^{vir} (t_i^b)^2 C_{\mu b} C_{\nu b} C_{\rho b} C_{\sigma a} - \sum_j^{bes} (t_j^a)^2 C_{\mu j} C_{\nu j} C_{\rho j} C_{\sigma i} \right] \quad (6.75)
 \end{aligned}$$

Dabei wurden in der Matrix $\tilde{\mathbf{B}}$ die einseitig transformierten Quadrate der sCIS-Amplituden verwendet:

$$\tilde{B}_{\mu i} = \sum_b^{vir} (t_i^b)^2 C_{\mu b} \quad \text{und} \quad \tilde{B}_{\mu a} = \sum_j^{bes} (t_j^a)^2 C_{\mu j} \quad (6.76)$$

Man erkennt deutlich, dass es äußerst schwierig ist, insbesondere die letzten drei Summen des zusätzlichen Lagrangian in eine effiziente Matrixform zu überführen. Das führt dazu, dass die Implementierung nicht besonders effizient werden kann. Allerdings ist der Korrekturterm d_{ia}^{corr} nur von Null verschieden, wenn es sich um eine totalsymmetrische Anregung handelt und das unabhängig von der Geometrie. Von daher müssen sich im nicht-totalsymmetrischen Fall die zusätzlichen Terme im Lagrangian und in der Zweiteilchendichtematrix bei der Berechnung des Gradienten gegenseitig aufheben. Die zusätzlichen Terme in der Zweiteilchendichtematrix $\mathbf{\Gamma}$ ergeben sich aus den Ableitungen bezüglich der Basisfunktionen in der INDO-Näherung gemäß:

$$(d_{ia}^{\text{corr}})^{(y)} = \sum_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} \left(\left| \frac{1}{2} \tilde{T}_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{HF} \right| + \left| \tilde{T}_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{HFV} \right| \right) \quad (6.77)$$

wobei analog zur $\tilde{\mathbf{B}}$ -Matrix die $\tilde{\mathbf{T}}$ -Matrix definiert wird:

$$\tilde{T}_{\mu\nu} = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} C_{\mu i} (t_i^a)^2 C_{\nu a} \quad (6.78)$$

Die Matrix \mathbf{P}^{HFV} ist eine zur HF-Dichte analoge Matrix, die über die virtuellen Orbitale summiert:

$$P_{\mu\nu}^{HFV} = \sum_a^{vir} C_{\mu a} C_{\nu a} \quad (6.79)$$

In einem späteren Abschnitt wird gezeigt, dass die Implementierung dieses Terms eine sehr geringe Auswirkung auf die Gleichgewichtsgeometrie eines angeregten Zustandes mit totalsymmetrischer Darstellung

hat. Zwar ist der Unterschied in der Anregungsenergie (sowohl adiabatisch als auch vertikal) enorm, aber die Unterschiede zwischen den optimierten angeregten Zuständen, egal ob mit oder ohne Ableitung des Korrekturterms, sind unter 1% in allen strukturellen Parametern.

6.2 Der MSINDO-UCIS-Gradient für offenschalige Systeme

Auch für offenschalige Moleküle und Systeme mit ungerader Elektronenzahl soll im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zur Berechnung von Geometrien angeregter Zustände entwickelt werden. Daher ist es notwendig, den analytischen Gradienten für die UCIS-Energie zu bestimmen. Dieser ist offenbar in der Literatur nicht explizit angegeben, da er analog zum CIS-Gradienten bestimmt wird. Die UCIS-Energie ist gegeben durch:

$$E_{UCIS} = E_{UHF} + \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b (F_{ab} \delta_{ij} - F_{ij} \delta_{ab}) + \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [(ia|jb) - (ij|ab)] \quad (6.80)$$

Dabei muss man darauf achten, dass noch keine Spinseparation durchgeführt wurde und somit die Indizes i, j besetzte Spinorbitale und die Indizes a, b virtuelle Spinorbitale bezeichnen. Insgesamt verläuft die Berechnung des UCIS-Gradienten analog zum sCIS-Gradienten, aber der entscheidende Unterschied liegt in genau diesem kleinen Detail. Da die CPHF-Gleichungen im unrestricted Fall eine Spinkopplung für die CPHF-Matrix \mathbf{A} aufweisen, während man den Lagrangian vom Spin entkoppeln kann, wird die Spinintegration erst im letzten Moment durchgeführt¹¹⁶. Aus diesem Grund bezeichnen die lateinischen Indizes in diesem Abschnitt Spinorbitale. Analog zur sCIS-Herleitung wird auch im UCIS-Fall die Energieableitung in zwei Teile aufgeteilt, die Ableitung, die die MO-Antwortfunktion verursacht und die Ableitung bzgl. der Basisfunktionen. Die Ableitung der Fockmatrix ergibt sich dann zu¹¹⁷:

$$F_{ij}^y = U_{ji}^y \epsilon_j + U_{ij}^y \epsilon_i + \sum_p^{all} \sum_k^{bes} U_{pk}^y [2(ij|kp) - (ip|kj) - (ik|pj)] \quad (6.81)$$

Eine analoge Formel kann für die Elemente F_{ab}^y erhalten werden. Auch werden wieder keine Spinrestriktionen für die Orbitale eingeführt. Allerdings sollte es klar sein, dass Fockmatrixelemente der Form $F_{i\bar{j}}^y$ verschwinden und daher nicht berücksichtigt werden, da der Überlapp zwischen α - und β -MOs auf Grund der Spinintegration Null ist. Der MO-response-Teil der UCIS-Energie ist dann gegeben durch:

$$\begin{aligned} E_{UCIS}^y &= \sum_i^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_i^b \left[U_{ba}^y \epsilon_b + U_{ab}^y \epsilon_a + \sum_p^{all} \sum_k^{bes} U_{pk}^y A_{ab,pk} \right] \\ &\quad - \sum_{ij}^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a t_j^a \left[U_{ji}^y \epsilon_j + U_{ij}^y \epsilon_i + \sum_p^{all} \sum_k^{bes} U_{pk}^y A_{ij,pk} \right] \\ &\quad + 2 \sum_p^{all} \sum_i^{bes} U_{pi}^y \sum_j^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_j^b [(pa|jb) - (pj|ab)] \\ &\quad + 2 \sum_p^{all} \sum_a^{vir} U_{pa}^y \sum_{ij}^{bes} \sum_b^{vir} t_i^a t_j^b [(ip|jb) - (ij|pb)] \\ &= \sum_i^{bes} \sum_{ab}^{vir} t_i^a t_i^b \sum_c^{vir} \sum_j^{bes} U_{cj}^y A_{ab,cj} + 2 \sum_a^{vir} \sum_i^{bes} U_{ai}^y \sum_j^{bes} \sum_{bc}^{vir} t_i^b t_j^c [(ab|jc) - (aj|bc)] \\ &\quad - \sum_{ij}^{bes} \sum_a^{vir} t_i^a t_j^a \sum_b^{vir} \sum_k^{bes} U_{bk}^y A_{ij,bk} + 2 \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} U_{ia}^y \sum_{jk}^{bes} \sum_b^{vir} t_j^a t_k^b [(ji|kb) - (jk|ib)] \quad (6.82) \end{aligned}$$

wobei die \mathbf{A} -Matrix anders als im sCIS-Fall in der Spinorbitalbasis definiert ist:

$$A_{ab,pk} = 2(ab|kp) - (ap|kb) - (ak|pb) \quad (6.83)$$

Mit denselben Überlegungen wie zuvor kann der MO-response-Teil in die Terme abhängig von den Blöcken der \mathbf{U}^y -Matrix aufgeteilt werden. Führt man an dieser Stelle direkt die in MSINDO gemachten Näherungen bzgl. der Überlappungsmatrix ein, so bleibt vom response-Teil lediglich

$$E_{UCIS}^y = \sum_a \sum_i^{bes} U_{ai}^y L_{ai} \quad (6.84)$$

übrig. Der virtuell-besetzt-Teil des Lagrangian wird in Spinorbitalen definiert:

$$\begin{aligned} L_{ai} = & \sum_{jk}^{bes} D_{jk} [2(jk|ia) - (ja|ik) - (ji|ak)] \\ & + \sum_{bc}^{vir} D_{bc} [2(bc|ia) - (ba|ic) - (ib|ac)] \\ & + 2 \sum_j^{bes} \sum_{bc}^{vir} t_j^b t_j^c [(ab|jc) - (aj|bc)] - 2 \sum_{jk}^{bes} \sum_b^{vir} t_j^a t_k^b [(ji|kb) - (jk|ib)] \end{aligned} \quad (6.85)$$

wobei zum sCIS analoge Definitionen für die Dichte \mathbf{D} (Gl. 6.30) verwendet werden, allerdings in der Basis der Spinorbitale. Der Lagrangian kann bei der Berechnung direkt vom Spin entkoppelt werden. Es ergibt sich also ein α - und ein β -Lagrangian. In der INDO-Näherung ergibt sich der benötigte UCIS-Lagrangian als:

$$\begin{aligned} L_{ai}^\alpha = & \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu) [2D_{\mu\mu}^{\alpha+\beta} C_{\nu i}^\alpha C_{\nu a}^\alpha - (D_{\mu\nu}^\alpha + D_{\nu\mu}^\alpha) C_{\mu a}^\alpha C_{\nu i}^\alpha] \\ & + \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu) [2T_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} (B_{\mu i}^\alpha C_{\mu a}^\alpha - B_{\mu a}^\alpha C_{\mu i}^\alpha) - 2T_{\mu\nu}^\alpha (B_{\nu i}^\alpha C_{\mu a}^\alpha - B_{\mu a}^\alpha C_{\nu i}^\alpha)] \\ & + \sum_A^{Nuc} \sum_{\mu \in A} (\mu\nu|\mu\nu) [(D_{\mu\nu}^{\alpha+\beta} + D_{\nu\mu}^{\alpha+\beta} + D_{\mu\nu}^\beta + D_{\nu\mu}^\beta) C_{\mu a}^\alpha C_{\nu i}^\alpha - 2D_{\nu\nu}^\alpha C_{\mu a}^\alpha C_{\mu i}^\alpha] \\ & + \sum_A^{Nuc} \sum_{\mu \in A} (\mu\nu|\mu\nu) [(T_{\mu\nu}^\alpha + T_{\mu\nu}^\beta + T_{\nu\mu}^\beta) (B_{\nu i}^\alpha C_{\mu a}^\alpha - B_{\mu a}^\alpha C_{\nu i}^\alpha) - T_{\mu\mu}^\alpha (B_{\nu i}^\alpha C_{\nu a}^\alpha - C_{\nu i}^\alpha B_{\nu a}^\alpha)] \\ & + \sum_A^{Nuc} \sum_{\rho \neq \mu, \sigma \neq \nu \in A}^{spd} (\mu\nu|\rho\sigma) [2D_{\rho\sigma}^{\alpha+\beta} C_{\mu a}^\alpha C_{\nu i}^\alpha - (D_{\nu\sigma}^\alpha + D_{\sigma\nu}^\alpha) C_{\mu a}^\alpha C_{\rho i}^\alpha] \\ & + \sum_A^{Nuc} \sum_{\rho \neq \mu, \sigma \neq \nu \in A}^{spd} (\mu\nu|\rho\sigma) [2T_{\mu\nu}^{\alpha+\beta} (C_{\rho a}^\alpha B_{\sigma i}^\alpha - C_{\rho i}^\alpha B_{\sigma a}^\alpha) + 2T_{\mu\rho}^\alpha (C_{\sigma i}^\alpha B_{\nu a}^\alpha - C_{\nu a}^\alpha B_{\sigma i}^\alpha)] \end{aligned} \quad (6.86)$$

Durch Vertauschung von α und β erhält man den korrespondierenden β -Lagrangian. Die MO-Form der CPHF-Gleichungen wird nun in der Spinorbitalbasis angegeben¹¹⁶:

$$\sum_j^{bes} \sum_b^{vir} \tilde{A}_{ai,bj} U_{bj} = -b_{ai}^{(y)} \quad (6.87)$$

wo nun gilt:

$$A_{ai,bj} = 2(ai|bj) - (aj|bi) - (ab|ij) \quad (6.88)$$

$$\tilde{A}_{ai,bj} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + A_{ai,bj} \quad (6.89)$$

$$b_{ai}^{(y)} = F_{ai}^{(y)} \quad (6.90)$$

Und auch hier wird die Z -Vektor-Substitution durchgeführt:

$$\sum_i^{bes} \sum_a^{vir} U_{ai} L_{ai} = - \sum_{ij}^{bes} \sum_{ab}^{vir} \tilde{A}_{ai,bj}^{-1} b_{bj}^{(y)} L_{ai} = - \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} b_{ai}^{(y)} \sum_j^{bes} \sum_b^{vir} \tilde{A}_{bj,ai}^{-1} L_{bj} = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} b_{ai}^{(y)} Z_{ai} \quad (6.91)$$

Damit wird hier eine Bestimmungsgleichung für den Z -Vektor in der Spinorbitalbasis entwickelt:

$$\sum_b^{vir} \sum_j^{bes} \tilde{A}_{ai,bj} Z_{bj} = -L_{ai} \quad (6.92)$$

Auch hier ist es erstrebenswert, das lineare Gleichungssystem iterativ zu lösen. Daher wird wie im sCIS-Fall ein σ -Vektor bestimmt (s. Gl. 6.70), der sich in einen α - und in einen β -Spinteil aufteilt:

$$\begin{aligned} \sigma_{ia}^\alpha &= \epsilon_a - \epsilon_i + \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu) [2Z_{\mu\mu}^{\alpha+\beta} C_{\nu i}^\alpha C_{\nu a}^\alpha - (Z_{\mu\nu}^\alpha + Z_{\nu\mu}^\alpha) C_{\mu i}^\alpha C_{\nu a}^\alpha] \\ &+ \sum_A^{Nuc} \sum_{\mu \in A} (\mu\nu|\mu\nu) [2(Z_{\mu\nu}^{\alpha+\beta} + Z_{\nu\mu}^{\alpha+\beta}) C_{\mu i}^\alpha C_{\nu a}^\alpha - 2Z_{\mu\mu}^\alpha C_{\nu i}^\alpha C_{\nu a}^\alpha] \\ &+ \sum_A^{Nuc} \sum_{\mu, \nu, \rho, \sigma \in A}^{spd} (\mu\nu|\rho\sigma) [2Z_{\mu\nu}^{\alpha+\beta} C_{\rho i}^\alpha C_{\sigma a}^\alpha - (Z_{\mu\rho}^\alpha + Z_{\rho\mu}^\alpha) C_{\nu i}^\alpha C_{\sigma a}^\alpha] \end{aligned} \quad (6.93)$$

Der σ^β -Vektor kann durch ein Vertauschen der Spinindizes α und β erhalten werden. Hier muss man aufpassen, dass die CPHF-Gleichungen nicht Spin-entkoppelt werden können, da bei der Berechnung von σ^α die β -Anteile des Z -Vektors benötigt werden (und umgekehrt). Daher muss der Z -Vektor für beide Spinfälle gleichzeitig berechnet werden. Das führt zu einer Verdoppelung der Dimension des zu lösenden Gleichungssystems. Erst nachdem diese Bestimmungsgleichung in der Spinorbitalbasis gelöst wurde, kann der Spin ausintegriert werden und der MO-response-Teil in die AO-Basis transformiert werden. Die nicht verschwindenden Terme des MO-responses ergeben sich durch:

$$E_{UCIS}^y = \sum_a^{vir} \sum_i^{bes} F_{ai}^{(y)} Z_{ai} = \sum_{\mu\nu} Z_{\mu\nu}^{\alpha+\beta} h_{\mu\nu}^{(y)} + \sum_{A,B}^{Nuc} \sum_{\mu \in A, \nu \in B} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} (Z_{\mu\mu}^{\alpha+\beta} P_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} - Z_{\mu\nu}^\alpha P_{\mu\nu}^\alpha - Z_{\mu\nu}^\beta P_{\mu\nu}^\beta) \quad (6.94)$$

Mit den Definitionen:

$$Z_{\mu\nu}^\alpha = \sum_i^{bes} \sum_a^{vir} C_{\mu a}^\alpha Z_{ai} C_{\nu i}^\alpha; \quad Z_{\mu\nu}^\beta = \sum_{\bar{i}}^{bes} \sum_{\bar{a}}^{vir} C_{\mu \bar{a}}^\beta Z_{\bar{a} \bar{i}} C_{\nu \bar{i}}^\beta; \quad Z_{\mu\nu}^{\alpha+\beta} = Z_{\mu\nu}^\alpha + Z_{\mu\nu}^\beta \quad (6.95)$$

Bei der Berechnung der Ableitungen bzgl. der Basisfunktionen kann direkt der Spin integriert werden und dann in die AO-Basis transformiert werden. Es folgt:

$$E_{UCIS}^{(y)} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\alpha+\beta} h_{\mu\nu}^{(y)} + \sum_{A,B} \sum_{\mu \in A, \nu \in B}^{Nuc} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} (D_{\mu\mu}^{\alpha+\beta} P_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} - D_{\mu\nu}^{\alpha} P_{\mu\nu}^{\alpha} - D_{\mu\nu}^{\beta} P_{\mu\nu}^{\beta} + T_{\mu\mu}^{\alpha+\beta} T_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} - T_{\mu\nu}^{\alpha} T_{\mu\nu}^{\alpha} - T_{\mu\nu}^{\beta} T_{\mu\nu}^{\beta}) \quad (6.96)$$

Wobei die Dichtematrix \mathbf{D} in der AO-Basis gegeben ist durch:

$$D_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{ij}^{bes} C_{\mu i}^{\alpha} D_{j i} C_{\nu j}^{\alpha} + \sum_{ab}^{vir} C_{\mu a}^{\alpha} D_{ab} C_{\nu b}^{\alpha}; \quad D_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_{\bar{i}\bar{j}}^{bes} C_{\mu \bar{i}}^{\beta} D_{\bar{j} \bar{i}} C_{\nu \bar{j}}^{\beta} + \sum_{\bar{a}\bar{b}}^{vir} C_{\mu \bar{a}}^{\beta} D_{\bar{a}\bar{b}} C_{\nu \bar{b}}^{\beta} \quad (6.97)$$

und $\mathbf{D}^{\alpha+\beta} = \mathbf{D}^{\alpha} + \mathbf{D}^{\beta}$. Wenn man nun diese Dichte analog zum sCIS-Fall modifiziert, so dass sie auch die Anteile des Z -Vektors in der AO-Basis beinhaltet, und die Ableitung der UHF-Energie

$$\frac{dE_{UHF}}{dy} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha+\beta} h_{\mu\nu}^{(y)} + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \sum_{\mu \in A, \nu \in B}^{Nuc} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} (P_{\mu\mu}^{\alpha+\beta} P_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} - P_{\mu\nu}^{\alpha} P_{\mu\nu}^{\alpha} - P_{\mu\nu}^{\beta} P_{\mu\nu}^{\beta}) \quad (6.98)$$

hinzufügt, kann der UCIS-Gradient in dieselbe Form gebracht werden wie zuvor der sCIS-Gradient (Gl 6.71). Allerdings liegen nun andere Definitionen für die Einteilchen- (\mathbf{P}^{UCIS}) und die Zweiteilchendichtematrix ($\mathbf{\Gamma}^{UCIS}$) vor. Mit den Näherungen, die in MSINDO gemacht werden, ergibt sich:

$$P_{\mu\nu}^{UCIS} = (P_{\mu\nu}^{HF})^{\alpha+\beta} + D_{\mu\nu}^{\alpha+\beta} \quad (6.99)$$

und

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mu\nu}^{UCIS} &= T_{\mu\mu}^{\alpha+\beta} T_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} - T_{\mu\nu}^{\alpha} T_{\mu\nu}^{\alpha} - T_{\mu\nu}^{\beta} T_{\mu\nu}^{\beta} + D_{\mu\mu}^{\alpha+\beta} P_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} \\ &\quad - D_{\mu\nu}^{\alpha} P_{\mu\nu}^{\alpha} - D_{\mu\nu}^{\beta} P_{\mu\nu}^{\beta} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu}^{\alpha+\beta} P_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^{\alpha} P_{\mu\nu}^{\alpha} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^{\beta} P_{\mu\nu}^{\beta} \end{aligned} \quad (6.100)$$

An diesem Punkt sind nun alle Terme, die für die Berechnung der Gradienten benötigt werden, bekannt und der Gradient kann dann berechnet werden gemäß:

$$\frac{dE_{UCIS}}{dy} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{UCIS} h_{\mu\nu}^{(y)} + \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \Gamma_{\mu\nu}^{UCIS} (\mu\mu|\nu\nu)^{(y)} + \frac{V_{NN}}{dy} \quad (6.101)$$

6.3 Implementierung der analytischen Gradienten in das MSINDO-Programmpaket

In den folgenden Abschnitten wird die Implementierung der analytischen Gradienten beschrieben und die Strategien, die für die Recheneffizienz angewendet wurden, diskutiert. Ein Fließschema über die Implementierung ist in Abb. 6.1 gezeigt. Insgesamt wurden rund 2000 Zeilen Quellcode geschrieben, die das Programmpaket MSINDO um die Berechnung von Gleichgewichtsgeometrien angeregter Zustände erweitert haben. Technisch wurde darauf geachtet, dass möglichst wenige zusätzliche globale Variablen verwendet wurden, und sämtliche Speicherfelder dynamisch allokiert werden. Die Gleichungen wurden so weit möglich auf Matrixform gebracht, um die BLAS-Bibliotheken nutzen zu können.

Ausgehend von der Berechnung der sCIS- und UCIS-Amplituden (μ und dem daraus resultierenden Energieeigenwert (`cis_main.f`), wird mit Hilfe der Routine `cisgradients_main.f` die Berechnung des Gra-

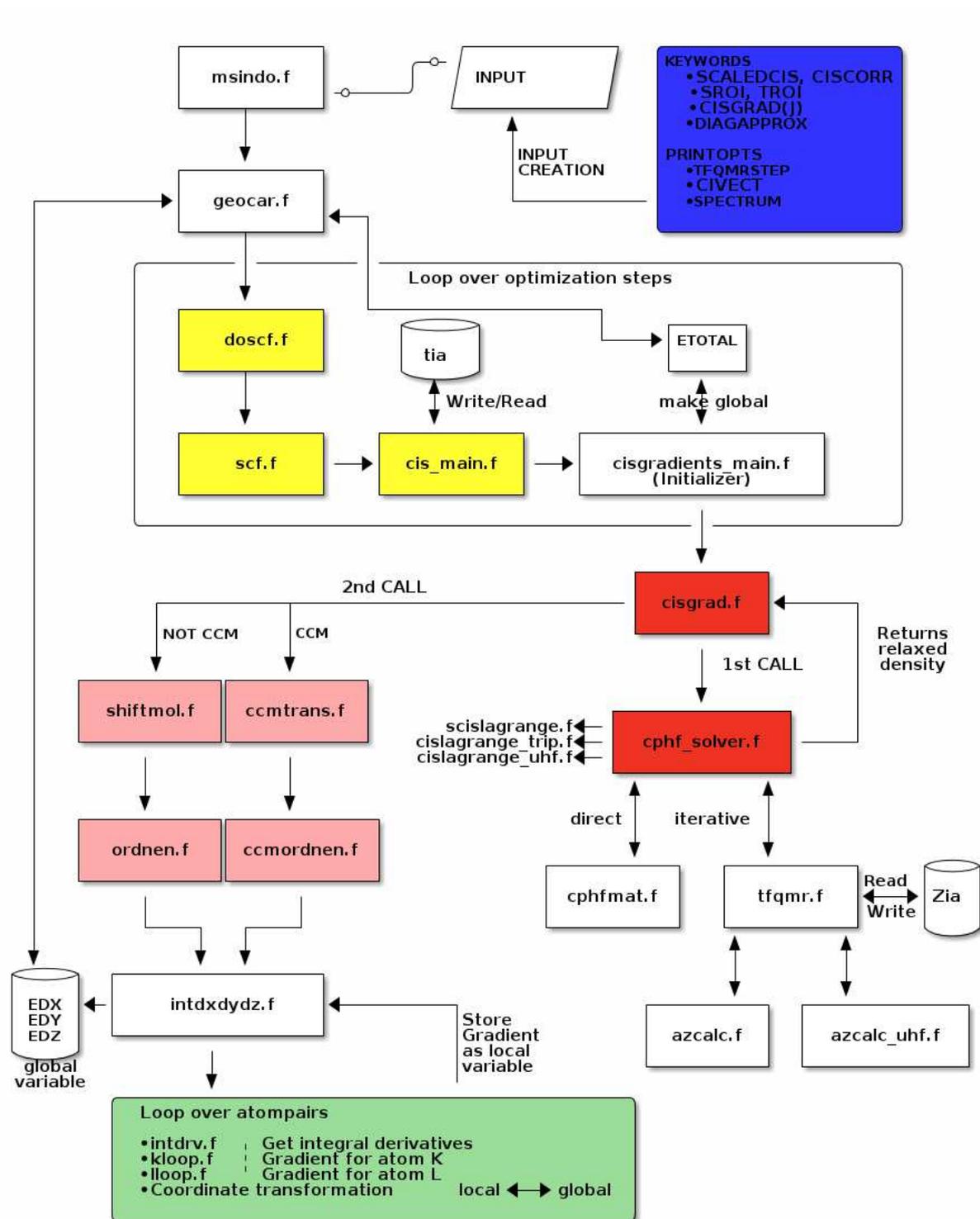


Abbildung 6.1: Fließschema für die Implementierung der Gradienten angeregter Zustände. Gelbe Routinen werden auch bei Einzelpunktrechnungen verwendet, rote Routinen berechnen die benötigten Dichten, rosafarbene Routinen transformieren Koordinaten der Atome.

dienten initialisiert. Dort wird der zu optimierende Zustand ausgewählt und der Beginn der Optimierung in den Standardoutput geschrieben. Auch werden hier die Zeitstatistiken erfasst und ausgewertet. Von hier wird dann die Routine `cisgrad.f` aufgerufen, die zunächst die sCIS- bzw. UCIS-Dichte ohne den MO-response-Anteil berechnet und die Amplituden sowohl teilweise (\mathbf{B}) als auch vollständig (\mathbf{T}) in die AO-Basis transformiert. Diese Felder werden dann an die Routine `cphf_solver.f` übergeben, die diese Felder benötigt um zunächst den entsprechenden Lagrangian (je nach Problemstellung eine der Routinen `scislagrange.f`, `cislagrange_trip.f` oder `cislagrange_uhf.f`) zu berechnen. Danach wird dort entweder die Matrix $\tilde{\mathbf{A}}$ aufgestellt, um diese zu invertieren und dann mit dem Lagrangian zu verrechnen, oder der iterative Löser des linearen Gleichungssystems `tfqmr.f` wird gestartet (vgl. Abschnitt 6.3.2), der zur Berechnung der Matrix-Vektor-Multiplikation die Routine `azcalc.f` bzw. `azcalc_uhf.f` aufruft. Sind die CPHF-Gleichungen an diesem Punkt gelöst, wird abschließend der Z-Vektor direkt in der Dichtematrix gespeichert und damit dann vollständig an die Routine `cisgrad.f` zurückgegeben. Hier wird nun wiederum die Zweiteilchendichtematrix und die vollständig relaxierte Dichtematrix des angeregten Zustandes berechnet. Danach werden entsprechende Koordinatentransformationen durchgeführt, um das Molekül bzw. die CCM-Zelle in das Standardkoordinatensystem zu transformieren (`molshift.f` bzw. `ccmtrans.f`). Danach werden die Atompaaire entsprechend ihres Abstands sortiert, um bei der späteren Berechnung der Integrale die Symmetrie des Systems besser ausnutzen zu können (`ordnen.f` bzw. `ccmordnen.f`). An diesem Punkt wird dann die Routine `intdxdydz.f` aufgerufen, die in einer Schleife über Atompaaire die Ableitungen der Integrale (`intdrv.f`) berechnet und dann den Gradienten an den beiden Atomen (`kloop.f` und `lloop.f`) berechnet. Da die Ableitungen der Atome im lokalen Koordinatensystem berechnet werden, müssen abschließend noch die Gradienten in das globale kartesische Koordinatensystem transformiert werden. Schlussendlich wird der kartesische Gradient in die globale Variablen `EDX(:)`, `EDY(:)` und `EDZ(:)` gespeichert, auf die die Optimierungsroutine `geocar.f`, welche direkt aus dem Hauptprogramm `msindo.f` aufgerufen wird, zugreift. Wenn der Gradient in dieser Variable gespeichert ist, werden nach und nach alle Routinen nach Messung der Rechenzeiten geschlossen und die Initialisierungsroutine `cisgradients_main.f` gibt die Zeitstatistiken aus.

6.3.1 Berechnung der Dichtematrizen

Die Dichtematrizen, die bei der Berechnung des analytischen Gradienten benötigt werden, müssen in zwei Schritten berechnet werden. Im ersten Schritt wird der nicht relaxierte Teil der Dichte berechnet, danach kann im zweiten Schritt die Antwortfunktion der Orbitalkoeffizienten berechnet werden. Zunächst wird die nicht relaxierte Dichte gemäß Gl. 6.30 berechnet. Da alle Integrale, die bei der Berechnung des Lagrangian benötigt werden, in der AO-Basis berechnet und gespeichert sind, muss diese Matrix entsprechend in die AO-Basis transformiert werden. Für eine effiziente Implementierung muss diese Berechnung auf Matrixform gebracht werden. Zunächst wird in der Routine `cisgrad.f` der Vektor, der die Amplituden der Anregungen speichert, in einer Matrix \mathbf{V} gespeichert. Dies erfolgt analog zu Algorithmus 5.2. Danach werden die Dichten zunächst in der MO-Basis berechnet und jeweils im besetzt-besetzt- und virtuell-virtuell-Block gespeichert:

$$\mathbf{D}^{[bes]} = -\mathbf{V} \times \mathbf{V}^T \quad (6.102)$$

$$\mathbf{D}^{[vir]} = \mathbf{V}^T \times \mathbf{V} \quad (6.103)$$

Die resultierende Matrix kann direkt in die AO-Basis transformiert werden:

$$\mathbf{D}^{AO} = \mathbf{C} \times \mathbf{D} \times \mathbf{C}^T \quad (6.104)$$

Für die Berechnung des Lagrangian und des σ -Vektors der CPHF-Gleichungen werden sowohl die vollständig als auch teilweise transformierten CIS-Amplituden benötigt. In Matrixform wird dies berechnet gemäß:

$$\mathbf{T} = \mathbf{C}^{[bes]} \times \mathbf{V} \times \left(\mathbf{C}^{[vir]} \right)^T \quad (6.105)$$

$$\mathbf{B}^{[bes]} = \mathbf{C}^{[bes]} \times \mathbf{V} \quad (6.106)$$

$$\mathbf{B}^{[vir]} = \mathbf{C}^{[vir]} \times \mathbf{V}^T \quad (6.107)$$

Hier werden die Einträge der \mathbf{B} -Matrix in einem Feld gespeichert. Je nachdem welcher Teil benötigt wird, wird entsprechend die obere (besetzt) oder die untere (virtuell) Blockdiagonale des Feldes beschrieben. Soll der UCIS-Gradient berechnet werden, müssen natürlich alle Operationen zweimal - einmal für den α - und einmal für den β -Spinfall - berechnet werden. Da in der Zweiteilchendichtematrix \mathbf{T} auch die Dichtematrix des Grundzustandes (\mathbf{P}^{HF}) benötigt wird, wird diese ebenfalls an diesem Punkt berechnet. Danach wird die Routine `cphf_solver.f` aufgerufen, die den Anteil der linearen Antwortfunktion der Orbitale in der Dichtematrix berechnet. Dort werden die CPHF-Gleichungen in ihrer MO-Form gelöst. Gemäß Gleichung 6.54 muss ein lineares Gleichungssystem der Dimension n_{CSF} gelöst werden. Da sich diese Zahl aus der Multiplikation von besetzten und unbesetzten Orbitalen ergibt, ist das hier erzeugte Problem offensichtlich. Die Größe des Problems nimmt exponentiell mit der Systemgröße zu und nur für sehr kleine Systeme ist es sinnvoll, eine vollständige Inversion der Matrix $\tilde{\mathbf{A}}$ durchzuführen. Verschiedene Testrechnungen haben gezeigt, dass es sich schon ab 10 CSFs lohnt, das Gleichungssystem iterativ zu lösen, da die Rechenzeit für das vollständige Erzeugen der $\tilde{\mathbf{A}}$ -Matrix und ihre Inversion ab dieser Größe höher ist als mit einem iterativen Löser. In beiden Fällen muss zunächst der Lagrangian \vec{L} berechnet werden. Dazu wurden insgesamt drei unterschiedliche Routinen geschrieben. Die Routine `scislagrange.f` berechnet den Lagrangian für den Singulettfall sowohl im sCIS- als auch alternativ im CIS-Fall, wo die Skalierungsfaktoren (c_1 und c_2) auf eins gesetzt werden. Analog wird für die Routine `cislagrange_trip.f`, die für die Optimierung eines Triplettzustandes geschrieben wurde, vorgegangen. Auch hier existiert die Option, dass der Skalierungsfaktor c_T auf eins gesetzt werden kann, so dass eine CIS-Rechnung durchgeführt werden kann. Ist das betrachtete System offenschalig, wird die Routine `cislagrange_uhf.f` aufgerufen, die den Lagrangian für den UCIS-Fall berechnet.

6.3.1.1 Berechnung des Lagrangian: Singulettzustände im RHF-sCIS

Der Lagrangian eines Singulettzustands wird gemäß Gl. 6.68 berechnet. Dazu muss die gesamte Gleichung zunächst in eine Matrixform überführt werden, um einen entsprechenden Geschwindigkeitsgewinn zu erzielen. Dazu wird der Lagrangian zunächst als Matrix der Größe $n_{bes} \times n_{vir}$ aufgefasst, die erst nach der vollständigen Berechnung in einen Vektor umsortiert wird. Beginnend mit den Termen der sp -Basis lässt sich der Lagrangian aufteilen gemäß:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^{sp} = & 4 \cdot (\mathbf{C}'^{[vir]})^T \times \mathbf{C}^{[bes]} - (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{D}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{[bes]} + 3 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \widetilde{\mathbf{D}}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{[bes]} - 2 \cdot (\widetilde{\mathbf{C}}'^{[vir]})^T \times \mathbf{C}^{[bes]} \\ & + 4c_1 (\mathbf{C}_{\mathbf{T}}^{[vir]})^T \times \mathbf{B}^{[bes]} - 4c_1 (\mathbf{B}_{\mathbf{T}}^{[vir]})^T \times \mathbf{C}^{[bes]} \\ & - 2c_2 (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{T}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{B}^{[bes]} + 2c_2 (\mathbf{B}^{[vir]})^T \times \mathbf{T}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{[bes]} \\ & + 4c_1 (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{T}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{B}^{[bes]} - 4c_1 (\mathbf{B}^{[vir]})^T \times \mathbf{T}_{\mathbf{G}}' \times \mathbf{C}^{[bes]} \\ & - 2c_2 (\mathbf{C}'^{[vir]})^T \times \mathbf{B}^{[bes]} + 2c_2 (\mathbf{B}'^{[vir]})^T \times \mathbf{C}^{[bes]} \end{aligned} \quad (6.108)$$

Dabei sollen die hochgestellten in eckigen Klammern angegebenen Abkürzungen andeuten, ob es sich um den besetzten Block oder den virtuellen Block der Matrix handelt. Um die Matrix \mathbf{L} effizient zu berechnen,

Algorithmus 6.1: Berechnung der Hilfsmatrizen mittels Vektormultiplikationen.

```

DO NU = 1, NSTO
    DIAGD(NU) = DMAT(NU, NU)
    DIAGT(NU) = TMAT(NU, NU)
END DO
CALL DSYMV('U', NSTO, 1.0, GMUNU, NSTO, DIAGD, 1, 0.0, HLV, 1)
CALL DSYMV('U', NSTO, 1.0, GMUNU, NSTO, DIAGT, 1, 0.0, HLV2, 1)
!
DO MU = 1, NSTO
    CALL DAXPY(VIR, HLV2(MU), CA(MU, (OCC+1):NSTO), 1, HLP(MU, 1:VIR), 1)
END DO
CALL DGEMM('T', 'N', VIR, OCC, NSTO, 4.0*SCA1, HLP, NSTO, BMAT(:, 1:OCC),
    &
    NSTO, 1.0, LAI, VIR)
!
DO MU = 1, NSTO
    CALL DAXPY(VIR, HLV2(MU), BMAT(MU, (OCC+1):NSTO), 1,
    &
    HLP(MU, 1:VIR), 1)
END DO
CALL DGEMM('T', 'N', VIR, OCC, NSTO, -4.0*SCA1, HLP, NSTO, CA(:, 1:OCC),
    &
    NSTO, 1.0, LAI, VIR)

```

bedarf es vorweg einiger Hilfsmatrizen, die wie folgt definiert sind:

$$C_{\mu a}^{\prime[\text{vir}]} = C_{\mu a} \sum_{\nu} D_{\nu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.109)$$

$$\widetilde{C}_{\mu a}^{\prime[\text{vir}]} = C_{\mu a} \sum_{\nu} D_{\nu\nu}(\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.110)$$

$$D_{G\mu\nu} = (D_{\mu\nu} + D_{\nu\mu})(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.111)$$

$$\widetilde{D}_{G\mu\nu} = (D_{\mu\nu} + D_{\nu\mu})(\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.112)$$

$$(C_T)_{\mu a}^{\prime[\text{vir}]} = C_{\mu a} \sum_{\nu} T_{\nu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.113)$$

$$(C_T^t)_{\mu a}^{\prime[\text{vir}]} = C_{\mu a} \sum_{\nu} T_{\nu\nu}(\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.114)$$

$$(T_G)_{\mu\nu} = T_{\mu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.115)$$

$$(T_G^t)_{\mu\nu} = (4T_{\mu\nu} + 2T_{\nu\mu})(\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.116)$$

$$(B_T)_{\mu a}^{\prime[\text{vir}]} = B_{\mu a} \sum_{\nu} T_{\nu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.117)$$

$$(B_T^t)_{\mu a}^{\prime[\text{vir}]} = B_{\mu a} \sum_{\nu} T_{\nu\nu}(\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.118)$$

Das Aufstellen der Hilfsmatrizen \mathbf{C}' und $\widetilde{\mathbf{C}'}$ sowie \mathbf{C}'_T und \mathbf{C}_T ist etwas komplizierter. Hier wird zunächst die Matrix-Vektor-Multiplikation von den Diagonalelementen von \mathbf{D} mit der Integralmatrix $\mathbf{G}_{\mu\nu} = (\mu\mu|\nu\nu)$ durchgeführt. Anschließend wird jede Spalte des Feldes \mathbf{CA} , welches die Koeffizientenmatrix speichert, mit dem entsprechenden Eintrag des zuvor berechneten Vektors multipliziert. Danach kann dann die Matrixmultiplikation durchgeführt werden (siehe Algorithmus 6.1). Die Matrizen \mathbf{D}_G und \mathbf{T}_G müssen elementweise berechnet werden. Dazu wurde allerdings die Schleifenstruktur auf schnelle Speicherzugriffszeiten optimiert, damit keine Rechenzeit durch das Auffinden von Speicheradressen verschwendet wird (siehe Algorithmus 6.2). Sind sämtliche Hilfsmatrizen erzeugt, so werden insgesamt 33 DGEMM-Aufrufe durchgeführt, bis alle Terme berechnet sind. Die zusätzlichen Terme des Lagrangian, die durch zusätzliche d -Orbitale

Algorithmus 6.2: Elementweise Berechnung der Matrizen \mathbf{D}_G und \mathbf{T}_G

```

DO MU = 1, NSTO
  DO NU = 1, NSTO
    DG (NU, MU) = (DMAT (NU, MU) + DMAT (MU, NU)) * GMUNU (NU, MU)
    TG (NU, MU) = TMAT (NU, MU) * GMUNU (NU, MU)
  END DO
END DO

```

erzeugt werden, ergeben sich gemäß:

$$\begin{aligned}
L_{ai}^{(spd)} = & \sum_{\mu\nu\lambda\sigma \in A} (\mu\nu|\lambda\sigma) [4C_{\mu a}D_{\lambda\sigma}C_{\nu i} - C_{\rho a}D_{\nu\sigma}C_{\mu i} - C_{\mu a}D_{\nu\sigma}C_{\rho i}] \\
& + 2 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma \in A} (\mu\nu|\lambda\sigma) [2c_1T_{\mu\nu}(C_{\rho a}B_{\sigma i} - B_{\rho a}C_{\sigma i}) - c_2T_{\mu\rho}(C_{\nu a}B_{\sigma i} - C_{\sigma i}B_{\nu a})] \quad (6.119)
\end{aligned}$$

Berechnet man nun Hilfsmatrizen, die die achtfache Permutationssymmetrie der AO-Integrale beinhalten:

$$\bar{D}_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.120)$$

$$\bar{D}'_{\nu\sigma} = \sum_{\mu\lambda} D_{\mu\lambda}(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.121)$$

$$\bar{T}_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} T_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.122)$$

$$\bar{T}'_{\nu\sigma} = \sum_{\mu\lambda} T_{\mu\lambda}(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.123)$$

so kann dieser Teil berechnet werden gemäß:

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}^{(spd)} = & 4 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \bar{\mathbf{D}} \times \mathbf{C}^{[bes]} - 2 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \bar{\mathbf{D}}' \times \mathbf{C}^{[bes]} \\
& + 4c_1 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \bar{\mathbf{T}} \times \mathbf{B}^{[bes]} - 4c_1 \cdot (\mathbf{B}^{[vir]})^T \times \bar{\mathbf{T}} \times \mathbf{C}^{[bes]} \\
& - 2c_2 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \bar{\mathbf{T}}' \times \mathbf{B}^{[bes]} + 2c_2 \cdot (\mathbf{B}^{[vir]})^T \times \bar{\mathbf{T}}' \times \mathbf{C}^{[bes]} \quad (6.124)
\end{aligned}$$

Der Aufbau der Hilfsmatrizen erfolgt in einer Schleife über die Atome. Befinden sich an Atom K d -Orbitale, werden die 74 spd -Hybridintegrale berechnet und in einem Vektor gespeichert. Hier nutzt man aus, dass die Hybridintegrale für gleiche Elemente denselben Wert haben. Aus diesem Grund erfolgt der Aufruf für die Berechnung der Integrale nur dann, wenn sich das Atom $K+1$ von dem Atom K unterscheidet. Anschließend werden abhängig von der Permutationssymmetrie sämtliche Terme in der Hilfsmatrix gespeichert. Dabei werden sämtliche Permutationen

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = (\nu\mu|\rho\sigma) = (\mu\nu|\sigma\rho) = (\nu\mu|\sigma\rho) = (\rho\sigma|\mu\nu) = (\sigma\rho|\mu\nu) = (\rho\sigma|\nu\mu) = (\sigma\rho|\nu\mu) \quad (6.125)$$

berücksichtigt. Sollten zwei Orbitale identisch sein (z. B. $(ss|p_x d_{xy})$) so werden die identischen Orbitale selbstverständlich nicht permutiert. Als ein Quelltextbeispiel ist die Berechnung des Terms $-2c_2 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \bar{\mathbf{T}}' \times \mathbf{B}^{[bes]}$ inklusive der Berechnung der Hilfsmatrix $\bar{\mathbf{T}}'$ in Algorithmus 6.3 angegeben. Bei der Durchführung der Matrixmultiplikationen mittels DGEMM wird darauf geachtet, dass sämtliche Terme auf die Matrix LIA aufaddiert werden. Nachdem alle Terme berechnet und in der Matrix LIA gespeichert sind, wird diese Matrix gemäß des Sortieralgorithmus 6.4 für den closed-shell-Fall in einem eindimensionalen Feld gespeichert. Dabei wird hier nur die erste Schleife durchlaufen.

Algorithmus 6.3: Berechnung der Hilfsmatrix der zusätzlichen d -Orbitalterme.

```

NELEME = 0
TG(1:NSTO,1:NSTO) = 0.0
DO K = 1, NATOMS
  IF (ULIM(K)-LLIM(K) .GT. 3) THEN
    IF (AN(K) .NE. NELEME) THEN
      NELEME = AN(K)
      CALL EINZIO(HYBRID, NELEME)
    END IF
    DO L = 1, 74
      L1 = ID(L,1) + LLIM(K) - 1
      L2 = ID(L,2) + LLIM(K) - 1
      L3 = ID(L,3) + LLIM(K) - 1
      L4 = ID(L,4) + LLIM(K) - 1
      TG(L2,L4) = TG(L2,L4) + TMAT(L1,L3)*HYBRID(L)      ! (mn/rs)
      TG(L4,L2) = TG(L4,L2) + TMAT(L3,L1)*HYBRID(L)      ! (rs/mn)
      IF (L1 .NE. L2) THEN                                  !
        TG(L1,L4) = TG(L1,L4) + TMAT(L2,L3)*HYBRID(L)    ! (nm/rs)
        TG(L4,L1) = TG(L4,L1) + TMAT(L3,L2)*HYBRID(L)    ! (rs/nm)
      END IF                                               !
      IF (L3 .NE. L4) THEN                                  !
        TG(L2,L3) = TG(L2,L3) + TMAT(L1,L4)*HYBRID(L)    ! (mn/sr)
        TG(L3,L2) = TG(L3,L2) + TMAT(L4,L1)*HYBRID(L)    ! (sr/mn)
      END IF                                               !
      IF ((L1 .NE. L2) .AND. (L3 .NE. L4)) THEN           !
        TG(L1,L3) = TG(L1,L3) + TMAT(L2,L4)*HYBRID(L)    ! (nm/sr)
        TG(L3,L1) = TG(L3,L1) + TMAT(L4,L2)*HYBRID(L)    ! (sr/nm)
      END IF
    END DO
  END IF
END DO
!
HLP(1:VIR,1:NSTO) = 0.0
CALL DGEMM('T','N',VIR,NSTO,NSTO,1.0,CA(:,(OCC+1):NSTO),NSTO,
&                                          TG,NSTO,0.0,HLP,VIR)
CALL DGEMM('N','N',VIR,OCC,NSTO,-2.0*SCA2,HLP,VIR,BMAT(:,1:OCC),
&                                          NSTO,1.0,LAI,VIR)

```

6.3.1.2 Berechnung des Lagrangian für Tripletzustände im RHF-sCIS

Die Berechnung des Lagrangian für Tripletzustände ist relativ einfach aus dem Singulettfall abzuleiten. Es müssen lediglich alle Terme, die den Faktor c_1 tragen, zu 0 gesetzt werden. Da es nicht sinnvoll ist, die Berechnung des Lagrangian so zu implementieren, dass die Aufrufe der Matrixmultiplikationen mit $c_1 = 0$ ausgeführt werden, wurde die Datei `scislagrange.f` zur Routine `cislagrange_trip.f` kopiert und sämtliche Aufrufe für die Matrixmultiplikationen entfernt. Der Tripletlagrangian berechnet sich also gemäß:

$$\begin{aligned}
L^{sp} = & 4 \cdot (\mathbf{C}'^{[vir]})^T \times \mathbf{C}^{[bes]} - (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{D}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{[bes]} + 3 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \widetilde{\mathbf{D}}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{[bes]} - 2 \cdot (\widetilde{\mathbf{C}}'^{[vir]})^T \times \mathbf{C}^{[bes]} \\
& - 2c_2(\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{T}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{B}^{[bes]} + 2c_2(\mathbf{B}^{[vir]})^T \times \mathbf{T}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{[bes]} \\
& - 2c_2(\mathbf{C}'_{\mathbf{T}}{}^{[vir]})^T \times \mathbf{B}^{[bes]} + 2c_2(\mathbf{B}'_{\mathbf{T}}{}^{[vir]})^T \times \mathbf{C}^{[bes]}
\end{aligned} \tag{6.126}$$

Algorithmus 6.4: Umsortierung des unrestricted Lagrangian von einem zweidimensionalen Feld in einen eindimensionalen Vektor.

```

LA(1:NDET) = 0.0
L = 1
DO A = 1, VIRA
  DO I = 1, OCCA
    LA(L) = LAI(A,I)
    L = L + 1
  END DO
END DO

:

L = OCCA*VIRA + 1
DO A = 1, VIRB
  DO I = 1, OCCB
    LA(L) = LAI(A,I)
    L = L + 1
  END DO
END DO

```

und für die d -Orbital-abhängigen Terme gemäß:

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}^{(spd)} = & 4 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \overline{\mathbf{D}} \times \mathbf{C}^{[bes]} - (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \overline{\mathbf{D}}' \times \mathbf{C}^{[bes]} - (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \overline{\mathbf{D}}' \times \mathbf{C}^{[bes]} \\
& - 2c_2 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \overline{\mathbf{T}}' \times \mathbf{B}^{[bes]} + 2c_2 \cdot (\mathbf{B}^{[vir]})^T \times \overline{\mathbf{T}}' \times \mathbf{C}^{[bes]}
\end{aligned} \tag{6.127}$$

wobei sämtliche Hilfsmatrizen wie im Singulettfall definiert sind. Die Implementierung erfolgt dann analog zum Singulettfall mit der zusätzlichen Einschränkung, dass die Hilfsmatrizen, die hier nicht mehr benötigt werden, erst gar nicht aufgestellt werden. Wäre die Steuerung zur Berechnung des Triplettlagrangians einzig und allein über Fallunterscheidungen gelaufen, wäre die Routine zwar nur geringfügig länger, aber dafür umso unübersichtlicher geworden und somit wesentlich schwerer lesbar. Um Nachvollziehbarkeit zu gewährleisten, wurde der Triplettlagrangian ausgelagert.

Sowohl im Triplettlagrangian als auch im Singulettlagrangian gibt es die Möglichkeit, ein konventionelles CIS durchzuführen. Das bedeutet, dass die Skalierungsfaktoren variabel gestaltet sind, und somit durch Benutzereingabe im Input auf einen beliebigen Wert gesetzt werden können. Wählt man $c_1 = c_2 = c_T = 1$ so reproduziert man ein konventionelles CIS innerhalb der INDO-Näherung.

6.3.1.3 Berechnung des Lagrangian im UCIS-Fall

Der Lagrangian für den UCIS-Fall kann in zwei Teile aufgespalten werden. Sowohl für den α - als auch für den β -Spin kann ein einzelner Lagrangian berechnet werden. Für den α -Spinfall ist der Lagrangian in Gl. 6.86 angegeben. Auch dieser kann vollständig in Matrixform gebracht werden. Mit derselben Philosophie wie zuvor ergibt sich nun:

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}_{sp}^{\alpha} = & 2(\mathbf{C}'^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} + 2(\mathbf{C}'^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} - 2(\mathbf{B}'^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} \\
& + 2(\mathbf{B}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{T}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} - (\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{D}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} - 2(\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{T}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{B}^{\alpha,[bes]} \\
& - 2(\mathbf{B}^{\alpha,[vir]})^T \times \widetilde{\mathbf{T}}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} + (\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \widetilde{\mathbf{D}}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} + 2(\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \widetilde{\mathbf{T}}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{B}^{\alpha,[bes]} \\
& - 2(\widetilde{\mathbf{C}}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} - 2(\widetilde{\mathbf{C}}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} + 2(\widetilde{\mathbf{B}}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]}
\end{aligned} \tag{6.128}$$

wobei folgende Hilfsmatrizen aufgebaut werden:

$$(D_G)_{\mu\nu} = (D_{\mu\nu}^\alpha + D_{\nu\mu}^\alpha)(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.129)$$

$$(T_G)_{\mu\nu} = T_{\mu\nu}^\alpha(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.130)$$

$$(C')_{\mu a}^\alpha = C_{\mu a}^\alpha \sum_{\nu} D_{\nu\nu}^\alpha(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.131)$$

$$(C'_T)_{\mu a}^\alpha = C_{\mu a}^\alpha \sum_{\nu} T_{\nu\nu}^\alpha(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.132)$$

$$(B'_T)_{\mu a}^\alpha = B_{\mu a}^\alpha \sum_{\nu} T_{\nu\nu}^\alpha(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.133)$$

$$(\widetilde{D}_G)_{\mu\nu} = [2(D_{\mu\nu}^\beta + D_{\nu\mu}^\beta) + D_{\mu\nu}^\alpha + D_{\nu\mu}^\alpha](\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.134)$$

$$(\widetilde{T}_G)_{\mu\nu} = [T_{\mu\nu}^\beta + T_{\nu\mu}^\beta + T_{\mu\nu}^\alpha](\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.135)$$

$$(\widetilde{C})_{\mu a}^\alpha = C_{\mu a}^\alpha \sum_{\nu} D_{\nu\nu}^\alpha(\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.136)$$

$$(\widetilde{C}_T)_{\mu a}^\alpha = C_{\mu a}^\alpha \sum_{\nu} T_{\nu\nu}^\alpha(\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.137)$$

$$(\widetilde{B}_T)_{\mu a}^\alpha = B_{\mu a}^\alpha \sum_{\nu} T_{\nu\nu}^\alpha(\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.138)$$

Sollten in dem zu berechnenden System Atome mit d -Orbitalen auftauchen, müssen die zusätzlichen Hybridintegrale berechnet und im Lagrangian berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{spd}^\alpha &= 2(\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{D}_G \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} - (\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \widetilde{\mathbf{D}}_G \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} - (\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{D}_G^T \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} \\ &\quad + 2(\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{T}_G \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} - 2(\mathbf{B}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{T}_G \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} - 2(\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \widetilde{\mathbf{T}}_G \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} \\ &\quad + 2(\mathbf{B}^{\alpha,[vir]})^T \times \widetilde{\mathbf{T}}_G \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} \end{aligned} \quad (6.139)$$

wobei nun die Hilfsmatrizen definiert sind gemäß:

$$(D_G)_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} (D_{\lambda\sigma}^\alpha + D_{\lambda\sigma}^\beta)(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.140)$$

$$(\widetilde{D}_G)_{\mu\lambda} = \sum_{\nu\sigma} D_{\nu\sigma}^\alpha(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.141)$$

$$(T_G)_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} (T_{\lambda\sigma}^\alpha + T_{\lambda\sigma}^\beta)(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.142)$$

$$(\widetilde{T}_G)_{\mu\lambda} = \sum_{\nu\sigma} T_{\nu\sigma}^\alpha(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.143)$$

Analog zum sCIS-Lagrangian werden auch hier nach und nach die einzelnen Hilfsmatrizen aufgebaut und anschließend die Matrixmultiplikationen mittels DGEMM durchgeführt. Dabei ist die Routine so aufgebaut, dass zuerst der α - und dann der β -Teil aufgebaut wird. Bei der Berechnung des β -Anteils müssen in den vorherigen Gleichungen lediglich der α - mit dem β -Index getauscht werden. Direkt nach der Berechnung des α -Teils wird die Matrix, in der der Lagrangian einsortiert ist, in den Vektor LA umsortiert (siehe Algorithmus 6.4). Erst dann wird mit der Berechnung des β -Teils fortgesetzt und dieser dann kurz vor dem Verlassen der Routine in denselben Vektor (nur jetzt in der unteren Hälfte) einsortiert. Aufgrund der Unterscheidung zwischen α - und β -Orbitalen müssen nun doppelt so viele Matrixmultiplikationen wie im sCIS-Lagrangian durchgeführt werden. In der Rechenzeit lässt sich dieser Effekt relativ gut erkennen, da die Berechnung des Lagrangian verglichen mit dem offenschaligen Fall etwas mehr als doppelt so lange wie

im geschlossenschaligen dauert. Die Ursache dafür, dass es nicht genau doppelt so lange dauert, liegt an der etwas komplizierteren Berechnung der Hilfsmatrizen, was den Rechenaufwand geringfügig erhöht.

6.3.2 Die iterative Lösung der CPHF-Gleichungen

Um den Z -Vektor zu erhalten, muss das Gleichungssystem $\mathbf{A} \times \vec{Z} = \vec{L}$ gelöst werden. Dies kann durch Inversion der Matrix \mathbf{A} erfolgen, was aber aufgrund der Größe des Systems sehr schnell ineffektiv wird. Die Anzahl der Unbekannten entspricht hier im Falle des CIS-Ansatzes n_{CSF} (RHF) bzw. n_{Det} (UHF). Da sich diese Zahl durch die Anzahl der besetzten Orbitale multipliziert mit der Anzahl der unbesetzten Orbitale ergibt, ist es leicht ersichtlich, dass eine direkte Inversion zu aufwendig wird, um noch die Effizienz einer semiempirischen Methode zu garantieren. Aus diesem Grund wurden in MSINDO zwei Wege implementiert, um die Lösung des Gleichungssystems zu erhalten. Der erste Weg besteht aus dem Aufstellen der \mathbf{A} -Matrix (Routine `cphfmat.f`) und ihrer Inversion mittels der LAPACK-Routinen `DGETRF` und `DGETRI`. Der zweite Weg ist eine iterative Lösung des Gleichungssystems. Hier gibt es mittlerweile eine Vielzahl an Methoden, die im Laufe der letzten Jahrzehnte in dem Gebiet der numerischen Mathematik entwickelt wurden¹¹⁸. Um ein möglichst robustes und schnell konvergierendes Verfahren zur Lösung des Gleichungssystems zur Verfügung zu stellen, wurde der TFQMR (transpose-free quasi-minimal residual)-Algorithmus von Freund¹¹⁹ in MSINDO implementiert. Dieser Algorithmus gehört zur Klasse der Krylow-Unterraum-Methoden und zeichnet sich dadurch aus, dass keine transponierte Matrix von \mathbf{A} aufgestellt werden muss.

6.3.2.1 Krylow-Unterraum-Verfahren

Krylow-Unterraum-Verfahren sind iterative Verfahren zum Lösen großer, dünnbesetzter, linearer Gleichungssysteme. Sei ein lineares Gleichungssystem $\mathbf{A}x = b$ mit der Matrix $\mathbf{A} \in \mathfrak{R}$ gegeben, so lässt sich zu einer beliebigen Näherungslösung x_0 für x ein Residuum $r_0 = b - \mathbf{A}x_0$ bestimmen. Der m -te Krylow-Unterraum \mathcal{K}_m ist dann der von den Vektoren

$$\mathcal{K}_m(\mathbf{A}, r) := \text{span}\{r, \mathbf{A}r, \mathbf{A}^2r, \dots, \mathbf{A}^{m-1}r\} \quad (6.144)$$

aufgespannte Unterraum. Dahinter steckt die Idee des Cayley-Hamilton-Theorems, aus welchem man ableiten kann, dass sich jede Inverse einer Matrix durch eine Linearkombination einer Potenzreihe dieser Matrix mit Hilfe eines charakteristischen Polynoms repräsentieren lässt:

$$\mathbf{A}^{-1} = \lambda_0 \mathbf{E} + \lambda_1 \mathbf{A} + \lambda_2 \mathbf{A}^2 + \dots + \lambda_N \mathbf{A}^N \quad N = \dim(\mathbf{A}) \quad (6.145)$$

Daraus folgt aber auch, dass alle Vektoren des Krylow-Unterraums in einem Polynom $\varphi(\mathbf{A}r)$ dargestellt werden können. Nun werden bessere Näherungslösungen $x_m \in x_0 + \mathcal{K}_m$ gebildet mit der Bedingung, dass der Residuumsvektor r_m orthogonal zu allen Vektoren eines Unterraums \mathcal{L} steht. Ist nun $\mathcal{K}_m = \mathcal{L}_m$, so steht der Residuumsvektor senkrecht auf dem Krylow-Unterraum und die sog. Galerkin-Bedingung ist erfüllt¹¹⁸. Insgesamt wird damit das N -dimensionale Gleichungssystem auf ein m -dimensionales Gleichungssystem reduziert. Das bedeutet aber auch, dass bei jeder Iteration die Dimension des Unterraums um eins erhöht wird. Vernachlässigt man Rundungsfehler, so würden diese Methoden spätestens nach N Iterationen die exakte Lösung liefern. Die wohl wichtigste Methode aus der Klasse der Krylow-Unterraum-Verfahren ist das Verfahren der konjugierten Gradienten (CG-Verfahren) für symmetrische positiv definite Matrizen¹¹⁸. Hierbei ist $\mathcal{K}_m = \mathcal{L}_m$.

6.3.2.2 Der TFQMR-Algorithmus

Obwohl der CG-Algorithmus prinzipiell für die Berechnung des Z -Vektors geeignet ist, wurde in MSINDO zunächst der TFQMR-Algorithmus implementiert. Der Hauptgrund dafür ist die extreme Robustheit des TFQMR-Algorithmus. Weiterhin zeigt er ohne Vorkonditionierer immer eine sehr schnelle Konvergenz. Zusätzlich wurde auch der CGS-Algorithmus implementiert¹²⁰, der aber in verschiedenen Testrechnungen numerische Ungenauigkeiten aufweist und nicht selten stagniert. Da der in MSINDO festgelegte Standardalgorithmus für die Berechnung des Z -Vektors der TFQMR-Algorithmus ist, wird auch nur dieser im folgenden beschrieben. Der TFQMR-Algorithmus verwendet die gleiche Basis \mathcal{K}_m wie der CGS-Algorithmus¹²⁰:

$$u_{n-1} = \varphi_{n-1}(\mathbf{A})\psi_{n-1}(\mathbf{A})r_0; \quad q_n = \varphi_n(\mathbf{A})\psi_{n-1}(\mathbf{A})r_0 \quad (6.146)$$

mit

$$\varphi_n \in \mathcal{P}_n := \{\varphi(\lambda) \equiv \gamma_0 + \gamma_1\lambda + \dots + \gamma_n\lambda^n \mid \gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_n \in \mathbb{C}\}, \quad \varphi_n(0) = 1 \quad (6.147)$$

Der zweite Satz an Polynomen ψ_n wird iteriert mit:

$$\psi_n(\lambda) \equiv \varphi_n(\lambda) + \beta_{n-1}\psi_{n-1}(\lambda), \quad \psi_0(\lambda) \equiv 1$$

wobei die Polynome folgende Bedingung erfüllen müssen, damit die Galerkin-Bedingung erfüllt werden kann:

$$\varphi_n(\lambda) \equiv \varphi_{n-1}(\lambda) - \alpha_{n-1}\lambda\psi_{n-1}(\lambda) \quad \text{mit} \quad \alpha_{n-1} \neq 0 \quad \forall n$$

Da der CGS-Algorithmus nicht die Eigenschaft hat, dass die Norm des Residuums minimiert wird, und dies aber das Ziel einer geschickten numerischen Lösung des Gleichungssystems ist, setzt man im TFQMR Algorithmus folgendes:

$$y_m = \begin{cases} u_{n-1} & m = 2n - 1 \text{ ist ungerade} \\ q_n & m = 2n \text{ ist gerade} \end{cases} \quad (6.148)$$

und

$$w_m = \begin{cases} (\varphi_n(\mathbf{A})^2)r_0 = r_n^{CGS} & m = 2n + 1 \text{ ist ungerade} \\ \varphi_n(\mathbf{A})\varphi_{n-1}(\mathbf{A})r_0 & m = 2n \text{ ist gerade} \end{cases} \quad (6.149)$$

Dabei sind die beiden Basisvektoren verknüpft über:

$$\mathbf{A}y_m = \frac{1}{\alpha_{\lfloor (m-1)/2 \rfloor}}(w_m - w_{m+1})$$

Diese Gleichungen kann man in Matrixform erfassen gemäß:

$$\mathbf{Y}_m = [y_1, y_2, \dots, y_m] \quad (6.150)$$

$$\mathbf{W}_{m+1} = [w_1, w_2, \dots, w_m, w_{m+1}] \quad (6.151)$$

$$\mathbf{A}\mathbf{Y}_m = \mathbf{W}_{m+1}\mathbf{B}_m^{(e)} \quad (6.152)$$

mit

$$\mathbf{B}_m^{(e)} = \begin{bmatrix} \alpha_0^{-1} & 0 & \dots & 0 \\ -\alpha_0^{-1} & \alpha_0^{-1} & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & -\alpha_{\lfloor (m-2)/2 \rfloor}^{-1} & \alpha_{\lfloor (m-1)/2 \rfloor}^{-1} \\ 0 & \dots & 0 & -\alpha_{\lfloor (m-1)/2 \rfloor}^{-1} \end{bmatrix} \quad (6.153)$$

Da φ_n und ψ_n von vollem Grad n sind, folgt, dass der Satz an Vektoren y_m einen Krylow-Raum bildet:

$$\mathcal{K}_m(\mathbf{A}, r_0) = \text{span}\{y_1, y_2, \dots, y_m\} = \{\mathbf{Y}_m z \mid z \in \mathbb{C}\} \quad (6.154)$$

In Krylow-Unterräumen kann jede mögliche Iterierte dargestellt werden durch

$$x_m \in x_0 + \mathcal{K}_m(\mathbf{A}, r_0) \Rightarrow x_m = x_0 + \mathbf{Y}_m z \quad \forall z \in \mathbb{C} \quad (6.155)$$

Und der Residuumsvektor wird dann berechnet gemäß:

$$r_m = r_0 - \mathbf{A}\mathbf{Y}_m z = \mathbf{W}_{m+1} \left(e_1^{(m+1)} - \mathbf{B}_m^{(e)} z \right) \quad (6.156)$$

Dabei wird z nun so gewählt, dass $|r_m|$ minimiert wird. Generell ist die Matrix \mathbf{W}_{m+1} eine dichte Matrix und ihre Spalten sind nicht orthogonal zueinander. Eine Lösung des dadurch entstandenen linearen Gleichungssystems würde die Lösung eines dichten $N \times (m+1)$ least-square-Problems erfordern. Aus diesem Grund wird nun die Länge des Koeffizientenvektors minimiert. Daher kommt auch der Name des TFQMR Algorithmus, es wird nämlich nicht das Residuum, sondern der dort auftretende Vektor z minimiert, so dass eine quasi-Minimierung des Residuums stattfindet. Mit Hilfe einer Skalierungsmatrix

$$\mathbf{\Omega}_{m+1} = \text{diag}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{m+1}) \quad \omega_k = |w_k| \quad (6.157)$$

kann der Residuumsvektor umdefiniert werden zu

$$r_m = \mathbf{W}_{m+1} \mathbf{\Omega}_{m+1}^{-1} \left(f_{m+1} - \mathbf{H}_m^{(e)} z \right)$$

wobei sich f_{m+1} und $\mathbf{H}_m^{(e)}$ gemäß

$$f_{m+1} = \omega_1 e_1^{(m+1)} \quad \text{und} \quad \mathbf{H}_m^{(e)} = \mathbf{\Omega}_{m+1} \mathbf{B}_m^{(e)} \quad (6.158)$$

ergeben. Die m -te Iterierte kann dann gemäß Gl. 6.155 definiert werden, wobei $z_m \in \mathbb{C}^m$ eine Lösung des least-square-Problems

$$\tau_m := |f_{m+1} - \mathbf{H}_m^{(e)} z_m| = \min_{z \in \mathbb{C}^m} |f_{m+1} - \mathbf{H}_m^{(e)} z| \quad (6.159)$$

ist. Definiert man nun eine Hilfsiterierende

$$\tilde{x}_m = x_0 + \mathbf{Y}_m \tilde{z}_m \quad \text{wo} \quad \tilde{z}_m = \mathbf{H}_m^{-1} f_m \quad (6.160)$$

wobei \mathbf{H}_m eine $m \times m$ Matrix darstellt, die man durch Streichen der letzten Spalte von $\mathbf{H}_m^{(e)}$ erhält, lässt sich der Algorithmus effizienter implementieren¹¹⁹. Verwendet man nun Gl 6.153, Gl 6.157 und Gl 6.158, so kann zum Einen eine Bestimmungsgleichung für \tilde{z}_m entwickelt werden,

$$\tilde{z}_m = [\alpha_0, \alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_{\lfloor (m-1)/2 \rfloor}]^T \quad (6.161)$$

zum Anderen sind die Wichtungen dann gegeben durch

$$\omega_{m+1} = |f_{m+1} - \mathbf{H}_m^{(e)} \tilde{z}_m| \quad (6.162)$$

Nun muss noch eine Verknüpfung zwischen der Iterierten und der Hilfsiterierenden gefunden werden. Dies erfolgt mit dem von Freund gezeigten Lemma¹¹⁹:

Lemma 6.3.1. Sei $\omega_1 > 0, m \geq 1$ und

$$\mathbf{H}_m^{(e)} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_m & \\ h_{m+1,m} e_m^T & \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{m-1}^{(e)} & * \\ 0 & h_{m+1,m} \end{bmatrix}, \quad (6.163)$$

wobei $e_m^T = [0, 0, \dots, 0, 1]$ eine $(m+1) \times m$ obere Hessenberg-Matrix mit vollem Spaltenrang m ist. Für $k = m-1, m$ soll $z_k \in \mathbb{C}^k$ die Lösung des least-sqaure-Problems

$$\tau_k := \min_{z \in \mathbb{C}^k} |f_{k+1} - \mathbf{H}_k^{(e)} z| \quad f_{k+1} = \omega_1 e_1^{k+1} \in \mathbb{R}^{k+1} \quad (6.164)$$

darstellen. Außerdem sei vorausgesetzt, dass die $m \times m$ -Matrix \mathbf{H}_m in Gl 6.163 nichtsingulär ist und $\tilde{z}_m := \mathbf{H}_m^{-1} f_m$. Dann gilt:

$$z_m = (1 - c_m^2) \begin{bmatrix} z_{m-1} \\ 0 \end{bmatrix} + c_m^2 \tilde{z}_m \quad (6.165)$$

$$\tau_m = \tau_{m-1} \vartheta_m c_m \quad (6.166)$$

mit

$$\vartheta_m = \frac{1}{\tau_{m-1}} |f_{m+1} - \mathbf{H}_m^{(e)} \tilde{z}_m|, \quad c_m = \frac{1}{\sqrt{1 + \vartheta_m^2}} \quad (6.167)$$

Der Beweis des Lemmas findet sich in Ref. 119. Verwendet man nun dieses Lemma, kann man zeigen, dass die TFQMR-Iterierte und die Hilfsiterierende verknüpft sind durch:

$$x_m = (1 - c_m^2) x_{m-1} + c_m^2 \tilde{x}_m \Leftrightarrow x_m = x_{m-1} + \eta_m d_m \quad (6.168)$$

$$\eta_m = c_m^2 \alpha_{\lfloor (m-1)/2 \rfloor}, \quad c_m = (1 + \vartheta_m^2)^{-1}, \quad \vartheta_m = \frac{\omega_{m+1}}{\tau_{m-1}}, \quad \tau_m = \tau_{m-1} \vartheta_m c_m \quad (6.169)$$

Mit $\tilde{x}_m = \tilde{x}_{m-1} + \alpha_{\lfloor (m-1)/2 \rfloor} y_m$ kann eine Aktualisierungsformel für d_m entwickelt werden:

$$d_m = y_m + \frac{\vartheta_{m-1} \eta_{m-1}}{\alpha_{\lfloor (m-1)/2 \rfloor}} d_{m-1} \quad \text{mit} \quad \vartheta_{m-1}^2 := \frac{1 - c_{m-1}^2}{c_{m-1}^2} \quad (6.170)$$

Aus dem CGS-Algorithmus nimmt man nun:

$$y_{2n} = y_{2n-1} - \alpha_{n-1} v_{n-1} \quad \text{und} \quad y_{2n+1} = w_{2n+1} + \beta_n y_{2n} \quad \text{wobei} \quad v_n = \mathbf{A} y_{2n+1} + \beta (\mathbf{A} y_{2n} + \beta_n v_{n-1}) \quad (6.171)$$

und kann die Vektoren w_m generieren aus:

$$w_{m+1} = w_m - \alpha_{\lfloor (m-1)/2 \rfloor} \mathbf{A} y_m$$

Mit den abgeleiteten Sätzen und dem gezeigten Lemma läßt sich nun ein vollständiger Algorithmus aufstellen, der ein lineares Gleichungssystem iterativ löst:

1. Wähle $x_0 \in \mathbb{C}^N$ ($(x_0)_i = 0.0$)
2. Setze $w_1 = y_1 = r_0 = b - \mathbf{A} x_0$, $v_0 = \mathbf{A} y_1$ und $d_0 = 0$
3. Für $n = 1, 2, 3, \dots, N$:
 - $\alpha_{n-1} = \frac{|w_{2n-1} \cdot r_0|}{|v_{n-1} \cdot r_0|}$
 - $y_{2n} = y_{2n-1} - \alpha_{n-1} v_{n-1}$
 - Für $m = 2n - 1, 2n$

- (a) Setze $w_{m+1} = w_m - \alpha_{n-1} \mathbf{A}y_m$
 - (b) $\vartheta_m = \frac{|w_{m+1}|}{\tau_{m-1}}$
 - (c) $c_m = \frac{1}{\sqrt{1+\vartheta_m^2}}$
 - (d) $\tau_m = \tau_{m-1} \vartheta_m c_m$
 - (e) $\eta_m = c_m^2 \alpha_{n-1}$
 - (f) $d_m = y_m + \frac{\vartheta_{m-1} \eta_m}{\alpha_{n-1}} d_{m-1}$
 - (g) $x_m = x_{m-1} + \eta_m d_m$
 - (h) Wenn $\sqrt{m+1} \tau_m < \epsilon$: Konvergenz erreicht! STOP
- $\beta_n = \frac{w_{2n+1} \cdot r_0}{w_{2n} \cdot r_0}$
 - $y_{2n+1} = w_{2n+1} + \beta_n y_{2n}$
 - $v_n = \mathbf{A}y_{2n+1} + \beta_n (\mathbf{A}y_{2n} + \beta_n v_{n-1})$

Dieser ist in genau der dargestellten Form in MSINDO mittels der Routine `tfqmr.f` implementiert worden (siehe Algorithmus 6.5).

Algorithmus 6.5: Implementierung des TFQMR-Algorithmus.

```

IF (RHF) THEN
  XV(:) = 0.0
  CALL AZCALC(M, XV, AX, CA, GMUNU)
END IF
RO(1:M) = BV(1:M) - AX(1:M)
CALL DCOPY(M, RO, 1, Y1, 1)
CALL DCOPY(M, RO, 1, W, 1)
TAU = DNRM2(M, RO, 1)
IF (TAU .GT. TOLB) THEN
  IF (RHF) THEN
    CALL AZCALC(M, Y1, V, CA, GMUNU)
    RHO1 = TAU**2
    DO J = 1, MAXITER
      RHO2 = DDOT(M, V, 1, RO, 1)
      IF (RHO2 .EQ. 0.0) THEN
        FINISH = CPUTIM()
        WRITE(*,*) 'TFQMR break-down... Exiting!'
        ERROR = 1
        GO TO 100
      ELSE IF (RHO1 .EQ. 0.0) THEN
        FINISH = CPUTIM()
        WRITE(*,*) 'Stagnation in TFQMR'
        ERROR = 2
        GO TO 100
      END IF
      ALP = RHO1/RHO2
      Y2(1:M) = Y1(1:M) - ALP*V(1:M)
      DO N = 2*J-1, 2*J
        L = REAL(N)

```

```

      AX(1:M) = 0.0
      IF (RHF) THEN
        CALL AZCALC(M,Y1,AX,CA,GMUNU)
      END IF
      CALL DAXPY(M,-ALP,AX,1,W,1)
      AX(1:M) = 0.0
      TMP = (THETA**2)*ETA/ALP
      CALL DAXPY(M,TMP,D,1,AX,1)
      D(1:M) = Y1(1:M) + AX(1:M)
      THETA = DNRM2(M,W,1)/TAU
      CM = 1.0/(SQRT(1.0 + THETA**2))
      ETA = (CM**2)*ALP
      CALL DAXPY(M,ETA,D,1,XV,1)
      TMP = TAU*THETA*CM
      TAU = TMP
      TMP2 = L+1
      TMP = SQRT(TMP2)*TAU
      IF (ABS(TMP) .LE. TOLB) THEN
        GO TO 80
      END IF
      CALL DCOPY(M,Y2,1,Y1,1)
    END DO
    RHO2 = DDOT(M,W,1,R0,1)
    BET = RHO2/RHO1
    Y1(1:M) = W(1:M) + BET*Y2(1:M)
    AX(1:M) = 0.0
    IF (RHF) THEN
      CALL AZCALC(M,Y2,AX,CA,GMUNU)
      CALL AZCALC(M,Y1,AX2,CA,GMUNU)
    END IF
    V(1:M) = AX2(1:M) + BET*(AX(1:M) + BET*V(1:M))
    RHO1 = RHO2
  END DO
END IF
80 AX(1:M) = 0.0
   IF (RHF) THEN
     CALL AZCALC(M,XV,AX,CA,GMUNU)
   END IF
   AX2(1:M) = 0.0
   AX2(1:M) = BV(1:M) - AX(1:M)
   TMP = DNRM2(M,AX2,1)
   IF (ABS(TMP) .GT. TOLB) THEN
     FINISH = CPUTIM()
     ERROR = 4
   END IF

```

6.3.2.3 Berechnung der benötigten TFQMR-Vektoren

Während des Durchlaufs des Algorithmus müssen ständig die Matrix-Vektor-Operationen mit \mathbf{A} durchgeführt werden. Da ein vollständiges Aufstellen der \mathbf{A} -Matrix ineffektiv ist, wurde eine Routine aufgestellt, die den Ergebnisvektor der Matrix-Vektormultiplikation berechnet. Dazu wird ein σ -Vektor implementiert, der sich im sCIS-Fall berechnet gemäß:

$$\sigma_{ai} = \sum_j \sum_b^{bes \ vir} [4(ia|jb) - (ij|ab) - (ja|ib) + (\varepsilon_a - \varepsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab}] Z_{jb} \quad (6.172)$$

In MSINDO ist dieser Vektor gegeben durch Gl. 6.70. Auch diese Berechnung lässt sich in Matrixform überführen:

$$\sigma^{sp} = 4 \cdot (\mathbf{C}_{\mathbf{G}}^{[vir]})^T \times \mathbf{C}^{[bes]} - (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{Z}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{[bes]} + 3 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{Z}'_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{[bes]} - 2 \cdot (\mathbf{C}'_{\mathbf{G}}^{[vir]})^T \times \mathbf{C}^{[bes]} \quad (6.173)$$

wobei die Hilfsmatrizen gegeben sind durch:

$$(\mathbf{Z}_{\mathbf{G}})_{\mu\nu} = (Z_{\mu\nu} + Z_{\nu\mu})(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.174)$$

$$(\mathbf{Z}'_{\mathbf{G}})_{\mu\nu} = (Z_{\mu\nu} + Z_{\nu\mu})(\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.175)$$

$$(\mathbf{C}_{\mathbf{G}})_{\mu i} = C_{\mu i} \cdot \sum_{\nu} (\mu\mu|\nu\nu) Z_{\nu\nu} \quad (6.176)$$

$$(\mathbf{C}'_{\mathbf{G}})_{\mu i} = C_{\mu i} \cdot \sum_{\nu} (\mu\nu|\mu\nu) Z_{\nu\nu} \quad (6.177)$$

Sind an einem Zentrum d -Orbitale vorhanden, müssen die zusätzlichen Hybridintegrale berücksichtigt werden. Mit den Hilfsmatrizen:

$$(\mathbf{Z}_{\mathbf{G}})_{\mu\lambda} = \sum_{\nu\sigma} Z_{\nu\sigma} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (6.178)$$

$$(\mathbf{Z}'_{\mathbf{G}})_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} Z_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (6.179)$$

ergibt sich dann:

$$\sigma^{spd} = 4 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{Z}_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{[bes]} - (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{Z}'_{\mathbf{G}} \times \mathbf{C}^{[bes]} - (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{Z}'_{\mathbf{G}}{}^T \times \mathbf{C}^{[bes]} \quad (6.180)$$

Es ist deutlich zu erkennen, dass man hier niemals Matrizen benötigt, die größer sind als $n_{STO} \times n_{STO}$, was dazu führt, dass die Berechnung des σ -Vektors sehr effizient ist. Das Aufstellen der Hilfsmatrizen und die Berechnung des σ -Vektors erfolgt in der Routine `azcalc.f`, welche im Input lediglich den Vektor, der zu berechnen ist, und den für die Matrix-Vektormultiplikation zu verwendenden Vektor benötigt. Der σ -Vektor wird mit derselben Philosophie wie beim Lagrangian zunächst als zweidimensionales Feld allokiert und nach der vollständigen Berechnung mittels BLAS-Routinen (DGEMM, DAXPY und DSYMV) in einen Vektor umsortiert. Abschließend werden auf jedes Element des Vektors die zugehörige Orbitalenergiedifferenzen elementweise addiert.

Im UCIS-Ansatz muss selbstverständlich entsprechende σ -Vektor verwendet werden (Gl. 6.93). Dessen Berechnung wird in der Routine `azcalc_uhf.f` durchgeführt. Dabei werden direkt nacheinander die Teile des α - und des β -Spins berechnet. Auch hier wird alles soweit wie möglich auf Matrixform gebracht und

für den σ^α -Vektor ergibt sich:

$$\begin{aligned} (\sigma^\alpha)^{sp} &= 2 \cdot (\mathbf{C}_G^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} + 2 \cdot (\mathbf{C}_G^{\beta,[vir]})^T \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} - (\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{Z}_G^\alpha \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} \\ &\quad + (\mathbf{C}^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{Z}'_G^\alpha \times \mathbf{C}^{\alpha,[bes]} - 2 \cdot (\mathbf{C}'_G^{\alpha,[vir]})^T \times \mathbf{C}^{[bes]} \end{aligned} \quad (6.181)$$

Dabei werden die folgenden Hilfsmatrizen aufgestellt:

$$(\mathbf{C}_G^\alpha)_{\mu a} = C_{\mu a}^\alpha \sum_\nu (\mu\mu|\nu\nu) Z_{\nu\nu}^\alpha \quad (6.182)$$

$$(\mathbf{C}_G^\beta)_{\mu a} = C_{\mu a}^\alpha \sum_\nu (\mu\mu|\nu\nu) Z_{\nu\nu}^\beta \quad (6.183)$$

$$(\mathbf{Z}_G^\alpha)_{\mu\nu} = (Z_{\mu\nu}^\alpha + Z_{\nu\mu}^\alpha)(\mu\mu|\nu\nu) \quad (6.184)$$

$$(\mathbf{Z}'_G^\alpha)_{\mu\nu} = (Z_{\mu\nu}^\alpha + Z_{\nu\mu}^\alpha + 2(Z_{\mu\nu}^\beta + Z_{\nu\mu}^\beta))(\mu\nu|\mu\nu) \quad (6.185)$$

$$(\mathbf{C}'_G^\alpha)_{\mu a} = C_{\mu a}^\alpha \sum_\nu (\mu\nu|\mu\nu) Z_{\nu\nu}^\alpha \quad (6.186)$$

In der *spd*-Basis werden nur zwei zusätzliche Hilfsmatrizen benötigt:

$$(\mathbf{Z}_G^\alpha)_{\mu\lambda} = \sum_{\nu\sigma} (Z_{\nu\sigma}^\alpha + Z_{\nu\sigma}^\beta)(\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (6.187)$$

$$(\mathbf{Z}'_G^\alpha)_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} Z_{\lambda\sigma}^\alpha (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (6.188)$$

Damit ergeben sich dann die zusätzlichen Hybridterme in Matrixform gemäß:

$$\sigma^{spd} = 2 \cdot (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{Z}_G^\alpha \times \mathbf{C}^{[bes]} - (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times \mathbf{Z}'_G^\alpha \times \mathbf{C}^{[bes]} - (\mathbf{C}^{[vir]})^T \times (\mathbf{Z}'_G^\alpha)^T \times \mathbf{C}^{[bes]} \quad (6.189)$$

Für den β -Spinfall müssen lediglich die α -Indizes gegen β getauscht werden. Da $Z_{\nu\mu}^\beta$ in der Berechnung des α -Teils auftaucht und umgekehrt, müssen sowohl der α - als auch der β -Teil von \vec{Z} in jedem Schritt berechnet werden. Dies führt dazu, dass die Berechnung im UCIS-Fall in etwa doppelt so lange dauert wie im sCIS-Fall. Auch hier wird keine Matrix erzeugt, die größer als $n_{STO} \times n_{STO}$ ist.

6.3.2.4 Berechnung der vollständig relaxierten Dichte und der Zweiteilchendichtematrix

Ist der TFQMR-Algorithmus konvergiert, kann anschließend die vollständig relaxierte Dichte berechnet werden. Dazu wird der erhaltene Z -Vektor in ein zweidimensionales Feld umgespeichert, welches dann mittels der BLAS-Routine `DGEMM` direkt in die AO-Basis transformiert und auf die Dichtematrix addiert wird. Dadurch befindet sich nun die vollständig relaxierte Dichtematrix in dem Feld `DMAT`. Im UCIS-Fall werden zunächst beide Dichten (\mathbf{D}^α und \mathbf{D}^β) getrennt zurückgegeben. Dieser Schritt findet noch in der Routine `cphf_solver.f` statt, so dass an die Routine `cisgrad.f` die vollständig relaxierte sCIS/UCIS-Dichte ohne Hartree-Fock-Anteil übergeben wird. Im UCIS-Fall wird vor der Berechnung der Zweiteilchendichtematrix die Dichte zur Gesamtdichte $\mathbf{D}^{\alpha+\beta}$ zusammengefasst.

Anschließend wird in der Routine `cisgrad.f` die Zweiteilchendichtematrix aufgestellt. Dies geschieht in einer Schleifenform, da hier Spurbildung und Matrixmultiplikation gleichzeitig durchgeführt werden müssen. Da zum Teil nur Produkte aus Diagonalelementen gebildet werden müssen, ist es an diesem Punkt nicht sinnvoll, umständliche Matrixmultiplikationen mittels Hilfsmatrizen durchzuführen.

6.3.3 Berechnung des Gesamtgradienten

Bevor nun der Gesamtgradient berechnet wird, müssen noch Manipulationen der Koordinaten durchgeführt werden. Da es zur Rechenzeitminimierung beiträgt, wenn das Molekül im Standardkoordinatensystem definiert ist, wird im Falle eines molekularen Systems das Molekül so verschoben, dass sein Massenschwerpunkt im Koordinatenursprung liegt. Da die Dichten translationsinvariant sind, müssen diese nun nicht mehr verändert werden. Das Verschieben geschieht in der Unteroutine `shiftmol.f`, die schon vorher in MSINDO vorhanden war und hier nun eingebunden wird. Das Standardkoordinatensystem wird im Fall eines symmetrischen Moleküls noch durch Rotation erhalten, so dass z die Hauptdrehachse ist. Anschließend werden die Atompaaire in der Routine `ordnen.f` so umgeordnet, dass diese nun nach steigender Ordnungszahl und für gleiche Sortenpaare nach steigendem Abstand sortiert werden. Dies ist essentiell, um die Berechnung der Ableitungen der Integrale auf ein Mindestmaß zu reduzieren, da so doppelt vorkommende Abstände gleicher Paare nicht doppelt berechnet werden müssen.

Die Vorbereitung der CCM-Atompositionsoptimierung ist etwas aufwendiger. Zunächst wird eine Nachbarschaftsanalyse abhängig von der Größe der CCM-Zelle durchgeführt. Dazu müssen zuerst die virtuellen Atome, die durch den CCM-Ansatz entstehen, definiert werden. Dies wird in der Routine `ccmtrans.f` durchgeführt. Anschließend wird für jedes einzelne Atom eine Nachbarschaftsanalyse durchgeführt und festgelegt, welche Atome mit dem betrachteten realen Atom wechselwirken. Danach werden in der Routine `ccmordnen.f` wie im molekularen Fall die Atompaaire umsortiert. Hier wird allerdings jedes reale Atom einzeln betrachtet, und diesem jedes andere Atom - egal ob real oder virtuell aus dem CCM - mit steigender Ordnungszahl und steigendem Abstand zugeordnet. Auch dies führt dazu, dass Integralableitungen nicht doppelt berechnet werden müssen.

Sind nun alle Vorbereitung für eine effiziente Integralberechnung getroffen, wird die Routine `intdxdydz.f` aufgerufen, die den kartesischen Gesamtgradienten in einer Schleife über die Atompaaire berechnet. Diese Routine stammt aus der alten Integralberechnungsroutine `intov.f`, welche bereits seit 1995 im Program MSINDO vorhanden ist. Um nun den sCIS/UCIS-Gradienten berechnen zu können, wurde diese Routine kopiert und alles, was nicht im angeregten Zustand benötigt wird, gelöscht. Dadurch blieb lediglich die Grundstruktur der Routine - die Berechnung der Integralableitungen und das Zusammenaddieren zum Gradienten - bestehen.

6.3.3.1 Die Schleife über die Atompaaire

Da in MSINDO auf Grund der INDO-Näherung nur Integrale berechnet werden, die zwischen Atomorbitalen an maximal zwei Zentren gebildet werden, ist es sinnvoll, die Berechnung der Integrale in einer Schleife über die Atompaaire zu berechnen. Weiterhin ist die Berechnung von Integralen über Slaterfunktionen wesentlich aufwendiger als über Gaussfunktionen, weil das Integral analytisch nicht durch das Gaußsche Produkttheorem vereinfacht werden kann. Um dennoch eine effiziente Integralberechnung durchführen zu können, ist es sinnvoll, die Integrale in einem lokalen Koordinatensystem zwischen zwei Atomen zu berechnen und dann in das globale Koordinatensystem zurück zu transformieren.

In dieser Schleife wird nun zunächst überprüft, ob die Atome, zwischen denen die Integrale berechnet werden, identisch zum vorherigen Atompaar sind, und ob sie denselben Abstand haben. Trifft beides zu, so müssen die Integrale nicht erneut berechnet werden, sondern können direkt aus dem Speicher ausgelesen werden. Anschließend wird die Transformationsmatrix und ihre Ableitung nach θ und ϕ in der Routine `d_trans.f` berechnet. Danach wird die Routine zur Berechnung der Integralableitungen (`intdrv.f`) aufgerufen, um dort die Integralableitungen zu bestimmen. Bevor nun der Anteil am Gradienten dieses Atompaars berechnet werden kann, muss zunächst noch die Ableitung der globalen sphärischen Koordinaten R , θ und ϕ nach den globalen kartesischen Koordinaten x , y und z erfolgen. Sind diese berechnet, kann

die Ableitung der Energie nach den kartesischen Koordinaten aus den Ableitungen von $h_{\mu\nu}$ und $(\mu\mu|\nu\nu)$ nach den lokalen Koordinaten erfolgen. Dies wird in den Routinen `kloop.f` und `lloop.f` durchgeführt. Die Aufteilung in zwei Routinen erfolgt deshalb, weil für jedes Atompaar jeweils auch die beiden unterschiedlichen Ableitungen der Einelektronenintegrale berücksichtigt werden müssen. Da in diesen Routinen die CCM-Wichtungsfaktoren in den Integralableitungen einbezogen werden, muss im Falle einer molekularen Rechnung dieser Wichtungsfaktor zwischen den beiden Atomen auf 1 gesetzt werden. Nach der Schleife über die Atompaare wird lediglich der Gradient aus dem lokalen Feld in die globalen Arrays `DE1X(:)`, `DE1Y(:)` und `DE1Z(:)` umgespeichert, die dann in der Geometrieoptimierungsroutine `geocar.f` verwendet werden, um die Geometrieoptimierung durchzuführen.

6.3.3.2 Die Integralableitungen

In der Routine `intdrv.f` werden die Ableitungen der Integrale berechnet. An dieser Stelle soll nicht zu detailliert auf deren Berechnung eingegangen werden. Es soll lediglich skizziert werden, welche Schritte nötig sind, um die Integrale in der Form zu haben, dass diese in der Gradientenberechnung verwendet werden können. Die Ableitungen der Zweielektronenterme lassen sich relativ einfach berechnen. Da in MSINDO die $(\mu\mu|\nu\nu)$ Terme über s -Funktionen mit Hilfe von Basisladungsverteilungen nach Harris⁷⁴ berechnet werden, gebildet werden, ist die Ableitung dieses Integrals sowohl im lokalen als auch im globalen Koordinatensystem identisch. Dies liegt daran, dass die s -Orbitale keine Winkelabhängigkeit zeigen und daher lediglich eine R -Abhängigkeit vorliegt. Eine Rotation des Koordinatensystems liefert daher eine Transformationsmatrix, die identisch mit der Einheitsmatrix ist. Daher können die lokalen $(\mu\mu|\nu\nu)^{(y)}$ Terme direkt in die globale Matrix übernommen werden.

Anders verhält es sich, wenn die Ableitung der Einelektronenintegrale $h_{\mu\nu}^{(y)}$ bestimmt werden soll. Wie schon in Abschnitt 2.2 gezeigt, hängen diese von den $L_{\mu\nu}$ -Termen (Gl. 2.13), den core-Koeffizienten (Gl. 2.8), den Orthogonalisierungskorrekturen (Abschnitt 2.2.3) und den ΔH -Termen (Gl. 2.12) ab. Diese werden zunächst einzeln im lokalen Koordinatensystem berechnet und dann durch Rotation in das globale kartesische Koordinatensystem überführt. Dabei werden direkt die entsprechenden Ableitungen zusammengefasst, die die insgesamt pro Atompaar auftretenden 9 Ableitungen der Integrale erhalten:

$$\frac{h_{\in K}}{dR}, \frac{h_{\in K}}{d\theta}, \frac{h_{\in K}}{d\phi}, \frac{h_{\in L}}{dR}, \frac{h_{\in L}}{d\theta}, \frac{h_{\in L}}{d\phi}, \frac{h_{\in K,L}}{dR}, \frac{h_{\in K,L}}{d\theta}, \frac{h_{\in K,L}}{d\phi} \quad (6.190)$$

Diese Terme können nach der Transformation in die globalen kartesischen Koordinaten zur Berechnung des Gradienten verwendet werden.

6.3.3.3 Transformation der Integrale

Insgesamt werden bei der Berechnung des kartesischen Gradienten zwei Koordinatentransformationen durchgeführt. Zu deren Veranschaulichung sei auf Abb. 6.2 verwiesen. Die erste Koordinatentransformation besteht aus der dort gezeigten Transformation des lokalen Koordinatensystems in das globale Koordinatensystem. Diese Koordinatentransformation erfolgt gemäß:

$$\left[\frac{d}{d\lambda} \mathbf{h} \right]_{global} = \frac{d}{d\lambda} (\mathbf{T} \times [\mathbf{h}]_{lokal} \times \mathbf{T}^\dagger) \quad (6.191)$$

wobei die Transformationsmatrix \mathbf{T} abhängig von dem entsprechenden Orbital ist. Die Einträge der Transformationsmatrix sind in Ref. 121 tabelliert und werden an dieser Stelle nicht aufgelistet. Ist diese Transformation abgeschlossen, liegen nun alle Integrale im sphärischen globalen Koordinatensystem vor. Da aber ein kartesischer Gradient gebildet werden soll, ist es nötig, die sphärischen Koordinaten in kartesi-

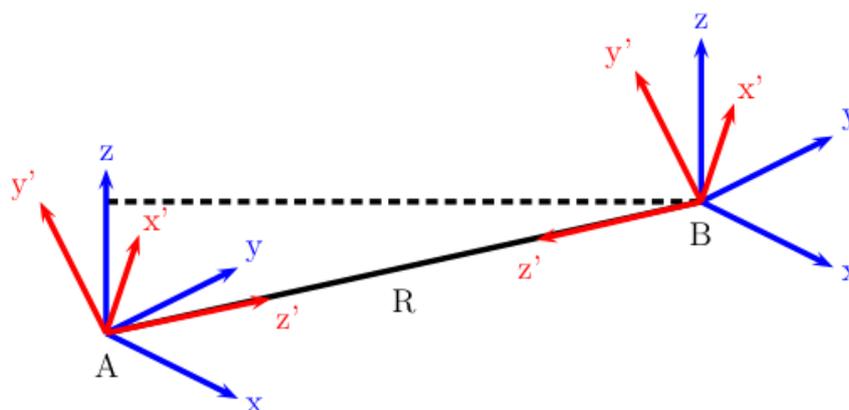


Abbildung 6.2: Veranschaulichung der Koordinatentransformation lokal (rot) ↔ global (blau) zwischen zwei Atomen A und B.

Algorithmus 6.6: Berechnung der benötigten Variablen zur Koordinatentransformation von sphärischen zu kartesischen Koordinaten.

```

C1 = EDT (3) * EDT (3) * RKLSAV
DRDX = E (1) !  $\frac{dr}{dx} = \frac{x}{|r_{KL}|}$ 
DRDY = E (2) !  $\frac{dr}{dy} = \frac{y}{|r_{KL}|}$ 
DRDZ = E (3) !  $\frac{dr}{dz} = \frac{z}{|r_{KL}|}$ 
DTHEDX = EDT (1) / RKLSAV !  $\frac{d\theta}{dx} = \frac{1}{r_{KL}} \cdot \frac{dx_{KL}}{d\theta}$ 
DTHEDY = EDT (2) / RKLSAV !  $\frac{d\theta}{dy} = \frac{1}{r_{KL}} \cdot \frac{dy_{KL}}{d\theta}$ 
DTHEDZ = EDT (3) / RKLSAV !  $\frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{r_{KL}} \cdot \frac{dz_{KL}}{d\theta}$ 
IF ( ZAXIS ) THEN ! Spezialfall z-Koordinate von K, L identisch
    DPHIDX = 0.0
    DPHIDY = E (3) / RKLSAV !  $\frac{d\phi}{dy} = \frac{z_{KL}}{|r_{KL}|}$ 
    CALL DCOPY (81, HK1PT (1, 1), 1, HK1DP, 1)
    CALL DCOPY (81, HL1PT (1, 1), 1, HL1DP, 1)
    CALL DCOPY (81, HKL2PT (1, 1), 1, HKL2DP, 1)
ELSE
    DPHIDX = -E (2) / C1 !  $\frac{d\phi}{dx} = -\frac{y_{KL}}{|r_{KL}|} \cdot \left(\frac{dz_{KL}}{d\theta}\right)^{-2}$ 
    DPHIDY = E (1) / C1 !  $\frac{d\phi}{dy} = \frac{x_{KL}}{|r_{KL}|} \cdot \left(\frac{dz_{KL}}{d\theta}\right)^{-2}$ 
END IF
    
```

sche zu transformieren (siehe Algorithmus 6.6). Dazu werden gemäß der Kettenregel auch die Ableitungen der entsprechenden sphärischen Koordinaten nach den kartesischen Koordinaten benötigt. Dabei muss der Spezialfall beachtet werden, wenn die z -Koordinaten der beiden Atome K und L identisch sind. In dem Fall werden schon bei der Berechnung der Integrale gesonderte Routinen aufgerufen, die die Ableitung entsprechend in vereinfachter Form bilden. Um diese im Quellcode besser unterscheiden zu können, werden die Felder, in denen die Ableitungen nach ϕ gespeichert werden, entsprechend umbenannt (HK1PT statt HK1DP). Sind diese Transformationen für das Atompaar K, L berechnet, kann nun endgültig der kartesische Gradient gebildet werden.

6.3.3.4 Zusammenfassen des Gradienten

Um den kartesischen Gradienten zu berechnen, müssen die einzelnen Dichten mit den Integralableitungen verrechnet werden. Diese Operationen werden direkt in der Schleife über die Atompaare mit Hilfe der Routinen `kloop.f` und `lloop.f` durchgeführt. Algorithmus 6.7 zeigt exemplarisch die Berechnung des Gradienten

an den Atomen K und L ausgehend von Atom K . Diese wird in der Routine `kloop.f` genauso durchgeführt. Nachdem die lokal benötigten Blöcke der Dichtematrizen $\mathbf{P}^{sCIS/UCIS}$ und $\mathbf{\Gamma}$ gespeichert wurden, was in den ersten beiden DO-Schleifen passiert, werden anschließend in einer DO-Schleife die einzelnen Anteile des Gradienten zusammengefasst. Zunächst werden die Einelektronenintegralableitungen mit den entsprechenden Einträgen der Dichtematrix multipliziert. Um diese dann direkt in Form des kartesischen Gradienten zu überführen, muss dieser Wert noch entsprechend mit der Ableitung des globalen sphärischen Koordinatenwertes multipliziert werden. Danach werden in der zweiten inneren Schleife die Zweizentrenterme verrechnet, die sowohl die Ableitung der Einelektronen- als auch der Zweielektronenintegrale berücksichtigt. Anschließend wird noch das für dieses Atompaar existierende Kern-Kern-Potential abgeleitet und mit dem Faktor 0.5 multipliziert, da diese Rechnung anteilig für beide Atome durchgeführt wird. Abschließend wird dieser lokale Beitrag des Atompaars K, L auf den Gesamtgradienten addiert bzw. auf Grund der Richtungsabhängigkeit des Gradienten subtrahiert. Dabei gilt, dass durchgehend auf Atom L addiert und von Atom K subtrahiert wird. Die Ursache für diese Konvention liegt in der Richtungskonvention bei der Berechnung der Integralableitungen, die nicht extra für den sCIS/UCIS-Gradienten umgeschrieben wurden. So erhält man dann nach und nach den Gesamtgradienten für das gegebene System.

Im Falle einer periodischen Rechnung müssen noch die Wichtungsfaktoren berücksichtigt werden. Dies erfolgt, bevor der lokale Wert des Gradienten (DX, DY bzw. DZ) in das entsprechende Feld des Gradienten übertragen wird. Dazu wird der entsprechende Wert mit dem Wichtungsfaktor multipliziert (in Algorithmus 6.7 nicht gezeigt). Im CCM ist aber die Philosophie in der Berechnung des Gradienten eine etwas andere. Dabei werden nur die Terme auf den Gradienten an Atom K berechnet, weil die Definition der Paare im CCM anders ist als im molekularen Fall.

Damit ist nun der vollständige sCIS/UCIS-Gradient berechnet. Dieser wird nun in den global definierten Feldern `DE1X(:)`, `DE1Y(:)` und `DE1Z(:)` gespeichert, auf die die Optimierungsroutine `geocar.f` zugreifen kann. In dieser wurde dafür eine zusätzliche Fallunterscheidung eingebaut, die für den Fall, dass ein angeregter Zustand optimiert wird, den Gradienten nicht berechnet, sondern direkt aus diesem Feld aufruft.

Algorithmus 6.7: Berechnung des Gradienten an Atom K.

```

DO I = 1, NFK
  DO J = 1, NFK
    PKK(J,I) = PA(J+STK,I+STK)
  END DO
  DO J = 1, NFL
    PLK(J,I) = PA(J+STL,I+STK)
    GLK(J,I) = GAMM(J+STL,I+STK)
  END DO
END DO
DO I = 1, NFL
  DO J = 1, NFL
    PLL(J,I) = PA(J+STL,I+STL)
  END DO
END DO
DO I = 1, NFK
  PII = PKK(I,I)
  FIIR = PII*HIJ1DR(I,I)
  FIIT = PII*HIJ1DT(I,I)
  FIIP = PII*HIJ1DP(I,I)
  DX = DX + FIIR*DRDX + FIIT*DTHEDX + FIIP*DPHIDX
  DY = DY + FIIR*DRDY + FIIT*DTHEDY + FIIP*DPHIDY
  DZ = DZ + FIIR*DRDZ + FIIT*DTHEDZ
  DO J = I + 1, NFK
    PIJ1 = PKK(J,I) + PKK(I,J)
    FIJR = PIJ1*HIJ1DR(J,I)
    FIJT = PIJ1*HIJ1DT(J,I)
    FIJP = PIJ1*HIJ1DP(J,I)
    DX = DX + FIJR*DRDX + FIJT*DTHEDX + FIJP*DPHIDX
    DY = DY + FIJR*DRDY + FIJT*DTHEDY + FIJP*DPHIDY
    DZ = DZ + FIJR*DRDZ + FIJT*DTHEDZ
  END DO
  DO J = 1, NFL
    PIJ = PLK(J,I)
    GIJ = GLK(J,I)
    FIJ = DGMUNU(I,J)*GIJ
    FIJR = PIJ*HIJ2DR(J,I)
    FIJT = PIJ*HIJ2DT(J,I)
    FIJP = PIJ*HIJ2DP(J,I)
    DX = DX + (FIJ+FIJR)*DRDX + FIJT*DTHEDX + FIJP*DPHIDX
    DY = DY + (FIJ+FIJR)*DRDY + FIJT*DTHEDY + FIJP*DPHIDY
    DZ = DZ + (FIJ+FIJR)*DRDZ + FIJT*DTHEDZ
  END DO
END DO
ZKL = 0.5*REAL(CZ(K))*REAL(CZ(L))
DRKL = -1.0/(RKL*RKL)
DX = DX + ZKL*DRKL*DRDX
DY = DY + ZKL*DRKL*DRDY
DZ = DZ + ZKL*DRKL*DRDZ
EDX(L) = EDX(L) + DX
EDY(L) = EDY(L) + DY
EDZ(L) = EDZ(L) + DZ
EDX(K) = EDX(K) - DX
EDY(K) = EDY(K) - DY
EDZ(K) = EDZ(K) - DZ

```

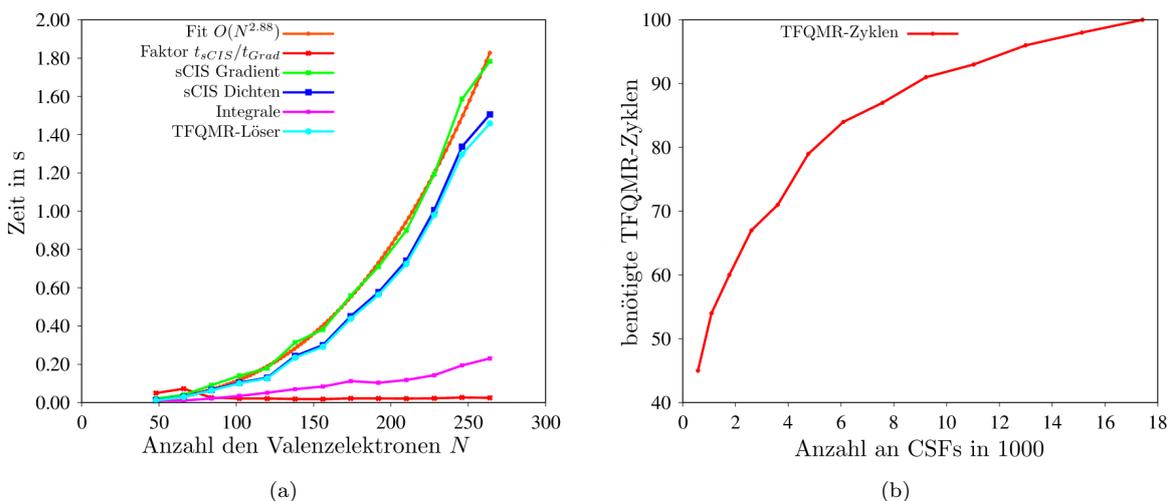


Abbildung 6.3: Rechentechnische Statistik der aktuellen Implementierung des sCIS- und UCIS-Gradienten in MSINDO. (a) Gesamtzeit der Gradientenberechnung aufgeteilt in die unterschiedlichen Schritte. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Rechenzeit für die Dichten von der Konvergenz des TFQMR-Algorithmus dominiert wird. (b) Die Anzahl der TFQMR-Iterationen in Abhängigkeit von der Anzahl der Unbekannten, was im CIS-Fall der Anzahl an CSFs entspricht. Alle Rechnungen wurden auf einem Intel Core™2 Duo E8400 CPU mit 3.00 GHz durchgeführt. Übernommen und modifiziert aus Ref. 122.

6.4 Rechentechnischer Aufwand im Vergleich mit ab initio-Methoden

Um die Leistung und rechentechnische Effizienz der Gradientenberechnung zu testen, wurde die Reihe der linear annelierten Arene $C_{4m+2}H_{2m+4}$ für $m = 2$ bis $m = 14$ berechnet. In Abbildung 6.3(a) sind die entsprechenden Rechenzeiten für die einzelnen Hauptschritte und die Gesamtzeit der Gradientenberechnung aufgetragen. Anhand der Gesamtzeit ist zu erkennen, dass die Gradientenberechnung einen $O(N^{2.8})$ -Prozess darstellt. Der langwierigste Teilschritt in der Berechnung des Gradienten ist die Berechnung des Z -Vektors mittels des iterativen TFQMR-Algorithmus. Als Konvergenzkriterium ist eine Änderung im Residuumsvektor unterhalb von 10^{-12} a. u. angesetzt. Dies ist der interne Standardwert in MSINDO, der allerdings vom Nutzer geändert werden kann. Größere Werte für das Konvergenzkriterium liefern entsprechend auch eine schnellere Konvergenz. Als obere Schranke empfehlen sich Werte, die unterhalb von 10^{-9} a. u. liegen, da ansonsten der Fehler des Gradienten nicht mehr vernachlässigbar ist. Aus Abbildung 6.3(b) ist ersichtlich, dass die Anzahl an Iterationen, die benötigt werden, bis der TFQMR-Algorithmus konvergiert ist, eine $O(N^{0.5})$ -Abhängigkeit von der Systemgröße hat. An dieser Stelle soll etwas ausführlicher auf das Konvergenzverhalten und die Rechenzeit im Vergleich zum Davidson-sCIS/UCIS eingegangen werden. So ist das Verhältnis der Gesamtzeiten für die Berechnung eines angeregten Zustandes und dessen Gradienten abhängig von der Lage des angeregten Zustandes S_n oder allgemeiner X_n für MSINDO-UCIS. Dies kann wie folgt erklärt werden: Je höher der Index n ist, umso mehr angeregte Zustände müssen im Rahmen des Davidson-Algorithmus^{79–81}, welcher in MSINDO implementiert ist⁸², berechnet werden. Dies erhöht die Rechenzeit überproportional. Die Berechnung des Gradienten hingegen hängt nicht von solch einer Variable ab, sondern viel mehr vom Konvergenzverhalten des TFQMR-Algorithmus. Da dieses nicht vom Zustand abhängig ist, kann man die Rechenzeit für die Berechnung des Gradienten für ein gegebenes Molekül als unabhängig von n in X_n ansehen. Für die unteren 8 angeregten Zustände kann das Verhältnis der beiden Rechenzeiten für den angeregten Zustandsvektor und dessen Gradienten auf ca. 40:1 angesehen werden (siehe Tabelle 6.1). Dieses Verhältnis wird natürlich vergrößert, je höher der zu optimierende Zustand liegt. Da dieser Effekt sehr große Auswirkungen auf die Rechenzeit hat, wurde ein zusätzlicher Trick angewandt, um die Rechnung zu beschleunigen. Wird eine Geometrieoptimierung eines angeregten Zustandes durch-

Tabelle 6.1: MSINDO-sCIS-Rechenzeiten für den niedrigsten ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 für linear annelierte Arene $C_{4m+2}H_{2m+4}$. Zum Vergleich sind TD-B3LYP/TZVP-Rechenzeiten (ORCA Version 2.7) für den Gradienten angegeben. Alle Rechenzeiten sind in s angegeben. Die Anzahl der Elektronen entspricht der Anzahl der Valenzelektronen, da nur diese in MSINDO explizit berücksichtigt werden. Die Rechnungen wurden auf einem Intel Core™2 Duo E8400 CPU mit 3.00 GHz durchgeführt.

$N_{electrons}$	$t(E_{sCIS})$	$t\left(\frac{dE_{sCIS}}{dy}\right)$	$t\left(\frac{dE_{TD-B3LYP}}{dy}\right)$
48	0.25	0.02	212.11
66	0.41	0.04	540.17
84	2.56	0.09	1216.88
102	4.93	0.14	1594.72
120	6.17	0.17	2496.36
138	13.00	0.31	3611.40
156	16.68	0.38	4866.33
174	20.63	0.55	6719.16
192	26.85	0.71	9040.85
210	36.05	0.90	11808.16
228	45.52	1.19	17428.57
246	50.55	1.58	24508.78
264	60.53	1.78	46639.18

geführt, wird in jedem Schritt k der Satz an erhaltenen sCIS/UCIS-Zustandsvektoren auf die Festplatte geschrieben. Wurde der Auslenkungsschritt durchgeführt und die neue Geometrie berechnet, so wird im Schritt $k + 1$ der Satz an Vektoren aus dem vorherigen Schritt k als Initialvektoren wieder eingelesen und für den Davidsonalgorithmus verwendet. Da normalerweise, gerade zum Ende der Geometrieoptimierung, die Änderungen in der Geometrie klein sind, sind auch die Änderungen in den entsprechenden angeregten Wellenfunktionen $|\Psi_I\rangle$ klein und der Davidsonalgorithmus konvergiert wesentlich schneller. So werden nach dem ersten Optimierungsschritt für gewöhnlich weniger als 10 Davidsoniterationen benötigt, wobei diese Zahl im Allgemeinen mit dem Fortschreiten der Geometrieoptimierung abfällt. Dieselbe Technik wurde auch für den Z -Vektor angewendet, was dazu führt, dass der TFQMR-Algorithmus nach dem ersten Optimierungsschritt wesentlich schneller konvergiert.

Um eine bessere Vergleichbarkeit mit bekannteren Methoden für angeregte Zustandsberechnungen zu gewährleisten, wurden die CPU-Zeiten für die MSINDO-sCIS-Gradientenberechnung mit TD-B3LYP/TZVP-Rechnungen verglichen. Die TD-DFT-Rechnungen wurden wieder mit dem ORCA-Programm^{18,99} durchgeführt. Der Vergleich zwischen MSINDO-sCIS und TD-B3LYP bzgl. der Rechenzeiten ist in Tabelle 6.1 angegeben. Der semiempirische Ansatz mit MSINDO-sCIS ist um drei bis vier Größenordnungen schneller als die TD-DFT-Methode. Weiterhin ist das Skalierungsverhalten der MSINDO-sCIS-Gradientenberechnung etwas besser als bei der TD-B3LYP-Rechnung. Insgesamt zeigt sich hier erwartungsgemäß eine wesentlich schnellere Berechnung des Gradienten, was selbstverständlich auch die Geometrieoptimierung beschleunigt. Von daher ist es möglich, angeregte Zustände von wesentlich größeren Systemen zu optimieren, als es TD-DFT-Methoden erlauben. Damit wurde hier ein Zugang zu einem besseren Verständnis von Fluoreszenzeffekten und Photochemie auch für größere Systeme erzeugt, was vorher in dieser Form nicht möglich war, und somit die wesentliche Errungenschaft dieser Arbeit darstellt.

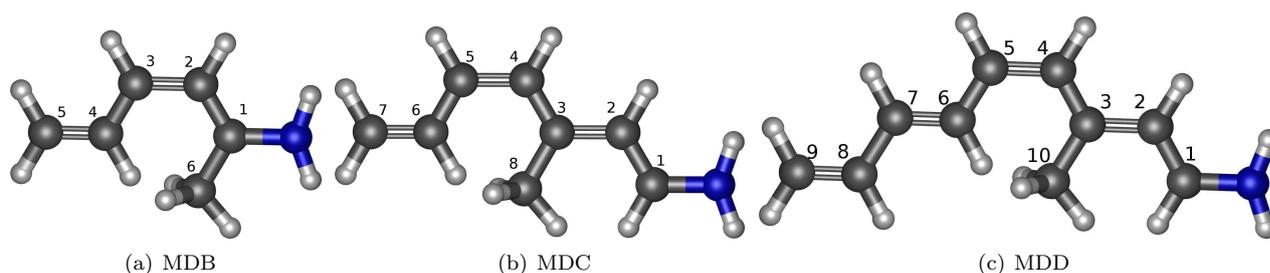


Abbildung 6.4: Verwendete protonierte Schiffische Basen im Benchmarksatz der Gleichgewichtsgeometrien angeregter Zustände. Entnommen und modifiziert aus Ref. 122.

6.5 Genauigkeit im Vergleich zu korrelierten ab initio-Methoden: Geometrieoptimierungen mit MSINDO-sCIS

Auch für den Gradienten muss selbstverständlich ein Vergleich mit ab initio-Methoden durchgeführt werden. Dazu werden die Geometrien ausgewählter angeregter Zustände verglichen. In dieser Arbeit wurde ein entsprechender Benchmarksatz an gut studierten Molekülen, zu dem hochgenaue Rechnungen verfügbar sind, herangezogen. Der verwendete Benchmarksatz bezieht sich auf den Referenzsatz einer CASPT2-Studie von Page und Olivucci¹²³. Die optischen Anregungen in diesen Molekülen können als typische Vertreter von $n - \pi^*$ - oder $\pi - \pi^*$ -Anregungen angesehen werden. Als repräsentative Vertreter der $n - \pi^*$ -Anregungen können die S_1 -Anregungen in den Molekülen Acrolein, Aceton, im Propenionsäureanion und in Diazomethan angesehen werden. Bei den $\pi - \pi^*$ -Anregungen wurden die S_1 -Anregungen in den Molekülen *E*-Butadien, *Z*-Butadien und Pyrrol ausgewählt. Für weitergehende Analysen wurde der Originalreferenzsatz um drei Chromophore erweitert. Diese gehören zur Klasse der Schiffischen Basen und repräsentieren $\pi - \pi^*$ -Übergänge (siehe Abb. 6.4). Der Grund, weshalb gerade diese drei Chromophore ausgewählt wurden, liegt darin, dass sie bereits zuvor als Modellsysteme in der Strukturrelaxation des angeregten Zustandes von 11-*cis*-Retinal verwendet wurden, und dabei sehr ausführlich mit CASSCF, CASPT2, CC und QMC (Quanten Monte-Carlo) studiert wurden¹²⁴. Weiterhin wurde derselbe Referenzsatz zuvor in einer Benchmark-Studie von Guido et al. bzgl. angeregter Zustandsgeometrien aus TD-DFT-Rechnungen verwendet¹²⁵. Entsprechend dieser TD-DFT-Studie wurden auch hier die protonierten Schiffischen Basen als Model B (MDB), Model C (MDC) und Model D (MDD) benannt (siehe Abb. 6.4). Im nun folgenden Vergleich der Strukturparameter werden die CASPT2-Ergebnisse als theoretische Referenz angesehen, und die Qualität der Ergebnisse im Vergleich zu TD-DFT-Rechnungen diskutiert. Um zu demonstrieren, dass die MSINDO-sCIS-Parametrisierung nicht dieselben Probleme wie INDO/S mit den Grundzustandsgeometrien hat⁶⁰, werden diese zunächst für den Benchmarksatz statistisch ausgewertet. Anschließend werden die Daten für die Geometrien der angeregten Zustände statistisch ausgewertet.

6.5.1 Statistische Evaluierung der Grundzustandsgeometrien

Die Grundzustandsgeometrien von einem großen Satz an Molekülen sind bereits zuvor untersucht worden (siehe Abschnitt 4.1.1, sowie Ref. 82 und dortige Referenzen). Die hier angesetzte statistische Auswertung der Grundzustandsgeometrien der Moleküle im Benchmarksatz dienen daher nur zur Überprüfung, ob diese Ergebnisse transferabel sind. In Tabelle 6.2 sind die statistischen Parameter für die Grundzustandsgeometrien verglichen mit dem Benchmarksatz von Page und Olivucci angegeben. Es lässt sich deutlich erkennen, dass C-C-Einfachbindungen leicht überschätzt werden, während C-C-Doppelbindungen leicht unterschätzt werden. Vergleicht man diese Werte mit B3LYP/TZVP-Rechnungen (siehe¹²⁵: 0.013-0.024 Å für Einfach- und 0.006-0.008 Å für Doppelbindungen), so erkennt man, dass MSINDO im Grundzustand von ähnlicher

Tabelle 6.2: MSINDO-RHF Abweichungen von CASPT2 Grundzustandsgeometrien für den Benchmarksatz von Page und Olivucci¹²³. Bindungslängen in Å und Winkel in Grad.

Parameter	N	mitt. Fehler	abs. mitt. Fehler	max. Abw.	Std. Abw.
C-C	6	0.012	0.016	0.038	0.021
C=C	6	-0.017	0.017	-0.025	0.020
C=O	3	-0.002	0.005	-0.008	0.006
C=N	1	-0.008	0.008	-0.008	—
angles	11	0.675	1.388	3.601	1.866

Güte wie DFT-Methoden ist. Ähnliches gilt auch für C=O-Bindungen, die MSINDO im Grundzustand erstaunlich exakt beschreibt und auch die einzelne C=N-Bindung wird sehr gut reproduziert. Lediglich bei den Winkeln schneidet MSINDO-RHF etwas schlechter als TD-B3LYP ab. Insgesamt zeigt sich aber, dass MSINDO auch für die Moleküle dieses Referenzsatzes im Grundzustand gute Geometrien liefert und nicht unter dem Problemen der INDO/S-Methode leidet. Da MSINDO in der quantitativen Beschreibung der Grundzustandsgeometrien gut abschneidet, kann davon ausgegangen werden, dass Fehler bei den adiabatischen Anregungsenergien nicht durch falsche Grundzustände erzeugt werden. Daher gilt es, beim Vergleich der angeregten Zustandsgeometrien und deren adiabatischen Anregungsenergien das Hauptaugenmerk für Fehlerursachen auf die Art der Beschreibung des angeregten Zustandes zu legen.

6.5.2 Gleichgewichtsgeometrien angeregter Zustände von kleinen Molekülen aus MSINDO-sCIS Optimierungen

6.5.2.1 Aceton

Der erste angeregte Zustand von Aceton ist ein A_2 -Zustand und repräsentiert eine $n - \pi^*$ -Anregung. Die strukturellen Parameter finden sich in Tabelle 6.3. Die adiabatische Anregungsenergie E_{0-0} von 4.21 eV wird verglichen mit der CASPT2-Referenz um 0.21 eV überschätzt. Dieser Wert ist von ähnlicher Qualität wie das TD-B3LYP-Ergebnis, welches die adiabatische Anregungsenergie um 0.28 eV unterschätzt. Die Struktur des angeregten Zustandes wird ähnlich reproduziert wie von TD-B3LYP. Während die C = O Bindung um etwas mehr als 0.1 Å unterschätzt wird, liegt die C – C Bindung nur 0.015 Å oberhalb des Referenzwertes. Hier ist TD-B3LYP der MSINDO-sCIS-Methode etwas überlegen, da TD-B3LYP die C = O-Bindung um nur 0.037 Å unterschätzt und die C – C-Bindung um lediglich 8 mÅ überschätzt. Auch der $\angle(OCC)$ -Winkel wird von MSINDO-sCIS stärker überschätzt als von TD-B3LYP (120.2° vs. 117.8° verglichen mit dem Referenzwert von 117.0°).

6.5.2.2 Acrolein

Acrolein gehört zur Punktgruppe C_s und zeigt eine $n - \pi^*$ -Anregung mit A'' -Symmetrie als S_1 -Zustand (siehe Tabelle 6.3). Erneut wird die E_{0-0} -Energie von MSINDO-sCIS überschätzt ($\Delta = 0.19$ eV). Allerdings ist diese Überschätzung nur halb so groß wie die Unterschätzung von TD-B3LYP ($\Delta = 0.34$ eV). Sogar die geometrischen Parameter sind sehr ähnlich zum TD-B3LYP-Ergebnis. Die Unterschätzung der C = O-Bindung von 0.018 Å ist wesentlich kleiner als die von TD-B3LYP (0.052 Å). Allerdings zeigen die MSINDO-sCIS-Werte für die C – C- und C = C-Bindungslängen eine höhere Variation in der Abweichung von der CASPT2 Referenz als die TD-B3LYP-Werte (siehe Tabelle 6.3). Gravierende Unterschiede zwischen MSINDO-sCIS und TD-B3LYP zeigen sich wiederum in den Winkeln. Hier zeigt MSINDO-sCIS nur leichte Abweichungen von der Referenz (unterhalb von 0.5°), während TD-B3LYP den $\angle(OCC)$ -Winkel um mehr als 5° überschätzt. Insgesamt ist MSINDO-sCIS in der Strukturbeschreibung des $1^1A''$ Zustandes von Acrolein dem TD-B3LYP-Ergebnis überlegen.

6.5.2.3 Diazomethan

Die zwitterionische Species Diazomethan erhält ihre C_{2v} -Symmetrie im ersten angeregten Zustand, der durch eine $n - \pi^*$ -Anregung erzeugt wird. Die adiabatische Anregungsenergie des S_1 -Zustandes mit A_2 -Symmetrie wird von MSINDO-sCIS um 0.52 eV überschätzt. Hier ist TD-B3LYP genauer, da es diese Energie um lediglich 0.12 eV unterschätzt. Da im Referenzsatz keine Winkel angegeben sind, können lediglich die interatomaren Abstände diskutiert werden. Die N = N-Doppelbindung wird sowohl von MSINDO-sCIS als auch von TD-B3LYP sehr gut wiedergegeben (1.206 Å und 1.205 Å verglichen mit dem CASPT2-Wert von 1.215 Å). Lediglich die C = N-Doppelbindung wird etwas stärker von MSINDO-sCIS unterschätzt (0.071 Å) als von TD-B3LYP (0.022 Å). Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass in dem zur Parametrisierung verwendeten Referenzsatz⁸² keine C = N-Doppelbindungssituation auftaucht.

6.5.2.4 Propenionsäureanion

Der letzte Repräsentant der $n - \pi^*$ -Übergänge im Benchmarksatz ist das Propenionsäureanion, welches über einen S_1 -Zustand mit A'' -Symmetrie verfügt. Die mit MSINDO-sCIS berechnete adiabatische Anregungsenergie liegt sehr nah am CASPT2-Ergebnis (3.41 eV vs. 3.47 eV) und steht damit im deutlichen Gegensatz zum TD-B3LYP-Ergebnis, welches die adiabatische Anregungsenergie um fast 1.5 eV unterschätzt (s. Tab. 6.3). Dieser Effekt kann durch den auftretenden intramolekularen Charge-Transfer Charakter des angeregten Zustandes erklärt werden. Es wurde bereits in der Einleitung darauf hingewiesen, dass TD-DFT in der Beschreibung dieser Zustände Probleme hat²¹ und es wurde gezeigt, dass dies bei MSINDO-sCIS nicht der Fall ist (siehe Abschnitt 4.5 und Ref. 82) Überraschenderweise ist aber die Struktur, die mit TD-B3LYP erhalten wird, relativ nahe an der CASPT2-Struktur. Dies sieht bei MSINDO-sCIS ganz anders aus. Während die Bindungslängen noch im Rahmen der Genauigkeit einer semiempirischen Methode wiedergegeben werden, ist der $\angle(OCO)$ Winkel völlig falsch ($\Delta = 26.5^\circ$). Dies ist gleichzeitig der Ausreißer im Benchmarksatz und somit der maximale Fehler für die Winkel. Es lässt sich vermuten, dass dieser Fehler dadurch erzeugt wird, dass MSINDO-sCIS die Delokalisierung der negativen Ladung über die Carboxylat-Gruppe nicht richtig erfassen kann, da solche Systeme ebenfalls nicht im zur Parametrisierung verwendeten Referenzsatz auftauchen.

Tabelle 6.3: Geometrien der S_1 Zustände: Bindungslängen in Å, Winkel in Grad und adiabatische Anregungsenergien E_{0-0} in eV (die Werte in Klammern geben die Differenz zur CASPT2-Referenz an).

Molekül	Zustand	Parameter	MSINDO-sCIS ^a	TD-B3LYP ^{b,c}	Referenz ^c
Aceton	A_2	E_{0-0}	4.12 (0.21)	3.65 (-0.28)	3.93
		$C = O$	1.266 (-0.102)	1.331 (-0.037)	1.368
		$C - C$	1.504 (0.015)	1.497 (0.008)	1.489
		$\angle(OCC)$	120.2 (3.2)	117.8 (0.8)	117.0
Acrolein	A''	E_{0-0}	3.37 (0.19)	2.84 (-0.34)	3.18
		$C = O$	1.259 (-0.018)	1.225 (-0.052)	1.277
		$C_1 - C_2$	1.463 (0.034)	1.437 (0.008)	1.429
		$C_2 = C_3$	1.333 (-0.017)	1.345 (-0.005)	1.350
		$\angle(OCC)$	125.2 (-0.2)	130.7 (5.3)	125.4
Diazomethan	A_2	$\angle(CCC)$	122.0 (-0.5)	123.0 (0.5)	122.5
		E_{0-0}	3.16 (0.52)	2.52 (-0.12)	2.64
		$N = N$	1.206 (-0.009)	1.205 (-0.010)	1.215
		$C = N$	1.256 (-0.071)	1.305 (-0.022)	1.327

Fortsetzung auf nächster Seite.

Kapitel 6. Geometrieoptimierungen angeregter Zustände: Analytische Gradienten

Tabelle 6.3 – Fortsetzung von vorheriger Seite

Molekül	Zustand	Parameter	MSINDO-sCIS ^a		TD-B3LYP ^b		Referenz ^c
Propenionsäureanion	<i>A''</i>	E_{0-0}	3.41	(-0.08)	1.49	(-1.98)	3.47
		$C - O_1$	1.259	(-0.013)	1.293	(0.021)	1.272
		$C = O_2$	1.249	(-0.145)	1.295	(-0.099)	1.394
		$C_1 - C_2$	1.534	(0.133)	1.424	(0.023)	1.401
		$C_2 = C_3$	1.374	(-0.035)	1.415	(0.006)	1.409
		$\angle(OCC)$	116.8	(-0.5)	126.2	(8.9)	117.3
		$\angle(CCC)$	118.3	(-8.4)	125.1	(-1.6)	126.7
		$\angle(OCO)$	138.3	(26.5)	107.4	(-4.4)	111.8
<i>E</i> -Butadien	<i>B_u</i>	E_{0-0}	5.35	(-0.83)	4.93	(-1.25)	6.18
		$C_2 - C_3$	1.407	(0.008)	1.404	(0.005)	1.399
		$C_1 = C_2$	1.388	(-0.033)	1.424	(0.003)	1.421
		$\angle(CCC)$	123.3	(-0.8)	123.9	(-0.2)	124.1
<i>Z</i> -Butadien	<i>B₂</i>	E_{0-0}	5.28	(-0.31)	4.13	(-1.46)	5.59
		$C_2 - C_3$	1.406	(0.008)	1.406	(0.008)	1.398
		$C_1 = C_2$	1.388	(-0.033)	1.420	(-0.001)	1.421
		$\angle(CCC)$	126.0	(4.0)	121.8	(-0.2)	122.0
Pyrrol	<i>B₂</i>	E_{0-0}	5.56	(-0.67)	5.54	(-0.69)	6.23
		$N - C_1$	1.412	(-0.004)	1.394	(-0.022)	1.416
		$C_1 = C_2$	1.428	(-0.033)	1.450	(-0.011)	1.461
		$C_2 - C_3$	1.380	(0.010)	1.369	(-0.001)	1.370
		$\angle(CNC)$	105.2	(-2.1)	105.9	(-1.4)	107.3
		$\angle(NCC)$	109.8	(1.7)	108.5	(0.4)	108.1
		$\angle(CCC)$	107.6	(-0.6)	108.0	(-0.2)	108.2
MDB ^e	<i>A'</i>	E_{0-0}	4.97	(1.25)	3.91	(0.21)	3.72
		$N = C$	1.381	(0.014)	1.346	(-0.021)	1.367
		$C_1 - C_2$	1.421	(-0.026)	1.484	(0.037)	1.447
		$C_2 = C_3$	1.435	(0.003)	1.376	(-0.056)	1.432
		$C_3 - C_4$	1.408	(-0.022)	1.460	(0.030)	1.430
		$C_4 = C_5$	1.375	(-0.021)	1.384	(-0.012)	1.396
		$C_1 - C_6$	1.476	(-0.023)	1.490	(-0.009)	1.499
		$\angle(NC_1C_6)$	118.3	(0.7)	118.3	(0.7)	117.6
		$\angle(C_3C_4C_5)$	121.0	(-0.1)	123.5	(2.4)	121.1
MDC ^e	<i>A'</i>	E_{0-0}	3.81	(0.66)	3.27	(0.12)	3.15 ^d
		$N = C$	1.367	(0.015)	1.336	(-0.016)	1.352
		$C_1 - C_2$	1.403	(-0.019)	1.425	(0.003)	1.422
		$C_2 = C_3$	1.422	(0.003)	1.383	(-0.036)	1.419
		$C_3 - C_4$	1.416	(-0.039)	1.496	(0.041)	1.455
		$C_4 = C_5$	1.412	(0.004)	1.375	(-0.033)	1.408
		$C_5 - C_6$	1.424	(-0.008)	1.448	(0.016)	1.432
		$C_6 = C_7$	1.357	(-0.025)	1.372	(-0.010)	1.382
		$C_3 - C_8$	1.483	(-0.023)	1.496	(-0.010)	1.506
		$\angle(NC_1C_2)$	123.4	(1.5)	122.3	(0.4)	121.9
		$\angle(C_5C_6C_7)$	121.7	(1.7)	122.1	(2.1)	120.0

Fortsetzung auf nächster Seite.

Tabelle 6.3 – Fortsetzung von vorheriger Seite

Molekül	Zustand	Parameter	MSINDO-sCIS ^a		TD-B3LYP ^b		Referenz ^c
MDD ^e	<i>A'</i>	E_{0-0}	3.35	(0.94)	2.79	(0.38)	2.41
		$N = C$	1.371	(0.019)	1.337	(-0.015)	1.352
		$C_1 - C_2$	1.390	(-0.023)	1.414	(0.001)	1.413
		$C_2 = C_3$	1.418	(0.004)	1.387	(-0.027)	1.414
		$C_3 - C_4$	1.413	(-0.041)	1.483	(0.029)	1.454
		$C_4 = C_5$	1.414	(0.011)	1.362	(-0.041)	1.403
		$C_5 - C_6$	1.404	(-0.027)	1.463	(0.032)	1.431
		$C_6 = C_7$	1.392	(-0.005)	1.371	(-0.026)	1.397
		$C_7 - C_8$	1.436	(0.008)	1.439	(0.011)	1.428
		$C_8 = C_9$	1.348	(-0.027)	1.367	(-0.008)	1.375
		$C_3 - C_{10}$	1.483	(-0.024)	1.502	(-0.005)	1.507
		$\angle(NC_1C_2)$	123.9	(1.4)	122.8	(0.3)	122.5
		$\angle(C_7C_8C_9)$	122.6	(0.8)	123.8	(2.0)	121.8

a Diese Arbeit

b Aus Ref. 123

c Aus Ref. 125

d Aus Ref. 124

e Nummerierung siehe Abb. 6.4

6.5.2.5 *E*-Butadien

Der S_1 -Zustand des C_{2h} -symmetrischen *E*-Butadiens besteht aus einer B_u -symmetrischen $\pi - \pi^*$ -Anregung. Obwohl MSINDO-sCIS die adiabatische Anregungsenergie um 0.83 eV (5.35 eV verglichen mit 6.18 eV aus der CASPT2-Referenz) unterschätzt, ist dieser Fehler immer noch wesentlich geringer als der von TD-B3LYP ($\Delta = 1.25$ eV). Der Wert für die C – C-Einfachbindungslänge liegt näher am CASPT2-Ergebnis als der Wert für die C = C-Doppelbindung. Hier zeigt sich ein starker Unterschied zu TD-DFT. Während MSINDO-sCIS die Doppelbindung um 0.033 Å unterschätzt, überschätzt TD-B3LYP diesen Abstand um 3 mÅ. Der $\angle(CCC)$ -Winkel wiederum ist gut reproduziert, hier ist der Fehler verglichen mit CASPT2 unterhalb von 1°. Anhand der Ergebnisse lässt sich interpretieren, dass von MSINDO-sCIS der durch die $\pi - \pi^*$ -Anregung verursachte Bruch der Doppelbindung nicht vollständig in der Struktur wiedergegeben wird. Die Ursache dafür liegt darin, dass in diesem Zustand Mehrfachanregungen eine wichtige Rolle spielen. Wie bereits bei den vertikalen Anregungsenergien in Abschnitt 4.3 diskutiert wurde, liegt der Anteil der Mehrfachanregungen bei ca. 50%. Da MSINDO-sCIS diese bei nicht totalsymmetrischen Zuständen nicht erfassen kann, ist es eigentlich zu erwarten, dass der Bindungsbruch nicht exakt wiedergegeben werden kann. So wird durch diese Geometrie zwar eine Schwächung der Doppelbindung durch die Einfachanregung reproduziert, allerdings ist diese nicht stark genug. Dies ist natürlich problematisch und könnte beseitigt werden, wenn Geometrien angeregter Zustände mit C = C-Doppelbindungen in die Parametrisierung aufgenommen würden. Dadurch würde man die Mehrfachanregungen allerdings in die atomaren Parameter aufnehmen, was dazu führen würde, dass auch in Molekülen und Zuständen, in denen Mehrfachanregungen keine Rolle spielen, ein Mehrfachanregungsanteil auftreten würde, der das Ergebnis verfälschen würde. Da dies nicht gewünscht ist, wurden Geometrien angeregter Zustände bisher aus dem Referenzsatz, der zur Parametrisierung verwendet wird, herausgelassen.

6.5.2.6 Z-Butadien

Das Isomer Z-Butadien liegt in der Punktgruppe C_{2v} vor. Auch entspricht der erste angeregte Zustand einer $\pi - \pi^*$ -Anregung mit B_2 -Symmetrie. Erneut scheitert TD-B3LYP an der quantitativen Beschreibung der adiabatischen Anregungsenergie ($\Delta = 1.46$ eV), während MSINDO-sCIS einen relativ kleinen Fehler zeigt (5.28 eV, $\Delta = -0.31$ eV). Da die S_1 -Zustände - sowohl im E - als auch im Z-Butadien - keinen Charge-Transfer-Charakter haben, kann das Versagen von TD-B3LYP lediglich auf Basissatzeffekte, die schon zuvor bei vertikalen Anregungsenergien beobachtet wurden¹⁰⁰, oder auf ein generell schlechtes Abschneiden von TD-B3LYP für konjugierte Systeme zurückgeführt werden¹⁰⁰. Denkabr sind aber auch eine mangelnde Beschreibung von Mehrfachanregungen durch TD-DFT. Die Geometrie wiederum wird erneut von TD-B3LYP besser beschrieben als von MSINDO-sCIS. Mit letzterer Methode beobachtet man dieselben Effekte wie für E -Butadien (C = C-Doppelbindung wird um $\Delta = -0.033$ Å unterschätzt, während die Einfachbindung mit einem Fehler von $\Delta = 0.008$ Å gut reproduziert wird), was auch hier den Rückschluss auf einen nicht vollständigen Bindungsbruch der Doppelbindung zulässt. Diesmal wird zusätzlich auch noch der Winkel nicht gut beschrieben ($\Delta = 4.0^\circ$).

6.5.2.7 Pyrrol

Die B_2 -symmetrische $\pi - \pi^*$ -Anregung in Pyrrol bildet den S_1 -Zustand in diesem Molekül. Betrachtet man die strukturellen Parameter dieses Zustandes (s. Tabelle 6.3), lässt sich erkennen, dass MSINDO-sCIS ähnlich gut abschneidet wie TD-B3LYP. Die adiabatische Anregungsenergie wird von beiden Methoden um fast den selben Wert unterschätzt, wobei MSINDO-sCIS den etwas kleineren Fehler zeigt (Fehler bei -0.67 eV und -0.69 eV). Die N – C-Einfachbindung wird von MSINDO-sCIS wesentlich besser reproduziert als von TD-B3LYP (1.412 Å und 1.394 Å verglichen mit dem Referenzwert 1.416 Å), während erneut die C = C-Doppelbindungen von TD-B3LYP besser beschrieben werden als von MSINDO-sCIS (Fehler von -0.011 Å für TD-B3LYP und -0.033 Å für MSINDO-sCIS). Die Winkel liegen ebenfalls in einem akzeptablen Fehlerbereich (0.6-2.1° für MSINDO-sCIS und 0.2-1.4° für TD-B3LYP) und verhalten sich bezüglich der Über- und Unterschätzung in beiden Methoden gleich. Insgesamt wird Pyrrol von MSINDO-sCIS relativ gut wiedergegeben und auch der Doppelbindungsbruch wird qualitativ reproduziert, da die Doppelbindung nun soweit verlängert wird, dass diese im angeregten Zustand länger ist als die Einfachbindung.

6.5.2.8 Protonierte Schiff'sche Basen (PSB)

Die S_1 -Zustände der betrachteten protonierten Schiff'schen Basen werden alle durch eine $\pi - \pi^*$ -Anregung mit A' -Symmetrie erzeugt. Die adiabatischen Anregungsenergien werden von MSINDO-sCIS stark überschätzt mit Fehlern zwischen 0.66 und 1.25 eV. Dabei liegt aber keine Abhängigkeit von der Kettenlänge vor. Dieser Fehler ist größer als der von TD-B3LYP, wo Fehler von 0.12 bis 0.38 eV beobachtet werden. Im Gegensatz dazu schneidet MSINDO-sCIS bei den Winkeln wesentlich besser ab als TD-B3LYP. Die gemachten Fehler liegen außer bei MDC in der MSINDO-sCIS-Optimierung unter 1° , während TD-B3LYP grundsätzlich die $\angle(CCC)$ -Winkel um mehr als 2.0° überschätzt. Hierbei zeigen sich beim Vergleich der beiden Methoden unterschiedliche Fehlertrends. Während MSINDO-sCIS größere Fehler bei den $\angle(NCC)$ -Winkeln macht und dafür die $\angle(CCC)$ -Winkel wesentlich akkurater beschreibt, liegt bei TD-B3LYP genau der umgekehrte Fall vor. Auch die C = N-Bindungslängen werden von MSINDO-sCIS etwas besser als von TD-B3LYP reproduziert. Während MSINDO-sCIS Fehler zwischen 0.014 und 0.019 Å macht, liegen für TD-B3LYP Fehler zwischen 0.012 und 0.021 Å vor. Hier zeigt sich allerdings, dass dieser interatomare Abstand von MSINDO mit steigender Kettenlänge mit einem größer werdenden Fehler optimiert wird, während bei TD-DFT dieser Fehler abnimmt. Die MSINDO-sCIS-Fehler für die Beschreibung der C – C- und C = C-Bindung steigt an, je weiter die Bindung vom Stickstoff entfernt liegt. Dabei wird aber der

von CASPT2 vorgegebene Trend im Abstandsverhalten richtig reproduziert. Die Fehler für die Einfachbindungen ($|\Delta|$ zwischen 0.023 und 0.026 Å für MDB, 0.019 und 0.039 Å für MDC und zwischen 0.008 und 0.041 Å für MDD) sind größer als für die C = C-Doppelbindungen ($|\Delta|$ zwischen 0.023 und 0.026 Å für MDB, 0.019 und 0.039 Å für MDC und zwischen 0.008 und 0.041 Å für MDD mit steigendem Abstand zum Stickstoffatom). Hier zeigt sich allerdings ein alternierender Trend zum TD-B3LYP-Ergebnis, welches die Einfachbindungen grundsätzlich überschätzt und die Doppelbindungen unterschätzt. Zwar werden dadurch die Trends richtig wiedergegeben, aber es existieren dennoch zum Teil gravierendere Diskrepanzen in der qualitativen Beschreibung im Gegensatz zu MSINDO-sCIS. Mit MSINDO-sCIS ist der Fehler in der Beschreibung fast konstant in allen Molekülen (-0.023 Å), während TD-B3LYP innerhalb einer kleineren Fehlerbreite (0.005-0.010 Å) mehr variiert. Dennoch reproduzieren beide Methoden den allgemeinen Trend der asymptotisch ansteigenden Bindungslänge der C-Methylbindung.

6.5.3 Statistische Auswertung der Molekülgeometrien im angeregten Zustand

Für die statistische Auswertung der Genauigkeit der MSINDO-sCIS-Methode zur Berechnung der Gleichgewichtsgeometrien im angeregten Zustand wird zwischen den unterschiedlichen Bindungstypen, den Winkeln und den adiabatischen Anregungsenergien unterschieden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 gezeigt. Die mit MSINDO-sCIS erhaltenen adiabatischen Anregungsenergien ΔE_{0-0} sind in allen statistischen Aspekten besser als die aus TD-B3LYP erhaltenen Werte. Während MSINDO-sCIS hier einen Trend zur Unterschätzung zeigt, werden die Energien von TD-B3LYP tendenziell überschätzt. Selbiges gilt für die Beschreibung der C = C-Doppelbindungen, da im Referenzsatz Zustände vorhanden sind, die gerade bei der Anregung in das π^* -Orbital eine starke Mischung von Mehrfachanregungen erfahren. Im Falle der C – C-Einfachbindungen sind die MSINDO-sCIS-Ergebnisse etwas ungenauer als TD-B3LYP, aber immer noch im Fehlerrahmen einer semiempirischen Methode. Bei der Beschreibung von C = O-Bindungen zeigen sowohl MSINDO-sCIS als auch TD-B3LYP dieselben Trends, wobei TD-B3LYP die etwas kleineren Fehler macht. Die mittleren Fehler von MSINDO-sCIS sind hier nur geringfügig größer als die von TD-B3LYP, aber immer noch unterhalb von 0.09 Å und damit zur semiquantitativen Vorhersage geeignet. Der letzte im Referenzsatz vorkommende Bindungstyp ist die C = N-Bindung, wo MSINDO-sCIS ähnlich gut abschneidet wie TD-B3LYP. Für die unterschiedlichen Bindungstypen sind selbst die Ausreißer noch in einem Bereich, den man als statistisch irrelevant ansehen kann, was zeigt, wie gut die aus Grundzustandseigenschaften und vertikalen Anregungsenergien erzeugten Parameter sind. Die statistischen Werte in den Winkeln werden durch den großen Ausreißer im bereits diskutierten Propenionsäureanion extrem verschlechtert, da die vorangegangene Detailanalyse bereits gezeigt hat, dass MSINDO-sCIS gerade bei den Winkeln meistens zuverlässiger ist als TD-B3LYP.

Insgesamt zeigt sich - mit Einschränkung durch den relativ kleinen Benchmarksatz - dass MSINDO-sCIS relativ gut zur Beschreibung angeregter Zustandsgeometrien geeignet ist. Der Vergleich mit TD-B3LYP

Tabelle 6.4: Abweichungen der unterschiedlichen strukturellen Parameter von MSINDO-sCIS (sCIS) und TD-B3LYP (B3LYP) von der CASPT2-Referenz. Bindungslängen in Å, Winkel in Grad und Energien in eV.

Parameter	N	mittl. Fehler		abs. mittl. Fehler		+/-max		std. Abw.	
		sCIS	B3LYP	sCIS	B3LYP	sCIS	B3LYP	sCIS	B3LYP
ΔE_{0-0}	10	-0.188	0.543	0.562	0.681	1.250	-1.980	0.704	0.972
C-C	18	-0.003	0.013	0.027	0.015	0.133	0.041	0.040	0.021
C=C	15	-0.014	-0.018	0.018	0.019	-0.035	-0.056	0.022	0.026
C=O	3	-0.088	-0.063	0.088	0.063	-0.145	-0.099	0.126	0.083
C=N	4	-0.006	-0.019	0.030	0.019	-0.071	-0.022	0.044	0.022
Winkel	17	1.6	0.9	3.2	1.9	26.5	8.9	7.1	3.0

zeigt, dass MSINDO-sCIS auf einem statistischen Niveau mit den TD-DFT-Methoden ist. Gerade die höhere Genauigkeit in der Berechnung von adiabatischen Anregungsenergien macht MSINDO-sCIS zu einer wertvollen Methode in der Beschreibung spektroskopischer Eigenschaften. Fluoreszenzenergien, die sich aus den adiabatischen Anregungsenergien ableiten lassen und damit auch in die Berechnung von Lebenszeiten angeregter Zustände eingehen, können - zumindest für den vorliegenden Referenzsatz - mit MSINDO-sCIS besser reproduziert und vorhergesagt werden als mit TD-B3LYP.

6.6 Genauigkeit im Vergleich zu korrelierten ab initio-Methoden: Geometrieoptimierungen mit MSINDO-UCIS

Leider ist in der Literatur kein gut dokumentierter Referenzsatz für die Geometrien und Energien angeregter Zustände offenschaliger Moleküle publiziert. Weiterhin ist ein UCIS-Ansatz inhärent nicht dazu geeignet, angeregte Zustände korrekt zu beschreiben, da die damit erzeugten Wellenfunktionen unter Spinkontamination leiden⁹⁰. Folglich muss man bei open-shell-Molekülen auf RO-CIS-, CASSCF- oder MCSCF-Rechnungen vertrauen, da diese spinreine Zustände erzeugen. Für TD-UDFT ist es immer noch nicht geklärt, warum die angeregten Zustände offenschaliger Moleküle nicht so akkurat wiedergegeben werden wie bei geschlossenschaligen Molekülen¹²⁶, da kein großer Benchmarksatz zur Verfügung steht. Darum ist es nicht möglich, im Falle von TD-UDFT Rückschlüsse von der Spinkontamination des Grundzustandes auf die Qualität der Geometrie des angeregten Zustandes zu ziehen. Aus diesem Grund wurde für das MSINDO-UCIS-Verfahren lediglich ein kleinerer Test für die beiden sehr gut studierten *cis*- und *trans*-Peroxyethylenradikale durchgeführt. Dabei wurden die Gleichgewichtsgeometrien der ersten beiden angeregten Zustände in Betracht gezogen, so dass sich der Benchmarksatz auf insgesamt vier unterschiedliche Geometrien bezieht. Die Potentialenergieflächen (PES) sind in der Tat hoch kompliziert und können am besten durch Multi-Referenzmethoden beschrieben werden. Aus diesem Grunde ist der entsprechende Zustand nicht so einfach zu finden. Für den Vergleich wurden drei Kriterien herangezogen, um einen erhaltenen Zustand zu identifizieren: Erstens die Symmetrie des Zustandes, zweitens die Multiplizität und drittens die beste Übereinstimmung mit der Geometrie der Referenz. In Übereinstimmung mit den MCSCF-Ergebnissen von Krauss et al.¹²⁷, bevorzugt auch MSINDO-UHF das *trans*-Isomer energetisch mit etwas weniger als 0.05 eV. Die geometrischen Parameter des Grundzustandes finden sich in Tabelle 6.5 und die der jeweils ersten beiden angeregten Zustände in Tabelle 6.6. Dabei werden folgende Notationen verwendet. Das Kohlenstoffatom C_1 ist an die Peroxygruppe gebunden, das geminale Wasserstoffatom H_{gem} ist dann das an dieses C_1 -Atom gebundene Wasserstoffatom. Die Unterscheidung zwischen den *cis*- und *trans*-Wasserstoffatomen, welche beide an C_2 gebunden sind, erfolgt nach der Positionierung der Peroxygruppe. Ausgehend von der Stellung um die C – O-Bindung erfolgt die Unterscheidung zwischen den *cis*- und *trans*-Isomeren. Diese Notation ist analog zur Notation der MCSCF-Referenz¹²⁷. Sowohl in den Grund- als auch in den angeregten Zuständen wurden mit MSINDO-UHF und -UCIS keine spinreinen Zustände erhalten, dennoch werden diese als Dubletts D_i bezeichnet, wenn der Erwartungswert des S^2 -Operators in der Nähe des Eigenwertes 0.75 liegt.

6.6.1 Grundzustandsstrukturen der strukturisomeren Peroxyethylenradikale

Die Grundzustände der beiden isomeren Radikale zeigen lediglich eine leichte Spinkontamination (0.793 und 0.790 statt 0.75). Die Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 6.5 angegeben. Es zeigt sich, dass für beide Strukturen jeweils ähnlich große Fehler gemacht werden, die insgesamt aber im Rahmen liegen. Obwohl im zur Parametrisierung von MSINDO verwendeten Referenzsatz keine radikalische O – O-Bindung auftaucht, wird die Struktur dennoch überraschend gut reproduziert. Auch wenn hier die Fehler sowohl für

Tabelle 6.5: MSINDO-UHF Grundzustandsgeometrien, Bindungslängen in Å, Winkel in Grad. Verglichen wird mit der MCSCF-Methode aus Ref. 127.

Parameter	<i>trans</i> -Isomer		<i>cis</i> -Isomer	
	MSINDO	MCSCF	MSINDO	MCSCF
$\langle S^2 \rangle$	0.793	0.75	0.790	0.75
O – O	1.292	1.369	1.293	1.368
O – C ₁	1.413	1.389	1.410	1.389
C ₁ – C ₂	1.359	1.363	1.356	1.363
C ₁ – H _{gem}	1.092	1.077	1.096	1.078
C ₂ – H _{trans}	1.076	1.081	1.075	1.081
C ₂ – H _{cis}	1.075	1.081	1.075	1.078
$\angle(\text{OOC}_1)$	114.1	110.7	115.8	113.2
$\angle(\text{OC}_1\text{C}_2)$	117.3	118.8	127.7	126.3
$\angle(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{cis})$	120.9	121.7	120.8	122.7
$\angle(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{trans})$	120.4	119.0	120.3	117.8
$\angle(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_{gem})$	126.4	127.1	126.0	125.2

die Bindungen (0.077 Å (*trans*) und 0.075 Å (*cis*)) und die Winkel ($\Delta = 3.4^\circ$ für *trans* und $\Delta = 2.6^\circ$ für *cis*) am größten sind, liegen diese immer noch im Rahmen einer semiempirischen Methode. Die Abweichungen in den C – H- und C – C-Bindungen liegen alle im mÅ-Bereich, was insgesamt zeigt, dass MSINDO im Grundzustand keinerlei Probleme mit der Strukturbeschreibung von Radikalen hat. Die C – O-Bindung ist dabei wesentlich schlechter beschrieben, aber immer noch in den typischen Fehlergrenzen semiempirischer Methoden. Ähnliches gilt auch für die Winkel, die im Schnitt Fehler von 1° aufweisen. Somit wird die Grundzustandsgeometrie beider Radikale gut reproduziert, so dass bei der Analyse angeregter Zustände die Fehlerursache im UCIS und nicht im Grundzustand gesucht werden muss.

6.6.2 Das *trans*-peroxyethylen-Radikal: Strukturen der ersten beiden angeregten Zustände

Tabelle 6.6: MSINDO-UCIS Werte (UCIS) der strukturellen Parameter von den beiden Peroxyethylenradikalen. Verglichen wird mit der MCSCF-Methode aus Ref. 127. Energien in eV, Abstände in Å und Winkel in Grad.

Parameter	<i>trans</i> -Isomer				<i>cis</i> -Isomer			
	<i>D</i> ₁ , <i>A'</i>		<i>D</i> ₂ , <i>A'</i>		<i>D</i> ₁ , <i>A'</i>		<i>D</i> ₂ , <i>A'</i>	
	UCIS	Ref.	UCIS	Ref.	UCIS	Ref.	UCIS	Ref.
$\langle S^2 \rangle$	0.793		1.292		0.791		1.313	
E_{0-0}	0.81	0.79	2.75	4.24	0.79	0.66	3.64	4.18
O – O	1.405	1.448	1.296	1.449	1.406	1.440	1.238	1.448
O – C ₁	1.395	1.385	1.364	1.379	1.388	1.375	1.405	1.384
C ₁ – C ₂	1.340	1.363	1.355	1.538	1.333	1.363	1.337	1.545
C ₁ – H _{gem}	1.098	1.077	1.098	1.072	1.103	1.078	1.095	1.073
C ₂ – H _{trans}	1.071	1.081	1.073	1.077	1.070	1.081	1.079	1.078
C ₂ – H _{cis}	1.071	1.081	1.073	1.072	1.070	1.079	1.079	1.076
$\angle(\text{OOC}_1)$	102.6	107.6	137.6	108.0	106.7	110.1	129.3	111.1
$\angle(\text{OC}_1\text{C}_2)$	117.7	119.4	121.3	111.2	130.1	127.2	124.1	122.7
$\angle(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{cis})$	121.3	125.0	121.2	129.0	121.8	123.2	120.9	121.5
$\angle(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{trans})$	119.6	118.8	119.7	119.7	119.4	117.9	121.7	117.8
$\angle(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_{gem})$	126.4	121.8	126.1	119.0	126.4	124.7	124.7	126.3

Der erste angeregte Zustand des *trans*-Isomers hat nach MCSCF-Rechnungen eine adiabatische Anregungsenergie von 0.791 eV für den *A'*-Zustand. MSINDO-UCIS reproduziert diese Energie mit einem nur sehr

kleinen Fehler von 0.02 eV. Ebenfalls relativ gut wird auch die Geometrie des ersten angeregten Zustandes reproduziert. Die O – O-Bindung wird um nur 0.043 Å unterschätzt, was einen kleineren Fehler als für den Grundzustand darstellt. Derselbe Trend zeigt sich bei der O – C-Bindung, die um 0.010 Å überschätzt wird. Dies ist ebenfalls ein kleinerer Fehler als im Grundzustand. Leider hält dieser Trend bei der C – C-Bindung nicht an, hier wird der Fehler gegenüber dem Grundzustand vergrößert ($\Delta = -0.023$ Å), liegt aber immer noch in einer akzeptablen Fehlerbreite. Die C – H_{gem}-Bindung wird um 0.018 Å überschätzt und die C – H_{cis,trans}-Bindungen werden um 0.010 Å unterschätzt. Obwohl diese Fehler eher klein sind, verursachen die Unterschiede in der Über- und Unterschätzung eine andere Abfolge der Bindungslängen als bei der MCSCF-Referenz. Solange in den Winkeln kein Sauerstoffatom auftaucht, werden diese relativ gut reproduziert, die Fehler in den Winkeln liegen insgesamt zwischen 0.8 und 5.0°. Im Gesamtbild betrachtet, wird der erste angeregte Dublett-Zustand sehr gut reproduziert und das, obwohl die Wellenfunktion spin-kontaminiert ist. Da die Spinkontamination aber nicht viel größer als im Grundzustand ist, ist ein qualitativ gutes Ergebnis nicht überraschend⁹⁰.

Für den zweiten angeregten Zustand im *trans*-Peroxyethylen-Radikal mit A' -Symmetrie, wird von MSINDO-UCIS 2.75 eV als adiabatische Anregungsenergie berechnet. Dieses Ergebnis liegt 1.5 eV unterhalb des MCSCF-Ergebnisses. Allerdings kann man den Fehler an der sehr starken Spinkontamination festmachen ($\langle S^2 \rangle$ von 1.292 vs. 0.793), die wesentlich größer als im Grundzustand ist. Dies gilt in der Literatur als ein Indikator dafür, dass höhere Anregungen eine entscheidende Rolle bei der Beschreibung dieses Zustandes spielen⁹⁰. Folgt man den Ergebnissen der MCSCF-Rechnung, wird durch diese Anregung die C = C-Doppelbindung gebrochen, weil dort die größte Änderung in den interatomaren Abständen auftritt. MSINDO-UCIS beschreibt diesen Effekt nicht korrekt (1.355 Å für MSINDO-UCIS verglichen mit 1.538 Å für MCSCF). Obwohl insgesamt mehrere Geometrien von unterschiedlichen angeregten Zuständen unterhalb von 7 eV optimiert wurden, wurde in keinem dieser Zustände dieser Bindungsbruch beobachtet. Allerdings wurde auch bei allen anderen Zuständen eine ähnlich hohe Spinkontamination beobachtet, was darauf schließen lässt, dass ein UCIS-Ansatz hier kein zuverlässiges Ergebnis liefern kann. Alle anderen Bindungslängen sind in relativ guter Übereinstimmung mit der Referenz ($|\Delta|$ zwischen 0.001 und 0.026 Å). Der Effekt der falschen Spindichteverteilung spiegelt sich auch in der Beschreibung der O – O-Bindung und damit insbesondere in der Beschreibung des $\angle(\text{OOC}_1)$ -Winkels wieder. Hier werden sehr starke Abweichungen beobachtet. Während sich in der Referenz dieser Winkel nur minimal verkleinert ($\angle(\text{OOC}_1) = 108.0^\circ$), wird er von MSINDO-UCIS durch die Anregung extrem aufgeweitet (137.6°). Auch die Werte der übrigen Winkel stimmen nicht gut mit der Referenz überein. Es wird vermutet, dass der hier gemachte Fehler weniger von den semiempirischen Näherungen, sondern vielmehr von der UCIS-Theorie verursacht wird. Radikalische Systeme sollten wenn möglich durch einen Multireferenz-Ansatz beschrieben werden und nicht durch eine Singlereferenz. Weiterhin zeigt schon die extrem starke Spinkontamination, dass Mehrfachanregungen eine entscheidende Rolle bei der Bildung des angeregten Zustandes spielen. Da Mehrfachanregungen a priori ausgeschlossen werden, ist es also nicht verwunderlich, dass hier falsche Ergebnisse erhalten werden. Dennoch kann man die MSINDO-UCIS-Methode dazu verwenden, um Vorhersagen bei radikalischen Systemen zu machen. Die Zuverlässigkeit lässt sich leicht am Erwartungswert des S^2 -Operators ablesen.

6.6.3 Das *cis*-Peroxyethylen-Radikal: Strukturen der ersten beiden angeregten Zustände

Genauso wie beim *trans*-Isomer wurden auch bei der *cis*-Form des Peroxyethylenradikals die ersten beiden angeregten Zustände in ihrer Geometrie optimiert. Auch hier haben diese beiden Zustände A' -Symmetrie. Die adiabatische Anregungsenergie des ersten angeregten Zustands wird nur um 0.13 eV überschätzt (0.79 vs. 0.66 eV). Qualitativ unterscheiden sich die Ergebnisse von *cis*- und *trans*-Form kaum. Auch hier wird

Tabelle 6.7: Fehler der MSINDO-UCIS-Ergebnisse bezüglich der MCSCF-Referenz¹²⁷. Die Werte in Klammern repräsentieren das Ergebnis, wenn die O – O-Bindungen und $\angle OOC$ -Winkel in der Fehlerstatistik nicht berücksichtigt werden. Längen in Å, Winkel in Grad und Energien in eV.

Parameter	Bindungen	Winkel	ΔE_{0-0}
N	24 (20)	20 (16)	4
mean	-0.033 (-0.018)	2.83 (1.08)	-0.474
abs. mean	0.045 (0.032)	5.35 (3.18)	0.544
std. dev.	0.081 (0.065)	8.99 (4.37)	0.921
+/- max	-0.210 (-0.208)	29.60 (10.10)	-1.496

der interatomare Abstand der beiden Sauerstoffatome relativ gut reproduziert mit einem Fehler von -0.034 Å. Eine fast gleich große Unterschätzung der C – C-Bindung ($\Delta = -0.030$ Å) und eine etwas kleinere Überschätzung der C – O-Bindung um 0.013 Å zeigen, dass hier ähnliche Fehler - sowohl von der Größe als auch von den Trends - wie beim ersten angeregten Zustand des *trans*-Isomers vorliegen (s. Tabelle 6.6). Auch hier wird von MSINDO-UCIS eine falsche Reihenfolge in den Abständen der C – H-Bindungen erzeugt. So wird die C – H_{gem}-Bindung um 0.025 Å überschätzt, während die beiden anderen C – H_{cis,trans}-Bindungen unterschätzt werden ($\Delta = -0.006$ Å für C – H_{trans} und $\Delta = -0.009$ Å für C – H_{cis}). Auch die Winkel zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit der MCSCF-Referenz. Zwar sind auch hier die Fehler größer, wenn der Winkel Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen beinhaltet ($|\Delta|$ zwischen 2.9 und 3.6°), aber dennoch sind die entsprechende Überschätzungen ($\angle(OCC)$) und Unterschätzung ($\angle(OOC)$) immer noch in einem akzeptablen Fehlerrahmen. Die $\angle(CCH_i)$ Winkel liegen in einem sehr geringen Fehlerbereich von unter 2.0° ($\Delta = -1.4^\circ$ für $\angle(CCH_{cis})$, $\Delta = 1.5^\circ$ für $\angle(CCH_{trans})$ und $\Delta = 1.7^\circ$ für $\angle(CCH_{gem})$), was dazu führt, dass die Gesamtstruktur sehr gut reproduziert wird.

Der zweite angeregte Zustand mit A'-Symmetrie wird in der Referenz mit einer adiabatischen Anregungsenergie von 4.18 eV beschrieben. MSINDO-UCIS unterschätzt diesen Wert nur geringfügig ($E_{0-0} = 3.64$ eV, $\Delta = 0.54$ eV), so dass hier ein deutlich besseres Ergebnis vorliegt als im Falle des *trans*-Isomers, obwohl die Spinkontamination in diesem Zustand höher ist als im *trans*-Isomer. Dennoch werden auch hier ähnlich schlechte Ergebnisse in der Strukturbeschreibung gefunden, wie in der *trans*-Form. Der C – C-Bindungsabstand zeigt die größte Abweichung von der Referenz mit 0.209 Å, so dass auch hier die π -Bindung nicht durch eine Anregung in das π^* -Orbital gebrochen wird. Ursächlich dafür ist, dass der UCIS-Vektor zu viele Beiträge aus vielen unterschiedlichen Einfachanregungen enthält, was die Übergangswahrscheinlichkeit für eine $\pi - \pi^*$ Anregung reduziert. Während die O – C₁-Bindung nur geringfügig in ihrer Länge überschätzt wird (0.019 Å), wird die O – O-Bindung viel zu kurz reproduziert ($\Delta = 0.210$ Å). Diese Unterschätzung ist wesentlich größer als im *trans*-Isomer, dafür liegt der Fehler im $\angle(OOC_1)$ -Winkel weit unter dem des *trans*-Isomers (18.2°). Die übrigen Winkel sind von den Werten akzeptabel, haben aber eine breitere Fehlerabweichung als in der *trans*-Form. Die Fehler schwanken hier zwischen 0.4° und 3.9°. Die interatomaren Abstände zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff werden mit Fehlern unterhalb von 0.022 Å beschrieben, was insgesamt ein akzeptables Ergebnis für diese Bindung ist. Auch hier können die Fehler erneut mit der wesentlich höheren Spinkontamination als im Grundzustand erklärt werden. Dieser Indikator für die Berücksichtigung von Mehrfachanregung⁹⁰ muss definitiv in die Betrachtung des Ergebnisses einbezogen werden.

6.6.4 Statistische Auswertung

Anders als bei der statistischen Analyse der MSINDO-sCIS-Methode für geschlossenschalige Moleküle wird beim MSINDO-UCIS-Verfahren aufgrund der geringeren Größe des Testsatzes nicht zwischen den unterschiedlichen Bindungstypen differenziert. Für die statistische Auswertung wurden zwei unterschiedliche

Rechnungen durchgeführt. Bei der ersten wurden alle Winkel und Bindungslängen im auszuwertenden Satz erfasst, während bei der zweiten (Werte in Klammern in Tabelle 6.7) die O – O-Bindungen und die $\angle(OOC)$ -Winkel ausgeschlossen wurden, da radikalische Peroxylgruppen nicht im Referenzsatz, welcher zur Parametrisierung verwendet wurde, enthalten sind. Ohne diesen Bindungstyp zeigt MSINDO-UCIS ein relativ verlässliches Ergebnis mit mittleren absoluten Fehlern in den Winkeln von 3.2° und nur einer geringfügig höheren Standardabweichung. Dieselbe Feststellung kann für die interatomaren Abstände gemacht werden, wobei der mittlere absolute Fehler unterhalb von 0.050 \AA liegt, solange keine Peroxybindungen betrachtet werden. Sobald diese Bindungen berücksichtigt werden, ändert sich das Ergebnis drastisch. Sowohl die Bindungen als auch die Winkel zeigen deutlich schlechtere Ergebnisse in allen statistischen Belangen. Einzig der Fehler für die maximalen Abweichungen der Bindungen ist kaum unterschiedlich, was daran liegt, dass die Aufweitung der C – C Bindung im zweiten angeregten Zustand von MSINDO-UCIS nicht richtig beschrieben wird. Leider existiert in der Literatur keine systematische Studie für TD-UDFT-Geometrieoptimierungen, so dass an dieser Stelle kein Vergleich mit dieser Methode geliefert werden kann. Die Energien unterscheiden sich von der MCSCF-Referenz - wie schon zuvor herausgestellt - besonders stark, wenn der angeregte Zustand stark spinkontaminiert ist. Man erhält hier eine maximale Abweichung von fast -1.5 eV mit einer sehr hohen Standardabweichung von 0.92 eV , obwohl der mittlere absolute Fehler bei lediglich 0.47 eV liegt. Diese Streuung der Ergebnisse ist nicht weiter überraschend, da insgesamt nur vier Energien in die Berechnung eingegangen sind.

Ausgehend von diesen Ergebnissen muss daraus geschlossen werden, dass die hochkomplizierten Energiehyperflächen von offenschaligen Molekülen nur dann durch diesen einfachen Ansatz beschrieben werden können, wenn die Spinkontamination gering ist. Dieses Phänomen tritt auch im ab initio-Fall auf⁹⁰ und kann daher nicht ausschließlich auf die gemachten semiempirischen Näherungen zurückgeführt werden. Auch wenn ein restricted open-shell Ansatz (ROCIS) spinreine Zustände erzeugt, so wurde für diesen von Maurice und Head-Gordon gezeigt, dass nur dann zuverlässige Ergebnisse erhalten werden, wenn Mehrfachanregungen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen⁹⁰. In solchen Fällen kann der Erwartungswert $\langle S^2 \rangle$ des UCIS-Verfahrens als ein Indikator genutzt werden, um festzustellen wie wichtig Mehrfachanregungen für den angeregten Zustand sind. Dieses Problem wird man aufgrund der wesentlich komplizierteren Energiehyperflächen nicht durch eine Reparametrisierung in den Griff bekommen, wie für den sCIS-Fall (s. Ref. 82 und Abschnitt 4.1).

Zusätzlich zu einer ROCIS-Implementierung könnte eine Neuformulierung des CIS-Gradienten mit Hilfe des Spin-Flip-Algorithmus (SF)¹²⁸ hilfreich sein. Da das SF-CI-Modell in der Lage ist, mit einem Singlereferenzverfahren einige inhärente Multireferenzprobleme wie Bindungsbrüche und Diradikale^{129–131} akkurat zu erfassen, ist diese Methode ein guter Ansatz, um weitere Verbesserungen für offenschalige System zu erreichen. Dadurch würde neben der qualitativ richtigen Beschreibung von angeregten Zuständen auch ganz besonders die Energie in die richtige Richtung korrigiert. Wäre ein solches Verfahren im semiempirischen MSINDO-Programm implementiert, könnte man dann auch wieder über eine Skalierung wie im sCIS-Ansatz nachdenken, um die Ergebnisse quantitativ zu verbessern.

Kapitel 7

Anwendungen

Anhand von ausgewählten Beispielen soll nun in diesem Kapitel die MSINDO-sCIS- und die MSINDO-UCIS-Methoden an realistischen Systemen getestet werden. Neben der vertikalen Spektrensimulation und einer Überprüfung des Konvergenzverhaltens im CCM wurden auch explizite Geometrieoptimierungen an mittelgroßen bis großen Systemen durchgeführt. Dazu wurde zunächst das 5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]dithiophen-Molekül als ein Beispiel der potentiellen Kandidaten zukünftiger organischer Solarzellen ausgewählt. Für dieses Molekül wurde besonderer Wert auf eine akkurate theoretische Simulation des UV/Vis-Spektrums geachtet. Dabei wurden neben den optimierten Strukturen der angeregten Zustände auch die entsprechenden Schwingungsanregungen berücksichtigt und die Franck-Condon-Faktoren berechnet, um ein schwingungsaufgelöstes Spektrum zu erhalten.

Weiterhin wurden Defekte in NaCl-Kristallen gewählt, um zu überprüfen wie gut MSINDO-UCIS für ein solches periodisches System im CCM abschneidet. Dabei wurden sowohl der Grundzustand als auch der angeregte Zustand optimiert.

7.1 Schwingungsaufgelöste UV/Vis Spektren

Zusammen mit der Entwicklung von experimentellen Techniken, die den Zugang zu hochauflösenden Schwingungsspektren von elektronisch angeregten Zuständen ermöglichen, hat die Analyse solcher Spektren eine fortwährend steigende Aufmerksamkeit erlangt. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung ist einer der entscheidenden Terme in der spektralen Intensität der Franck-Condon-Faktor (FCF) zwischen dem Anfangs- und Endzustand der vibronischen Anregung. Der FCF definiert sich über das Quadrat der vibronischen Überlappungsintegrale (vgl. Abschnitt 5.1), was bedeutet, dass für eine Berechnung dieser Faktoren die Normalmoden und Frequenzen der Schwingungen von sowohl Grund- als auch angeregtem Zustand bekannt sein müssen.

7.1.1 Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen mit numerischen zweiten Ableitungen

Entwickelt man die Energie eines chemischen Systems $E_{total}(x_1, x_2, \dots, x_{3N})$, die von den $3N$ kartesischen Koordinaten der N Atome abhängt, in einer Taylorreihe in Potenzen des Verschiebungsparameters, so erhält man die Kraftkonstanten als zweite partielle Ableitung der Energie bezüglich der Kernkoordinaten. Dabei ist es von Vorteil, die Kraftkonstanten in kartesischen Koordinaten zu berechnen:

$$F_{ab} = \left(\frac{\partial^2 E(x)}{\partial x_a \partial x_b} \right)_{x=x_0} \quad (7.1)$$

Unter Verwendung des Gradienten \vec{g} , kann man die Kraftkonstante umformulieren zu:

$$F_{ab} = \left(\frac{\partial g_a}{\partial x_b} \right)_{x=x_0} = \left(\frac{\partial g_b}{\partial x_a} \right)_{x=x_0} \quad (7.2)$$

wobei der Gradient gegeben ist durch die erste Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten:

$$g_a = \left(\frac{\partial E(x)}{\partial x_a} \right)_{x=x_0} \quad (7.3)$$

Die Berechnung des Vektors \vec{g} wurde im vorangegangenen Kapitel ausführlich beschrieben. Um nun die Kraftkonstantenmatrix, die sogenannte Hessematrix, zu bestimmen, geht man am besten spaltenweise vor, und berechnet die partiellen Ableitungen mit Hilfe eines endlichen Differenzenquotienten:

$$\left(\frac{\partial g_a}{\partial x_b} \right)_{x=x_0} \approx \left(\frac{\Delta g_a}{\Delta x_b} \right)_{x=x_0} \quad (7.4)$$

Die Genauigkeit bei der Bestimmung dieses endlichen Differenzenquotienten ist von entscheidender Bedeutung. So hat sich gezeigt, dass eine Auslenkung von $\Delta x = \pm 0.005 \text{ \AA}$ um den Gleichgewichtswert ausreichend ist, um eine Kraftkonstante zu erhalten, die genau genug ist, um akkurate Schwingungsfrequenzen zu erhalten. Dies bedeutet, dass für den Erhalt der Hessematrix die Berechnungen von $6N$ Wellenfunktionen und Gradienten notwendig sind. Allerdings ist eine besonders hohe Genauigkeit im Gradienten nötig, was dazu führt, dass ein sehr strenges Konvergenzkriterium in der Berechnung der Energie verwendet werden muss. Ist die Hessematrix bestimmt, lassen sich dann auf einfache Weise die Normalschwingungsfrequenzen und Normalkordinaten erhalten, indem man das Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{\Omega}\mathbf{C} \quad (7.5)$$

löst. Hierbei ist $\mathbf{\Omega}$ eine Diagonalmatrix mit den Eigenwerten der Hessematrix \mathbf{H} und \mathbf{C} enthält die Eigenvektoren. Die Eigenwerte entsprechen unter Verwendung von massengewichteten Koordinaten den Schwingungsfrequenzen ($\nu_i = (2\pi)^{-1} \sqrt{\Omega_{ii}}$) und die Eigenvektoren den Normalkordinaten. Ein gutes Maß für die Einschätzung der Genauigkeit ergibt sich aus den Eigenwerten der Hessematrix. Bei Verwendung von kartesischen Koordinaten besitzt die Hessematrix wegen der molekularen Freiheitsgrade der Translation und Rotation eine entsprechende Anzahl an Nulleigenwerten. Aufgrund der näherungsweisen Berechnung der Hessematrix sind diese nicht exakt Null und ihre Abweichungen können zur Einschätzung der Genauigkeit herangezogen werden. Da Gl. 7.5 unter Verwendung von massengewichteten Koordinaten hergeleitet wird¹³², ist eine entsprechende Umrechnung der Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F} in das massengewichtete Koordinatensystem nötig:

$$\mathbf{H} = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F} \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \quad (7.6)$$

wobei die Massen mit den Koordinaten über

$$x'_a = \sqrt{m_a} \Delta x_a \quad \text{mit} \quad \Delta x_a = x_a - x_0 \quad (7.7)$$

verknüpft sind. Mit Hilfe des nun implementierten Energiegradienten des angeregten Zustands kann nun neben einer Geometrieoptimierung auch für die Minimumstruktur eine Schwingungsanalyse durchgeführt werden. Dazu wurde die entsprechende MSINDO-Routine `force4.f` so umgeschrieben, dass nicht der Gradient des Grundzustands, sondern der Gradient des angeregten Zustands bei der Berechnung der Hessematrix verwendet wird. Mit Hilfe des Keywords `EXCVIB` wird diese Routine entsprechend angesteuert.

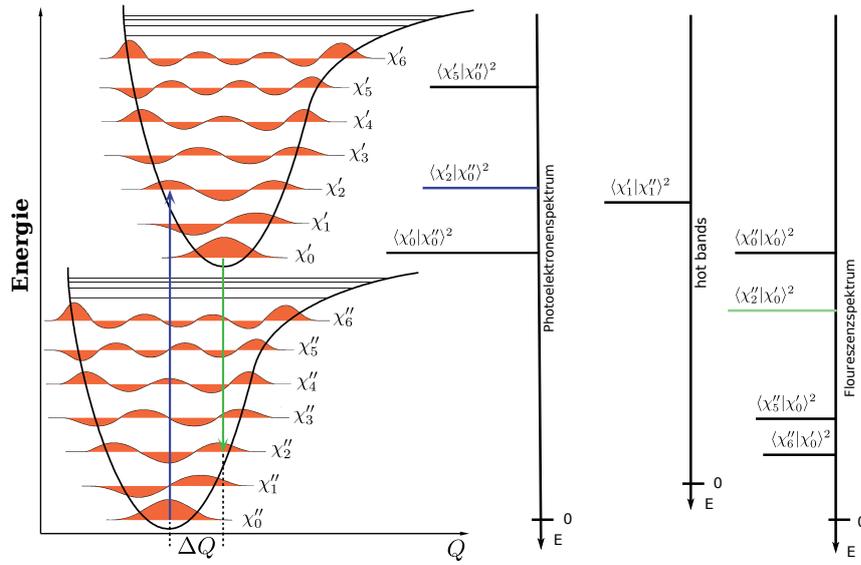


Abbildung 7.1: 1D Photoelektronenspektroskopie in der harmonischen Näherung. χ'' und χ' sind die vibronischen Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustands. E_i die Energien der vibronischen Niveaus, IE die adiabatische Anregungsenergie, ΔQ die geometrische Verschiebung zwischen Ausgangs- und Endzustand entlang der Normalkoordinate. Die Überlappungsintegrale $\langle \chi'_i | \chi''_j \rangle$ sind dann die resultierenden FCFs.

7.1.2 Die Berechnung von Franck-Condon-Faktoren mittels ezSpectrum

Wie in Abschnitt 5.1 ausgeführt wurde, hängt die Intensität eines Signals im photoelektronischen Spektrum von verschiedenen Integralen ab. Im Rahmen der Dipolnäherung treten mehrere Terme auf. Der Term, der die Schwingungskopplung beschreibt, wird als Franck-Condon-Faktor (*FCF*) bezeichnet. Dieser ist gegeben durch (vgl. Abb. 7.1):

$$FCF = \langle \Phi_i(\vec{Q}) | \Phi_j(\vec{Q}) \rangle \quad (7.8)$$

Hier bezeichnen Φ_j und Φ_i die vibronischen Wellenfunktionen der Anregung $\Phi_j \rightarrow \Phi_i$ und \vec{Q} bezeichnet die Kernkoordinaten. Im Rahmen der harmonischen Näherung können die vibronischen Wellenfunktionen als Produkte von quasi-eindimensionalen harmonischen Oszillatoren dargestellt werden. Unter der Annahme, dass die Normalmoden der Anfangs- und Endzustände dieselben sind (parallele Näherung), ergeben sich die mehrdimensionalen Franck-Condon-Faktoren als Produkte der eindimensionalen FCFs:

$$\langle \Phi_i(\vec{Q}) | \Phi_j(\vec{Q}) \rangle = \langle \chi'_1(Q_1) \cdot \chi'_2(Q_2) \dots | \chi''_1(Q_1) \cdot \chi''_2(Q_2) \dots \rangle = \langle \chi'_1(Q_1) | \chi''_1(Q_1) \rangle \cdot \langle \chi'_2(Q_2) | \chi''_2(Q_2) \rangle \dots \quad (7.9)$$

Diese eindimensionalen FCFs können analytisch berechnet werden¹³³:

$$\begin{aligned} \langle \chi'_{\nu'} | \chi''_{\nu''} \rangle &= \sqrt{\frac{2\alpha}{\alpha^2 + 1}} \cdot \sqrt{\frac{\nu'' \nu'}{2(\nu' + \nu'')}} \cdot \exp \left\{ \frac{-\delta^2}{2(\alpha^2 + 1)} \right\} \times \sum_{L=0}^{L < \min\{\nu', \nu''\}} \sum_{i=0}^{i \leq \frac{\nu' - L}{2} - 1} \sum_{j=0}^{j \leq \frac{\nu'' - L}{2} - 1} \\ &\left[\frac{1}{L!} \left(\frac{4\alpha}{1 + \alpha^2} \right)^L \cdot \frac{1}{i!} \left(\frac{1 - \alpha^2}{1 + \alpha^2} \right)^i \cdot \frac{1}{j!} \left(\frac{\alpha^2 - 1}{1 + \alpha^2} \right)^j \right. \\ &\left. \frac{1}{\nu' - 2i - L} \left(\frac{-2\alpha\delta}{1 + \alpha^2} \right)^{\nu' - 2i - L} \cdot \frac{1}{\nu'' - 2j - L} \left(\frac{2\delta}{1 + \alpha^2} \right)^{\nu'' - 2j - L} \right] \quad (7.10) \end{aligned}$$

Dabei ist

$$\alpha = \sqrt{\frac{\omega''}{\omega'}} \quad (7.11)$$

$$\delta = \Delta Q \sqrt{\omega''} \quad (7.12)$$

Die Symbole ν'' und ν' sind die Schwingungsquantenzahlen des Ausgangs- und Endzustands, ω'' und ω' die zugehörigen harmonischen Kreisschwingungsfrequenzen. Der Faktor ΔQ liefert die Verschiebung der Molekülkoordinaten zwischen dem Ausgangs- und dem Endzustand entlang der massengewichteten Normalmode.

7.1.2.1 Duschinsky Rotationen

Sind die Normalmoden des Anfangs- und Endzustands nicht annähernd parallel, so kann streng genommen die parallele Näherung nicht mehr angewendet werden. Dies bedeutet, dass die FCFs nicht mehr durch ein Produkt aus eindimensionalen Integralen (Gl. 7.9) genähert werden können. In einem solchen Fall müssen die multidimensionalen FCFs analytisch berechnet werden^{134,135}.

Für ein Molekül mit N Atomen und K Normalmoden ($K = 3N - 6$ für nicht-lineare und $K = 3N - 5$ für lineare Moleküle), sind die Normalmoden zwischen Ausgangs- und Endzustand durch eine Duschinsky-Transformation verknüpft¹³⁶:

$$\vec{Q}' = \mathbf{S} \cdot \vec{Q}'' + \vec{d}, \quad (7.13)$$

wobei die Rotationsmatrix der Normalmoden \mathbf{S} (Größe $K \times K$) durch

$$\mathbf{S} = \mathbf{L}'^T \mathbf{L}'' \quad (7.14)$$

und der Verschiebungsvektor \vec{d} (Größe K) entlang der Normalkoordinaten durch

$$\vec{d} = \mathbf{L}'^T \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} (\vec{x}_0'' - \vec{x}_0') \quad (7.15)$$

gegeben ist. Die Matrizen \mathbf{L}' und \mathbf{L}'' (Größe $K \times 3N$) sind Rechteckmatrizen, die die massengewichteten Normalvektoren in kartesischen Koordinaten des elektronischen Anfangs- und Endzustands beinhalten. Die Vektoren \vec{x}_0'' und \vec{x}_0' (Größe $3N$) sind die kartesischen Koordinaten des Moleküls in seinem elektronischen Anfangs- und Endzustand. Die Matrix \mathbf{m} ist eine Diagonalmatrix der Größe $3N \times 3N$, in der die Atommassen gespeichert sind:

$$\mathbf{m} = \text{diag} \{m_1, m_1, m_1, m_2, m_2, m_2, \dots, m_N, m_N, m_N\} \quad (7.16)$$

Damit können nun drei Arten von Anregungen abhängig vom vibronischen Quantum (Oberton) ν_i der i -ten Normalmode unterschieden werden. Das Überlappungsintegral zwischen den vibronischen Grundzuständen der beiden elektronischen Zustände ergibt sich dann gemäß¹³⁵:

$$\langle \chi_0' | \chi_0'' \rangle = \frac{2^{\frac{K}{2}} \sqrt{\|\mathbf{Q}\|}}{\sqrt{\|\mathbf{S}\|}} \left(\prod_{\eta=1}^K \frac{\omega'_\eta}{\omega''_\eta} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \vec{\delta}^T (1 - \mathbf{P}) \vec{\delta} \right\} \quad (7.17)$$

Die Franck-Condon-Faktoren für eine Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Anfangszustands in angeregte Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands werden ausgehend

von dem vorhandenen Integral $\langle \chi'_0 | \chi''_0 \rangle$ rekursiv berechnet:

$$\begin{aligned} \langle \chi'_{\nu'_1, \dots, \nu'_\xi+1, \dots, \nu'_K} | \chi''_0 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{\nu'_\xi + 1}} \left([\mathbf{1} - \mathbf{P}] \vec{\delta} \right)_\xi \langle \chi'_{\nu'_1, \dots, \nu'_\xi, \dots, \nu'_K} | \chi''_0 \rangle \\ &+ \sum_{\Theta=1}^K \sqrt{\frac{\nu'_\Theta}{\nu'_\xi + 1}} (2\mathbf{P} - \mathbf{1})_{\xi\Theta} \langle \chi'_{\nu'_1, \dots, \nu'_\Theta-1, \dots, \nu'_K} | \chi''_0 \rangle \end{aligned} \quad (7.18)$$

Die sog. hotbands - also die Übergänge von vibronisch angeregten Zuständen des elektronischen Ausgangszustands in die vibronischen Zustände des elektronisch angeregten Zustands - werden ebenfalls rekursiv berechnet:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\nu'_1, \dots, \nu'_K} | \chi_{\nu''_1, \dots, \nu''_\eta+1, \dots, \nu''_K} \rangle &= -\sqrt{\frac{2}{\nu''_\eta + 1}} \left(\mathbf{R} \vec{\delta} \right)_\eta \langle \chi_{\nu'_1, \dots, \nu'_K} | \chi_{\nu''_1, \dots, \nu''_\eta, \dots, \nu''_K} \rangle \\ &+ \sum_{\Theta=1}^K \sqrt{\frac{\nu''_\Theta}{\nu''_\eta + 1}} (2\mathbf{Q} - \mathbf{1})_{\eta\Theta} \langle \chi_{\nu'_1, \dots, \nu'_K} | \chi_{\nu''_1, \dots, \nu''_\Theta-1, \dots, \nu''_K} \rangle \\ &+ \sum_{\xi=1}^K \sqrt{\frac{\nu''_\xi}{\nu''_\eta + 1}} (\mathbf{R})_{\eta\xi} \langle \chi_{\nu'_1, \dots, \nu'_\xi-1, \dots, \nu'_K} | \chi''_0 \rangle \end{aligned} \quad (7.19)$$

Die Matrizen \mathbf{J} , \mathbf{Q} , \mathbf{R} und \mathbf{P} sind quadratische $K \times K$ -Matrizen, die unterschiedliche Transformationen der Rotationsmatrix \mathbf{S} beschreiben:

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\lambda}' \mathbf{S} \boldsymbol{\lambda}''^{-1} \quad (7.20)$$

$$\mathbf{Q} = (\mathbf{1} - \mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \quad (7.21)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{J} \mathbf{Q} \mathbf{J}^T \quad (7.22)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{Q} \mathbf{J}^T \quad (7.23)$$

Der Vektor $\vec{\delta}$ hat die Länge K und beschreibt eine frequenzgewichtete Verschiebung:

$$\vec{\delta} = \boldsymbol{\lambda}' \vec{d} \quad (7.24)$$

Diese Frequenzwichtung ergibt sich aus den Diagonalmatrizen $\boldsymbol{\lambda}''$ und $\boldsymbol{\lambda}'$:

$$\boldsymbol{\lambda}'' = \text{diag} \left\{ \sqrt{\omega''_1}, \sqrt{\omega''_2}, \dots, \sqrt{\omega''_K} \right\} \quad (7.25)$$

$$\boldsymbol{\lambda}' = \text{diag} \left\{ \sqrt{\omega'_1}, \sqrt{\omega'_2}, \dots, \sqrt{\omega'_K} \right\} \quad (7.26)$$

Die Gesamtzahl der vibronischen Zustände N_{vib} mit bis zu M Quanten für ein Molekül mit N Normalmoden ergibt sich dann kombinatorisch gemäß:

$$N_{vib} = \left[1 + \sum_{k=1}^M \binom{N+k-1}{N-1} \right]^2 \quad (7.27)$$

Glücklicherweise sind die Werte der meisten Franck-Condon-Faktoren sehr klein, was dazu führt, dass nicht alle berechnet werden müssen.

7.1.2.2 Das Program ezSpectrum

Die Berechnung der Franck-Condon-Faktoren ist unabhängig von der verwendeten quantenchemischen Methode und benötigt lediglich die Normalmoden und Frequenzen sowie die Geometrien des Moleküls in seinen einzelnen elektronischen Zuständen. Aus diesem Grund ist es nicht nötig, die Berechnung der FCFs in MSINDO zu implementieren. Ein frei verfügbares Programm zur Berechnung von FCFs ist ezSpectrum¹³⁷, welches Franck-Condon-Faktoren im Rahmen der harmonischen Näherung berechnen kann. Es kann sowohl die FCFs aus der parallelen Approximation als auch mit Duschinsky-Rotationen berechnen, wobei der Überlapp analytisch berechnet wird. Im Input werden lediglich die Minimumgeometrien, die harmonischen Frequenzen und die Normalmoden der jeweiligen elektronischen Zustände benötigt. Programmiersprachen des Programms sind Python und C. Als Ausgabe werden sowohl die FCFs als auch die Intensitäten der Signale gemäß einer temperaturabhängigen Boltzmann-Statistik

$$I = \langle \chi' | \chi'' \rangle^2 \cdot e^{-E''/kT} \quad (7.28)$$

angegeben. Hierbei entspricht die Energie E'' der Energie des vibronischen Ausgangszustands relativ zum Schwingungsgrundzustand.

7.1.3 Spektrensimulation mit MSINDO

Um nun mit MSINDO schwingungsgekoppelte Spektren simulieren zu können, müssen mehrere Rechnungen durchgeführt werden. Zunächst muss die Grundzustandsgeometrie optimiert werden und bei dieser Geometrie Schwingungsrechnungen des Grundzustands durchgeführt werden. Die daraus resultierenden Frequenzen und Normalmoden müssen gespeichert werden und später bei der Berechnung der FCFs verwendet werden. Anschließend muss zunächst eine MSINDO-sCIS/UCIS-Rechnung durchgeführt werden. Anhand der Oszillatorstärken der einzelnen Zustände können dann die zu optimierenden angeregten Zustände ausgewählt werden. Danach müssen diese Zustände in ihrer Geometrie optimiert werden und zu diesen Geometrien Schwingungsrechnungen durchgeführt werden. Auch die hier resultierenden Frequenzen und Normalmoden werden neben den adiabatischen Anregungsenergien gespeichert. Mit diesen Ergebnissen können dann die unterschiedlichen Inputs für das Programm ezSpectrum vorbereitet werden. Um die Berechnung zu beschleunigen, sollten vorher die Normalmoden so sortiert werden, dass sich diese in maximaler Übereinstimmung befinden. Dann werden die FCFs zur Erzeugung eines Linienspektrums mit temperaturabhängiger Intensität berechnet. Die Intensitäten dieser Linien werden dann abhängig vom elektronischen Zustand mit dessen elektronischer Oszillatorstärke multipliziert, um die Dipolnäherung abzuschließen. Da experimentelle Spektren meist aber keine Linienspektren sind, wird nun eine Umhüllende simuliert, indem jede Linie des Spektrums mit einer Lorentzkurve mit fester Halbwertsbreite (Standardwert 5 nm) umhüllt wird. Die Linearkombination all dieser Lorentzprofile ergibt schließlich das vollständige simulierte Spektrum. Ein Fließschema für die Spektrensimulation ist in Abb. 7.2 angegeben. Insgesamt wurde der vollständige Durchlauf durch dieses Fließschema mit einem Python-Skript (`msinspectsim.py`) realisiert. Dieses benötigt als Input nur eine Startstruktur für die Berechnung und führt dann alle Schritte automatisch durch. Damit wurde ein "Black Box"-Programm erzeugt, welches es dem Nutzer ermöglicht, vollständige Spektrensimulationen durchzuführen, ohne detailliertes technisches Vorwissen zu benötigen.

Bei den MSINDO-Rechnungen ist darauf zu achten, dass ein hohes Maß an numerischer Genauigkeit angelegt wird. So werden bei der Berechnung der Schwingungen grundsätzlich sehr strenge Konvergenzkriterien angesetzt. Das SCF-Konvergenzkriterium liegt bei 10^{-12} a. u. für die Energie im Grundzustand und bei den angeregten Zuständen liegt die Konvergenzschranke für die Energie bei 10^{-10} a. u..

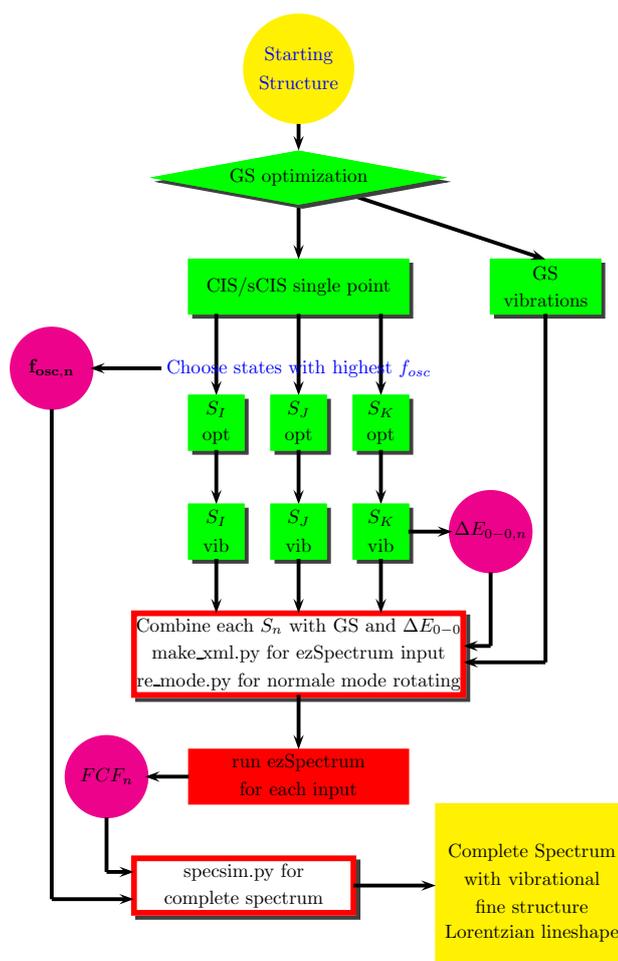


Abbildung 7.2: Benötigte Rechnungen für die Spektrensimulation mit MSINDO. Der vollständige Durchlauf aller nötigen Rechnung ist mit dem Skript msinspeccsim.py realisiert.

7.1.4 Spektrensimulation von 5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]dithiophen

Aufgrund dessen, dass das Molekül 5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]dithiophen (Punktgruppe C_{2v} siehe Abbildung 7.3) ein potentieller Kandidat als Donor in modernen organischen Solarzellen ist, wurde dessen vollständiges Absorptionsspektrum inklusive der vibronischen Kopplung simuliert. Dazu wurde zunächst die Geometrie des Grundzustands optimiert. Ausgehend von dieser Struktur wurden die vertikalen Anregungsenergien mit den zugehörigen Oszillatorstärken berechnet. Die Ergebnisse der MSINDO-sCIS-Rechnung zu diesem Molekül finden sich in Tabelle 7.1. Es wurden vier Zustände gefunden, deren Oszillatorstärken groß genug sind, um im Spektrum sichtbar zu sein.

7.1.4.1 Optimierung angeregter Zustände

Diese vier sichtbaren Anregungen lassen sich gemäß ihrer größten sCIS-Amplituden als HOMO-1 nach LUMO+1 (1^1B_2 -), HOMO nach LUMO (2^1A_1 -), HOMO nach LUMO+3 (2^1B_2 -) und HOMO-1 nach LUMO+3 (3^1A_1 -)Übergänge beschreiben. Dabei ist die erste Anregung ein $n - \sigma^*$ -Übergang, die letzte betrachtete Anregung ein $\sigma - \pi^*$ -Übergang und die beiden anderen sind $\pi - \pi^*$ -Übergänge. Diese vier Zustände wurden für Strukturoptimierungen ausgewählt. Die daraus resultierenden adiabatischen Anregungsenergien und ihre Oszillatorstärken finden sich ebenfalls in Tab. 7.1. Hier zeigt sich, dass der 2^1A_1 -Zustand den größten Energiegewinn (≈ 0.5 eV) erzielt, wenn dieser nach der vertikalen Anregung in sein Minimum relaxiert wird. Insgesamt ändert sich die Lage der Energien in der Form, dass die ersten beiden Anregungen näher

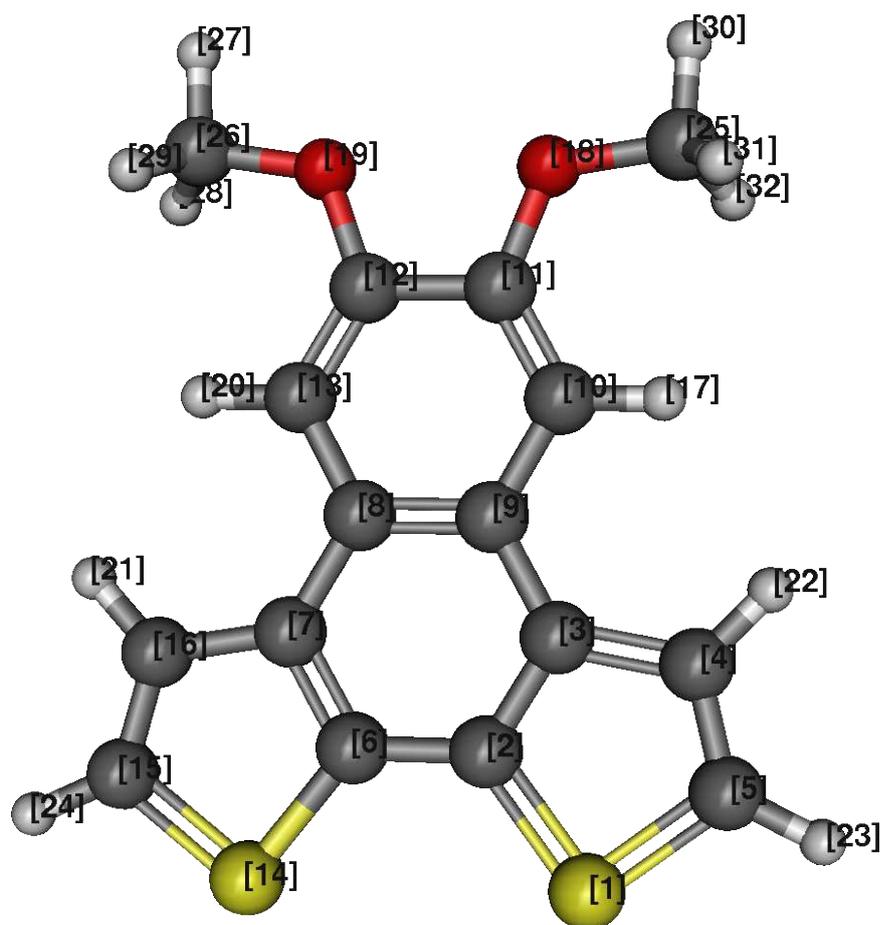


Abbildung 7.3: Struktur des 5,6-Dimethylnaphthodithiophen und die verwendete Nummerierung der Atome.

zusammenrücken und der Abstand zwischen den niedrigeren beiden und den beiden höher liegenden Anregungen vergrößert wird. Die Oszillatorstärken, die nun für den Übergang in den Grundzustand ermittelt werden, ändern sich zum Teil drastisch, obwohl sich die Geometrien nur geringfügig ändern (vgl. Tab. 7.2 und Tab. 7.3). Eine Übersicht über die Abstandsänderungen ist in Tabelle 7.2 angegeben, Änderungen der Winkel finden sich in Tabelle 7.3. Auffällig ist hierbei, dass sich die Winkel in den angeregten Zuständen mit B_2 -Symmetrie kaum ändern (unterhalb von 1.2°).

Im ersten angeregten Zustand (1^1B_2) besteht die größte Änderung in der Aufweitung der C2-C3-Bindung und ihrer symmetrieäquivalenten C6-C7-Bindung (vgl. Abb. 7.3), sowie in der Verkürzung der C2-C6-Bindung. Insgesamt kommt es bei der Anregung zu einer Aufweitung der senkrecht zur σ_v -Spiegelebene stehenden C-C-Bindungen (C11-C12, C8-C9 und C2-C6), während sich die übrigen Abstände im Naphthalinsystem verkürzen. Zusätzlich wird noch die C4-C5-Bindung und ihr Symmetrieäquivalent (C15-C16)

Tabelle 7.1: Sichtbare elektronische Anregungen im 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen. Energien in eV.

Zustand	Symmetrie	Anregung	Vertikale Anregung		adiabatische Anregung	
			ΔE_{vert}	f_{osc}	ΔE_{0-0}	f_{osc}
S_1	1^1B_2	$n - \sigma^*$	4.07	0.032	3.87	0.094
S_6	2^1A_1	$\pi - \pi^*$	4.71	0.160	4.29	0.191
S_9	2^1B_2	$\pi - \pi^*$	5.17	0.192	5.06	0.230
S_{12}	3^1A_1	$n - \pi^*$	5.46	0.240	5.35	0.104

Kapitel 7. Anwendungen

Tabelle 7.2: Abstandsänderungen in den angeregten Zuständen verglichen mit dem Grundzustand von 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen. Nur Änderungen von symmetrieeinäquivalenten Abständen mit Beträgen größer als 0.01 Å sind angegeben. Alle Werte in Å. Nummerierung siehe Abb. 7.3.

$S_1, 1^1B_2$		$S_6, 2^1A_1$		$S_9, 2^1B_2$		$S_{12}, 3^1A_1$	
Parameter	Änderung	Parameter	Änderung	Parameter	Änderung	Parameter	Änderung
C2-C3	0.045	C2-C3	0.033	C3-C4	-0.024	S1-C2	0.021
C2-C6	-0.037	C2-C6	-0.019	C3-C9	0.016	S1-C5	-0.016
C3-C4	-0.026	C3-C9	-0.024	C4-C5	0.015	C2-C3	0.024
C4-C5	0.010	C8-C9	0.073	C8-C9	0.019	C2-C6	-0.020
C8-C9	0.025	C9-C10	-0.029	C9-C10	-0.020	C3-C4	-0.013
C8-C13	-0.019	C10-C11	0.035	C10-C11	0.017	C4-C5	0.020
C10-C11	0.017	C11-C12	-0.018	C11-C12	0.011	C8-C9	0.013
C11-C12	-0.016	C11-O18	-0.011	C11-O18	-0.010		

Tabelle 7.3: Winkeländerungen in den angeregten Zuständen verglichen mit dem Grundzustand von 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen. Nur Änderungen von symmetrieeinäquivalenten Winkeln mit Beträgen größer als 1.25° sind angegeben. Alle Werte in °. Nummerierung siehe Abb. 7.3.

$S_6, 2^1A_1$		$S_{12}, 3^1A_1$			
Parameter	Änderung	Parameter	Änderung	Parameter	Änderung
C11-C10-H17	-1.2	S1-C2-C3	-2.4	C2-S1-C5	1.3
		C2-C3-C4	1.3	C2-C3-C9	-2.7
		C2-C6-C7	1.4	C3-C9-C8	1.3
		C3-C9-C10	-1.3	C4-C3-C9	1.3

vergrößert. Als Ursache für sämtliche Geometrieänderungen muss eine Umverteilung der Elektronen und das Besetzen von antibindenden Orbitalen (vgl. Abb. A.1) angesehen werden. Es lässt sich deutlich erkennen, dass bei der Anregung vom HOMO-1 in das LUMO+1 Elektronen in die drei weiter oben diskutierten Bindungen doniert werden. Da dadurch diese Bindungen stabilisiert werden, verringern sich entsprechend Abstände. Diese Elektronen stammen aus den π -Orbitalen um die Atome C3 und C10 (bzw. C7 und C13). Da diese durch die Anregung depopuliert werden, wird diese Bindung geschwächt und die Kern-Kern-Abstoßung sorgt dafür, dass sich die C-C-Bindungen verlängern.

Im S_6 -Zustand (2^1A_1) erfolgt die Anregung vom HOMO in das LUMO. Die einzige starke Winkeländerung (C11-C10-H17) lässt sich durch eine Erhöhung der Elektronendichte in der C11-C10-Bindung erklären. Die stärkste Abstandsänderung (C8-C9) von 0.074 Å lässt sich anhand der Orbitale ebenfalls relativ leicht erläutern. So werden aus dem HOMO, in dem an dieser Stelle eine starke π -Wechselwirkung zwischen den Orbitalen an C8 und C9 vorliegt, ein Elektron entfernt. Dieses wird im LUMO verteilt, wo die Orbitale dieser beiden Atome keine Rolle spielen. Dadurch wird diese π -Bindung stark destabilisiert und es kommt zu einer Vergrößerung des interatomaren Abstandes. Gleiches gilt für den Abstand zwischen C11 und C12, allerdings ist hier die Aufweitung nicht ganz so groß, weil die Überlappung der p -Orbitale nicht so groß ist wie bei der C11-C12- π -Bindung. Beim C2-C6-Abstand ist die Situation etwas anders. Hier ist im HOMO nur eine geringe π -Überlappung vorhanden, während im LUMO diese Überlappung vergrößert wird. Daher wird dieser Abstand nicht vergrößert sondern verkleinert. Bei den Bindungen C2-C3 und C10-C11 kommt es zu einer Abstandsvergrößerung, weil durch die Population des LUMOs Elektronen in ein lokales antibindendes σ -Orbital doniert werden, was die gesamte Bindung zwischen diesen Orbitalen destabilisiert.

Im zweiten angeregten Zustand mit B_2 -Symmetrie (S_9) erfolgt die Anregung vom HOMO ins LUMO+3. Hierbei werden ganz eindeutig die π -Bindungen zwischen den Atomen C2 und C6, C8 und C9 sowie C11 und C12 zu Gunsten einer Besetzung der komplementären antibindenden π^* -Orbitale depopuliert. Dies spiegelt sich auch in der Struktur wieder, da alle diese Abstände vergrößert werden. Da sich der Anteil der

Orbitale auf die anderen Bindungen an diesen Atomen verringert, werden die übrigen Bindungen ebenfalls destabilisiert und es kommt zu einer Vergrößerung der Abstände. Da die antibindende Linearkombination der Orbitale zwischen C11 und O18 depopuliert wird, stabilisiert sich diese Bindung und ihre Länge wird verkürzt.

Die letzte angeregte Struktur, die optimiert wurde, ist der 3^1A_1 -Zustand, welcher im Wesentlichen einen Übergang vom HOMO-1 in das LUMO+3 repräsentiert. Hier sind die Geometrieänderungen am stärksten und diese lassen sich offensichtlich nicht mehr im einfachen MO-Bild erklären. Ursache dafür ist, dass die MSINDO-sCIS-Amplitude dieser CSF nur noch bei 0.52 liegt und die Amplituden mehrerer weiterer CSFs zum Teil sehr hoch sind. Hier hilft eine Analyse der Dichtematrix, die eindeutig angibt, wie die Ladung umverteilt wird. Dabei zeigt sich ein eindeutiges Bild. So wird die Nettoladung am C2 erniedrigt und am C5 erhöht, was dazu führt, dass sich der S1-C2-Abstand erhöht, während der S1-C5-Abstand verkürzt wird. Dadurch, dass sowohl am C2 als auch am C6 die Elektronenzahlen erniedrigt werden, verkürzt sich der dortige Abstand. Sämtliche Winkeländerungen (vgl. Tab. 7.3) lassen sich durch entsprechende Ladungsumverteilungen erklären.

7.1.4.2 Schwingungen angeregter Zustände und Franck-Condon-Faktoren

Um das Spektrum vollständig und unter Berücksichtigung der vibronischen Kopplungsterme zu simulieren, müssen für jeden der ausgewählten Zustände Schwingungsrechnungen durchgeführt werden. Anschließend können mit Hilfe der Moden und Frequenzen der einzelnen elektronisch angeregten Zustände die FCFs berechnet werden. Dies wurde mit dem Programm ezSpectrum¹³⁷ durchgeführt. Hierbei wurden jeweils die ersten drei Schwingungszustände des Grundzustands und die ersten vier Schwingungszustände der angeregten Zustände verwendet. Als Energielimits der verwendeten Schwingungszustände wurden für den Grundzustand 0.09 eV und für den angeregten Zustand 1.00 eV ausgewählt. Berechnet wurden dann nur Signale mit Franck-Condon-Faktoren größer als $5 \cdot 10^{-5}$. Zur Spektrensimulation wurden die resultierenden Intensitäten bei 300 K (vgl. Gl. 7.28) mit der elektronischen Oszillatorstärke der vertikalen Anregung multipliziert und jedem Signal ein Lorentzprofil mit fester Halbwertsbreite ($\gamma = 2$ nm) zugeordnet. Die daraus resultierenden Funktionen wurden addiert und damit an jedem Punkt im Spektrum die Intensität berechnet:

$$I(v) = \sum_{FCF} I_{calc}(FCF) \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + (v - v(FCF))^2} \quad (7.29)$$

Dabei wurde jedes Wellenlängen-Intensitätspaar ($I_{calc}(FCF)$, $v(FCF)$) aller berechneten FCFs verwendet. Die in Abb. 7.4 dargestellten Spektren wurden mit einer Auflösung von 1 nm berechnet. Abbildung 7.4b zeigt das gesamte Spektrum. Die aufgelösten Spektren der einzelnen Zustände sind in Abb. 7.4c bis Abb. 7.4f dargestellt, zum Vergleich ist das experimentelle Spektrum in Abb. 7.4a angegeben. Es zeigt sich in allen Fällen, dass die fundamentale 0-0-Schwingungsanregung die größte Intensität hat. Aufgrund der Population der Schwingungszustände mit einer Boltzmann-Statistik (vgl. Gl 7.28) ist dieses Signal im Spektrum am intensivsten. Dies zeigt erneut, dass die allgemeine Näherung von simulierten Spektren aus adiabatischen Anregungsenergien (s. Abb 7.4b) durchaus eine Berechtigung hat, da die Schwingungskorrektur für Grund- und angeregten Zustand Werte in der selben Größenordnung liefert.

Betrachtet man nun den ersten sichtbaren angeregten Zustand mit B_2 -Symmetrie (Abb. 7.4c), so erkennt man, dass vor der stärksten Anregung ($0, 0 \rightarrow 0, 0$ vgl. Abb. 7.5a und Abb. 7.6a) drei relativ intensive Signale zu erkennen sind. Diese Signale gehören zu den sog. hotbands, welche in diesem Fall Anregungen aus den ersten beiden Obertönen und der Fundamentalschwingung des dritten Schwingungszustands des elektronischen Grundzustands in den elektronisch angeregten Schwingungsgrundzustand sind ($2, 2 \rightarrow 0, 0$; $2, 1 \rightarrow 0, 0$ und $2, 0 \rightarrow 0, 0$, vgl. Abb. 7.5). Die nachfolgenden Anregungen unterteilen sich in zwei Gruppen. Die erste Gruppe sind die Anregungen aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands in den

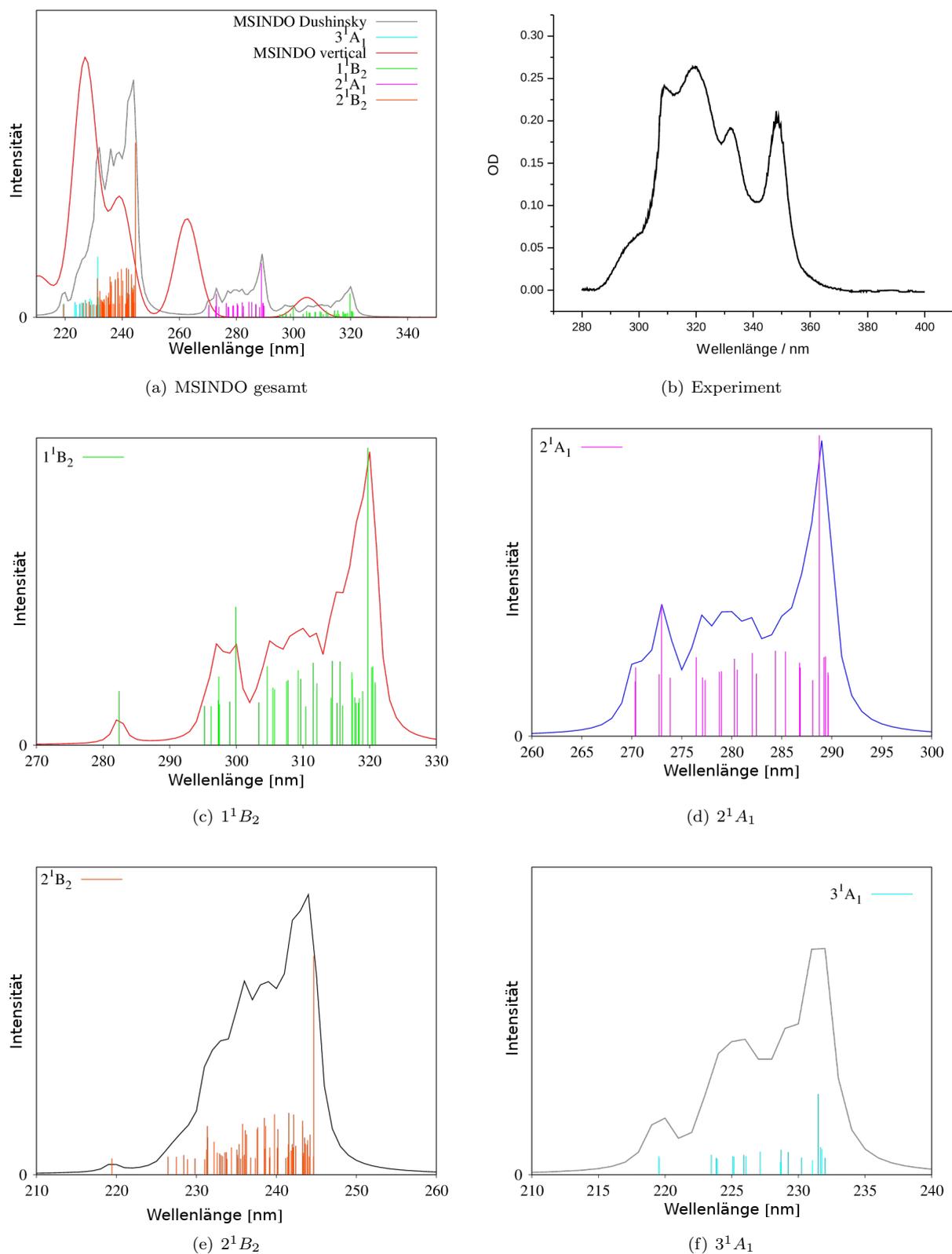


Abbildung 7.4: Schwingungsgekoppelte simulierte Spektren der einzelnen Zustände und das experimentelle Spektrum von 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen. Das experimentelle Spektrum ist in (a), das vollständig mit MSINDO-sCIS simulierte Spektrum in (b) gezeigt. (c) bis (f) zeigen die einzelnen schwingungs aufgelösten Kurven der einzelnen Zustände.

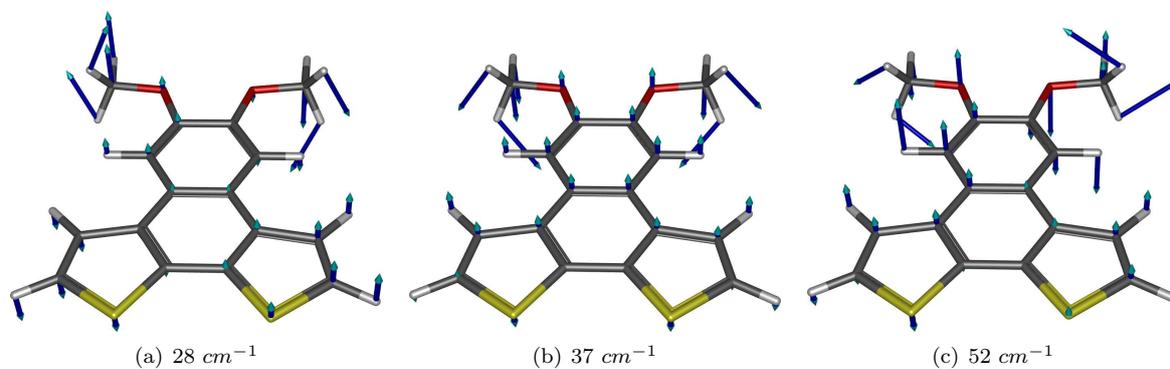


Abbildung 7.5: Tiefste Schwingungsmoden des Grundzustands von 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen.

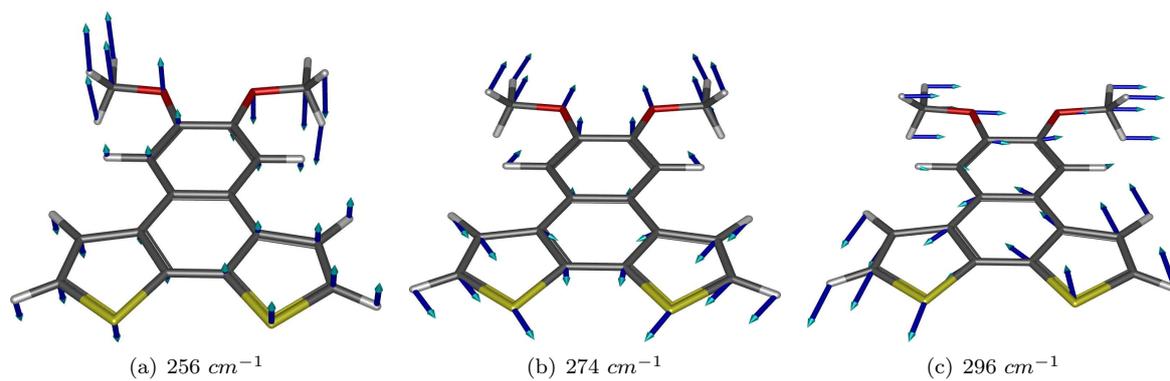


Abbildung 7.6: Energetisch niedrigste Schwingungsmoden des 1^1B_2 -Zustands von 5,6-Dimethylnaphtho-[2,1-b:3,4-b]-dithiophen.

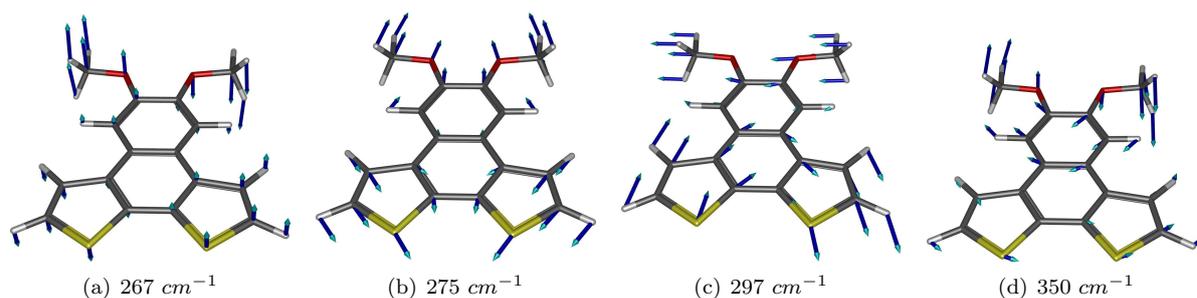


Abbildung 7.7: Schwingungsmoden des 2^1A_1 -Zustands von 5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]-dithiophen.

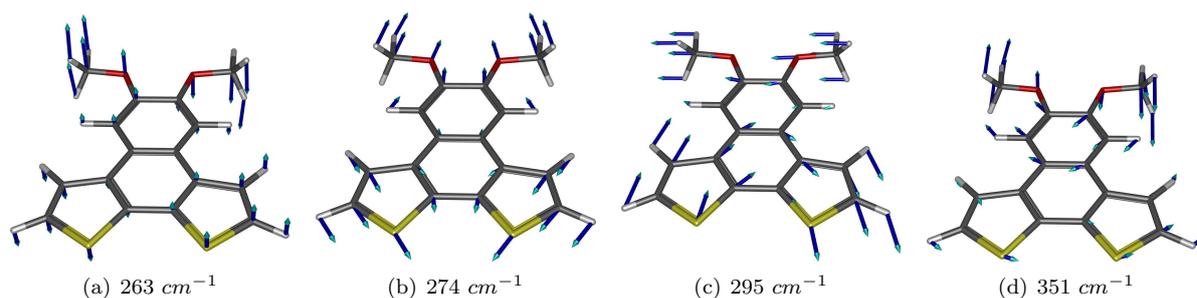


Abbildung 7.8: Schwingungsmoden des 2^1B_2 -Zustands von 5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]-dithiophen.

ersten angeregten Schwingungszustand des elektronisch angeregten 1^1B_2 -Zustands. Diese haben eine sehr kleine Intensität mit Ausnahme des Signals bei 300 nm, welches eine solche Anregung in den 75ten Oberton des ersten angeregten Schwingungszustands des elektronisch angeregten Zustands repräsentiert ($0,0 \rightarrow 1,75$, vgl. Abb. 7.6b). Die zweite Gruppe sind Anregungen aus dem Schwingungsgrundzustand in den zweiten angeregten Schwingungszustand. Dabei sind die deutlichsten Signale die Anregungen in den sechsten und neunzehnten Oberton ($0,0 \rightarrow 2,0$ bei 314 nm, $0,0 \rightarrow 2,6$ bei 311 nm, $0,0 \rightarrow 2,19$ bei 304 nm, vgl. Abb. 7.6c). Das wesentlich höher liegende sichtbare Signal bei 282 nm gehört ebenso zu einer Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand in den zweiten angeregten Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands ($0,0 \rightarrow 2,75$). Das einzig intensiv erscheinende hotband befindet sich bei 315.5 nm und ist eine Anregung aus dem ersten angeregten Schwingungszustand in den ersten angeregten Schwingungszustand des 1^1B_2 -Zustands ($1,5 \rightarrow 1,8$), welches zwei etwas schwächer sichtbare hotbands als direkte Nachbarn hat (316 nm und 315 nm). Diese stammen aus den selben Schwingungszuständen mit unterschiedlichen Obertönen.

Im zweiten elektronisch angeregten Zustand sind die FCFs prinzipiell kleiner als im 1^1B_2 -Zustand (Faktor $\frac{1}{2}$), durch das höhere elektronische Übergangsdipolmoment (Faktor 3) sind sie dennoch im gesamten Spektrum intensiver. Die beiden herausragenden Signale sind der $0 \rightarrow 0$ -Übergang bei 288 nm und die Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands in den 74ten Oberton des ersten angeregten Schwingungszustands von 2^1A_1 ($0 \rightarrow 1,74$, vgl. Abb. 7.7b) bei 273 nm. Auch hier sind wieder deutlich vor dem $0 \rightarrow 0$ -Übergang im Bereich 289.7 bis 289.3 nm vier hotbands zu erkennen, die auch hier aus dem zweiten angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands in den Schwingungsgrundzustand des 2^1A_1 -Zustands erfolgen ($2,3 \rightarrow 0$; $2,2 \rightarrow 0$; $2,1 \rightarrow 0$ und $2,0 \rightarrow 0$, vgl. Abb. 7.7a). Von den Anregungen aus dem Grundzustand in den zweiten schwingungsangeregten Zustand ist lediglich der fundamentale Übergang ($0,0 \rightarrow 2,0$, vgl. Abb. 7.7c) bei 284.4 nm intensiv. Interessanterweise sind die intensivsten hotbands bei diesem elektronisch angeregten Zustand die Übergänge in den dritten schwingungsangeregten Zustand von 2^1A_1 (vgl. Abb. 7.7d). Diese sind $1,0 \rightarrow 3,0$ bei 282.5 nm und der $1,5 \rightarrow 3,7$ Übergang bei 277.3 nm.

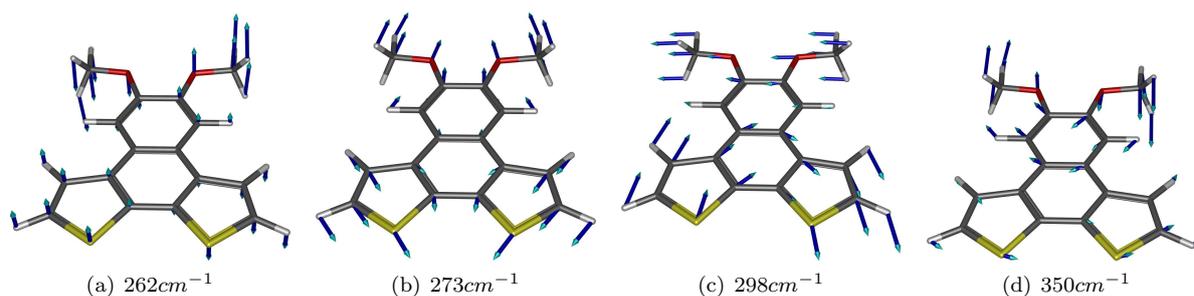


Abbildung 7.9: Schwingungsmoden des 3^1A_1 -Zustands von 5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]-dithiophen.

Der elektronisch angeregte 2^1B_2 -Zustand zeigt eine deutliche Schwingungsverbreiterung. Auch hier ist wieder der $0 \rightarrow 0$ Übergang der intensivste (vgl. Abb. 7.8a) bei 245 nm. Erstaunlicherweise sind die Überlappungsintegrale zwischen dem Schwingungszustand im elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Schwingungszustand des 2^1B_2 -Zustands verschwindend gering und daher im Spektrum kaum sichtbar. Dominiert wird diese Schwingungsverbreiterung durch eine wesentlich höhere Anzahl an hotbands als durch andere Anregungen. Dabei sind insbesondere die Anregungen des Typs $1, n \rightarrow 1, m$ (vgl. Abb. 7.8b) sehr deutlich im Bereich von 242 bis 244 nm zu erkennen. Danach folgen Anregungen in den zweiten angeregten Schwingungszustand des 2^1B_2 -Zustands (Abb. 7.8c), die allerdings keine hotband repräsentieren. Hier sind nur Anregungen des Typs $0, 0 \rightarrow 2, n$ mit hoher Intensität vorhanden. Zusätzlich sind noch zwei weitere hotbands zu erkennen, die den dritten angeregten Schwingungszustand (Abb. 7.8d) von 2^1B_2 berücksichtigen ($1, 0 \rightarrow 3, 0$ bei 240 nm und $1, 5 \rightarrow 3, 8$ bei 236 nm). Der noch deutlich zu erkennende Übergang bei 219 nm gehört hier zu einer Anregung in den vierten angeregten Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands ($0, 0 \rightarrow 4, 33$), der in der Gesamtbetrachtung des Spektrums wichtig wird, weil dieser den Schultereffekt bei 220 nm verstärkt, der auch im experimentellen Spektrum deutlich zu erkennen ist.

Der letzte betrachtete elektronisch angeregte Zustand ist der 3^1A_1 -Zustand. Auch hier zeigt sich wieder, dass die fundamentale Anregung $0 \rightarrow 0$ (vgl. Abb. 7.9a) bei 231.5 nm die höchste Intensität hat. Ebenfalls finden sich wieder drei diesem Signal vorgelagerte hotbands, die den Übergängen aus dem zweiten angeregten Schwingungszustand in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands zuzuordnen sind ($2, 2 \rightarrow 0$; $2, 1 \rightarrow 0$ und $2, 0 \rightarrow 0$ im Bereich von 232.0 nm bis 231.5 nm). Sämtliche nachfolgenden Signale, die alle Anregungen des Typs $0 \rightarrow 2, n$ (vgl. Abb. 7.9c) entsprechen, sind nur von sehr geringer Intensität. Die fundamentale $0 \rightarrow 1, 0$ -Anregung ist im Spektrum nicht sichtbar. Anregungen in den ersten angeregten Schwingungszustand (vgl. Abb. 7.9b) von 3^1A_1 werden nur durch hotbands im Spektrum sichtbar ($1, 11 \rightarrow 1, 2$ bei 231 nm, $1, 6 \rightarrow 1, 3$ bei 230.2 nm, $1, 5 \rightarrow 1, 8$ bei 229.2 nm und $1, 15 \rightarrow 1, 21$ bei 228.7 nm), deren Intensität i. A. etwas geringer ist als die der $0 \rightarrow 2, n$ -Anregungen. Als weitere hotband-Anregung findet sich ein Signal bei 223.9 nm, welches eine Anregung aus dem ersten schwingungsangeregten Zustand des elektronischen Grundzustands in den vierten schwingungsangeregten Zustand (vgl. Abb. 7.9d) des elektronisch angeregten Zustands entspricht ($1, 5 \rightarrow 3, 8$).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle Schwingungsverbreiterungen im Spektrum von zwei Anregungstypen dominiert werden. Dies sind bei allen Signalen die Anregungen des Typs $0, 0 \rightarrow 2, n$ und die hotbands vom Typ $1, n \rightarrow 1, m$. Außerdem verfügt jeder Zustand über hotband-Anregungen von geringerer Energie als der fundamentalen Anregung $0 \rightarrow 0$, die aber grundsätzlich aus dem zweiten angeregten Schwingungszustand in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands erfolgen. Dies bedeutet, dass die Überlappung zwischen den Schwingungswellenfunktion $1, n \rightarrow 0, 0$ und $0, 0 \rightarrow 1, n$ verschwindend gering sind, so dass sie im Spektrum keine Rolle spielen.

Der Vergleich mit dem experimentellen Spektrum zeigt sowohl die Stärken als auch die Schwächen der Spektrensimulation mit MSINDO-sCIS in Verbindung mit dem Program ezSpectrum. Beginnend mit den

Tabelle 7.4: Rechenzeiten der Spektrensimulation aufgeteilt in die einzelnen entscheidenden Schritte. Alle Zeiten in Sekunden.

Zustand \ Rechnung	Optimierung	Schwingungen	FCF	Gesamt
Grundzustand	4.1	448.4	—	452.4
1^1B_2	44.6	103.9	18513	18662.5
2^1A_1	39.1	91.1	30297	30419.2
2^1B_2	39.8	300.9	22477	22817.7
3^1A_1	48.2	307.1	22965	23320.3
Gesamt	175.8	1251.4	94252	95672.1

Schwächen kann man aus diesen Rechnungen schließen, dass es ein Fehler war, Oszillatorstärken nicht in die Parametrisierung einfließen zu lassen, da der 1^1B_2 -Zustand eine zu schwache Intensität zeigt (auch im Vergleich mit TD-DFT-Rechnungen¹³⁸). Die Fehler in der Lage der Signale liegen dagegen im schon vorher festgestellten Fehlerbereich von 0.5 eV. Die Stärken zeigen sich in der qualitativ richtigen Wiedergabe der Signale im Spektrum, so kann die im Experiment bei ca. 300 nm auftretende Schulter, nach einer Verschiebung des Spektrums um 0.5 eV, durch einen vibronischen Übergang ($0, 0(1A_1) \rightarrow 4, 33(2^1B_2)$) eindeutig zugeordnet werden. Auch die dicht beieinander liegenden 2^1B_2 - und 3^1A_1 -Zustände, deren vibronische Kopplungsterme zu einer Überlagerung führen, können durch die hier durchgeführten Rechnungen erklärt werden.

Auch ein Blick auf die Rechenzeiten zeigt erwartungsgemäß erneut die Stärke einer semiempirischen Methode (Tab. 7.4). So beläuft sich die Gesamtrechenzeit für die vollständige Spektrensimulation fast 27 Stunden, von denen aber gerade einmal rund 24 Minuten auf die Strukturoptimierung und die Berechnung der Schwingungsmoden benötigt werden. Der Hauptanteil liegt in der Berechnung der Franck-Condon-Faktoren, die mit über 26 Stunden zu Buche schlagen. Hätte man hier eine ab initio-Methode verwendet, würde das Verhältnis umgekehrt werden, da dann die Strukturoptimierungen und Schwingungsrechnung die Rechenzeit dominieren. Dies würde eine vollständige Spektrenberechnung inklusive der FCFs bereits von mittelgroßen Molekülen unmöglich machen. Es zeigt sich also, dass die Vorteile der MSINDO-sCIS-Methode nicht nur ausschließlich auf große Systeme beschränkt sind.

7.2 “Light-harvesting” Polymere

Supramolekulare Aggregate von chromophoren Molekülen, welche unter anderem aus formgebenden Makrozyklen bestehen, sind in den letzten Jahren auf ihre Anwendung in neuen organischen Solarzellen getestet worden^{139–143}. Als ein prominentes Beispiel wurde das kovalent durch einen Makrozyklus verkapselte Poly-paraphenylene-ethynylene-butadien (s. Abb. 7.10) aus der Gruppe Höger verwendet, um eine Spektrensimulation und Zustandsanalyse durchzuführen. Soweit bekannt wurde bisher noch nie ein solches System durch quantenchemische Rechnungen mit einem 1D-periodischen Ansatz beschrieben. Für die Konvergenz der CCM-Zelle wurden Oligomere bis hin zum Hexamer als Einheitszellen verwendet. Allerdings zeigte sich eine Konvergenz der angeregten Zustände schon beim Dimer als CCM-Superzelle. Zum Vergleich wurde mit ORCA 2.7.0 eine TD-B3LYP/TZVP-Rechnung mit einem molekularen Monomer (abgesättigt durch Wasserstoffatome) durchgeführt. Die Spektren wurden simuliert, indem Gauss-Profile mit einer festen Halbwertsbreite über die entsprechenden Signale gelegt wurden:

$$I(\nu) = \sum_k^{States} f_{osc}(k) \exp(-a\nu(k)^2) \quad (7.30)$$

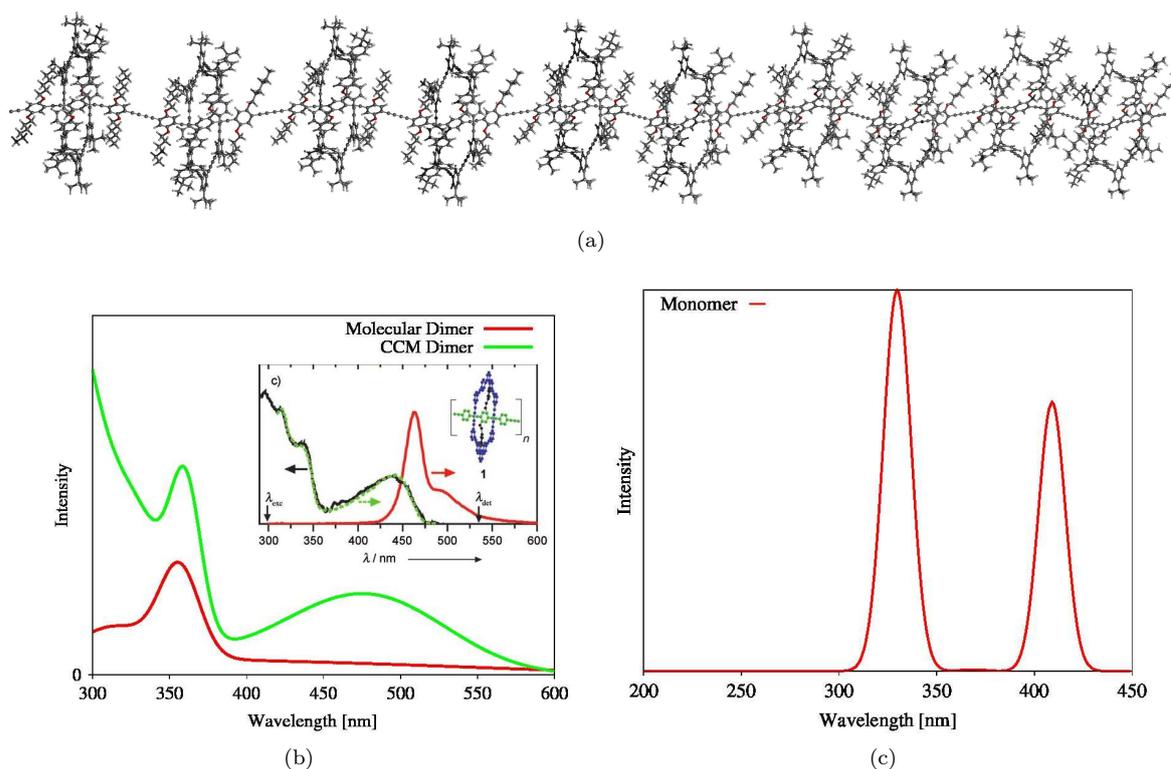


Abbildung 7.10: Kovalent verkapseltes Polymer, welches sich als Licht/Energiewandler eignet (Decamer in (a)). Das mit MSINDO-sCIS berechnete Spektrum zeigt, warum das CCM nötig ist (b), während TD-B3LYP im molekularen Monomermodell versagt (c). Das experimentelle Spektrum¹³⁹ ist in (b) dargestellt.

Das MSINDO-sCIS-Spektrum für den molekularen und den CCM-Fall ist in Abb. 7.10b gezeigt, dort ist zum Vergleich auch das experimentelle Spektrum¹³⁹ angegeben. Das TD-B3LYP-Spektrum ist in Abb. 7.10c gezeigt. Der Vergleich der drei Spektren zeigt, dass MSINDO-sCIS eine bessere Beschreibung des experimentellen Spektrens liefert, wenn das CCM verwendet wird. Die molekulare Rechnung reproduziert nicht das niedrig liegende breite Signal. Die Ursache dafür lässt sich durch eine Analyse der Dichtematrizen der angeregten Zustände ermitteln (s. Abb. 7.11). So zeichnen sich die energetisch niedrig liegenden Zustände durch Ladungsumverteilungen in der polymeren Kette aus (Abb. 7.11a), während die höher liegenden Zustände Ladungsumverteilungen in den einschließenden Ringen verursachen (Abb. 7.11b). Im molekularen Fall sind die Übergangsdipolmomente für die Ladungsumverteilung in der Kette sehr klein, was dazu führt, dass diese Zustände im Spektrum nicht sichtbar sind. Weiterhin existieren nur sehr wenige von

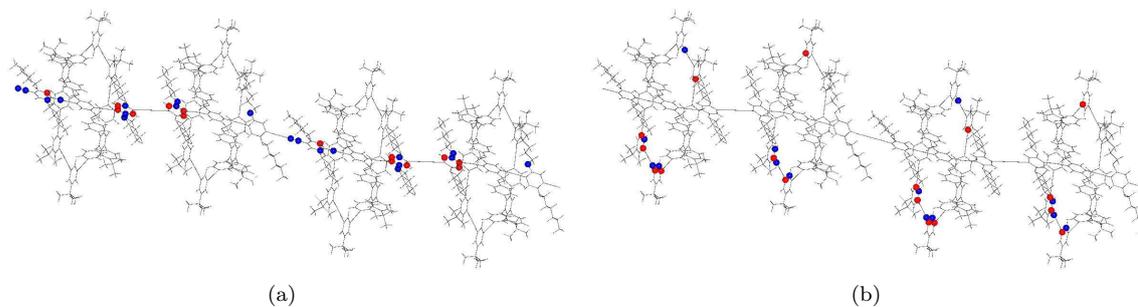


Abbildung 7.11: Analyse der Dichtematrizen der angeregten Zustände S_1 (a) und S_{65} (b) im CCM Tetramermodell. Blaue Kugeln bedeuten eine Abnahme an Elektronendichte gegenüber dem Grundzustand, während rote Kugeln eine Zunahme symbolisieren

diesen “Kettenzuständen” im molekularen Modell, während im CCM wesentlich mehr dieser Zustände vorhanden sind. Dies führt dazu, dass im CCM ein sehr breites Signal mit mittlerer Intensität entsteht. Da die “Ringzustände” energetisch fast entartet sind, ergeben sich aufgrund der Summation im CCM größere Oszillatorstärken. Die noch höher liegenden Zustände (Wellenlängen unter 330 nm) sind eine Linearkombination aus Ring- und Kettenanregungen. Daher sind diese Signale im Spektrum des molekularen Dimers nur schwach ausgeprägt, während in der CCM-Rechnung diese Zustände sehr hohe Oszillatorstärken besitzen. Der entscheidende Unterschied liegt darin, dass im CCM auch Ladungsumverteilungen an den verbrückenden Atomen stattfinden können. Dadurch wird die Entartung der Anregungen in der Kette aufgehoben und das beobachtbare Signal verbreitert sich merklich. Zusätzlich sind im CCM-Ansatz wesentlich mehr Signale dieser Art vorhanden, wodurch die Gesamtozillatorstärke dieser Signale zunimmt. Das TD-DFT-Spektrum des molekularen Monomers reproduziert weder qualitativ noch quantitativ das experimentelle Spektrum. Aufgrund des molekularen Ansatzes kann sich das Signal der Kettenanregung hier nicht verbreitern. Folgt man der Idee von Höger und Lupton¹³⁹, die postuliert haben, dass durch innere Umwandlungsprozesse (IC) Elektronen aus den “Ringzuständen” in die Kette donieren und damit zum Abtransport führen, so kann dieses Postulat durch die gemachten Rechnungen und Analysen bestätigt werden. Wenn die Relaxation dieses angeregten Ringzustandes nicht direkt in den Grundzustand, sondern in die niedrigeren angeregten Zustände erfolgt, so funktioniert dieses Polymer wie eine Elektronenpumpe.

7.3 Konvergenzverhalten im CCM: Zinkoxid

Zinkoxid hat in den letzten Jahren in der Literatur eine wachsende Aufmerksamkeit erhalten, da es das Potential hat, als Werkstoff in den Gebieten Spintronics, Pigmente, Photo-Halbleiter und UV-Absorber eingesetzt werden zu können^{144–147}. Die Anwendung als UV-Absorber in Sonnenmilch verdankt es einer sehr steilen Absorptionskante bei 390 nm und der vollständigen Absorption von Licht mit kleinerer Wellenlänge. Eine umfassende Übersicht über die strukturellen und elektronischen Eigenschaften findet sich in Ref. 148. Da zu dieser Verbindung sehr gute und auch sehr aktuelle experimentelle Ergebnisse vorhanden sind, wurde die MSINDO-sCIS-Methode im Rahmen des CCMs für ZnO auf ihre Genauigkeit untersucht. Besonderer Wert wurde dabei auf das Konvergenzverhalten bezüglich der Clustergröße gelegt. Prinzipiell kristallisiert Zinkoxid in drei Formen: die hexagonale Wurtzitstruktur (SG 186), die kubische Zinkblende (SG 216) und die Hochdruckmodifikation vom NaCl-Typ (SG 225). Allerdings kann die Zinkblendestruktur nur stabilisiert werden, wenn sie auf kubischen Substraten aufwächst¹⁴⁸. Für die Berechnung optischer Bandlücken wurde daher nur die stabilste Modifikation (Wurtzit) verwendet, da hier die genauesten experimentellen Daten vorliegen^{148,149}.

Erst kürzlich wurden von Jug und Tikhomirov¹⁵⁰ Zink-Parameter speziell für die Beschreibung der Festkörpereigenschaften von Zinkoxid entwickelt. Aus diesem Grund wurden die dort angegebenen Parameter in der Berechnung der optischen Bandlücke verwendet. Vor der Berechnung der angeregten Zustände wurde die Grundzustandsgeometrie abhängig von der Superzellengröße optimiert. Konvergenz für die Zellparameter wurde bei einer Superzelle von $4 \times 4 \times 3$ konventionellen Einheitszellen erreicht. Mit den konvergierten Zellparametern ($a = 3.217 \text{ \AA}$, $c = 5.153 \text{ \AA}$, $\approx 1\%$ unter den experimentellen Werten $a = 3.252 \text{ \AA}$, $c = 5.209 \text{ \AA}$ ^{148,149}) wurden dann die MSINDO-sCIS-Rechnungen durchgeführt. Zum Vergleich wurden die ersten Anregungsenergien auch für die experimentellen Gitterkonstanten berechnet. Als Konvergenztest wurde auf die S_1 -Anregungsenergie geachtet. Um eine Genauigkeit von unter 0.01 eV Abweichung zur nächst kleineren Zelle zu erreichen, musste eine $8 \times 8 \times 5$ -Superzelle verwendet werden (s. Abb. 7.12b). Es ist offensichtlich, dass wesentlich größere Superzellen für den angeregten Zustand als für den Grundzustand verwendet werden müssen (s. Abb. 7.12a). Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt kann in der Wechselwirkung zwischen den benachbarten Zellen, die durch die periodischen Randbedingungen einge-

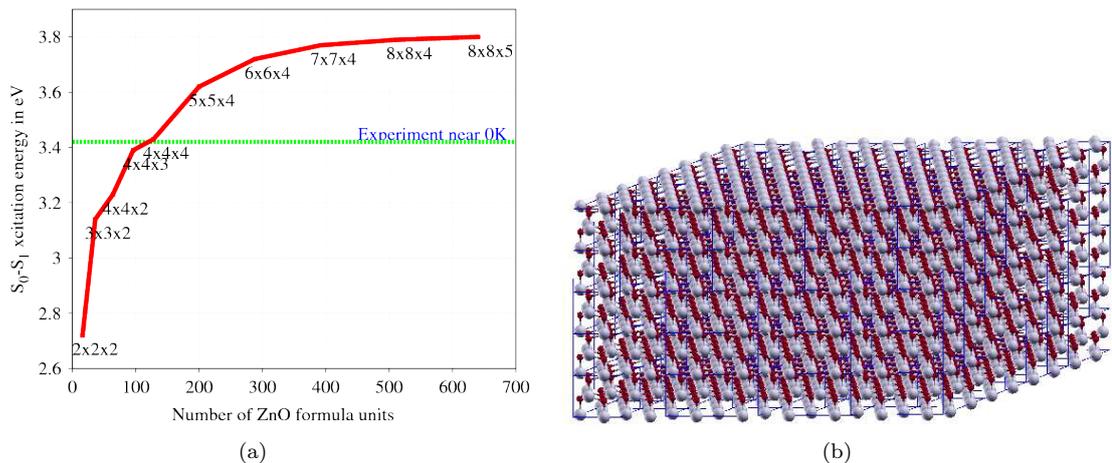


Abbildung 7.12: Abhängigkeit der Anregungsenergie von der Superzellengröße (a) und die $8 \times 8 \times 5$ Superzelle, die als größtes Modell in der Berechnung verwendet wurde (b).

führt werden, liegen. Obwohl keine direkten Defekt-Defekt-Wechselwirkungen im CCM vorliegen⁵¹, werden langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der CCM-Superzelle und ihren Bildern durch die Ewaldsumme⁵² eingeführt, die eine Auswirkung auf die Anregungsenergie haben können. Die $8 \times 8 \times 5$ -Superzelle hat einen Gitterparameter von ca. 25 \AA , daher werden dort die inter-Zellen-Wechselwirkungen vernachlässigbar klein. Die Abhängigkeit der Anregungsenergie von der Zelldimension hat einen anderen physikalischen Ursprung als der bekannte “Quantum-Size Effect” bei Nanopartikeln. Aus quantenmechanischen Modellrechnungen erhielt Brus¹⁵¹ einen kritischen Partikeldurchmesser von ca. 60 \AA , bei dem die S_1 -Energie in sphärischen Nanopartikeln konvergiert. In dem Fall wird die abnehmende Anregungsenergie eindeutig durch die sich verringernde Energiedifferenz in den Orbitalenergien mit steigendem Partikeldurchmesser verursacht. Die durch MSINDO-sCIS-CCM-Rechnungen erhaltenen Energien sind im typischen Fehlerbereich der Methode ($\Delta = 0.45 \text{ eV}$), und somit in relativ guter Übereinstimmung mit dem Experiment (ber.: 3.80 eV vs. exp.: 3.35 eV)^{148,149}. Der Abstand zum experimentellen Wert wird dabei hauptsächlich durch die methodenimmanenten Näherungen und die Optimierung der Zn-Parameter auf den Grundzustand verschuldet. Entsprechende Rechnungen mit den experimentellen Gitterparametern liefern lediglich eine weitere Absenkung um $0.1\text{-}0.2 \text{ eV}$, wobei dieser Wert mit steigender Zellgröße abnimmt. Dieses Beispiel zeigt, wie einfach man mit MSINDO-sCIS-CCM auf relativ gute Ergebnisse auch für Festkörper kommt, wo höherwertigere ab initio-Methoden nicht anwendbar sind.

7.4 F-Zentren in NaCl

Farbzentren in Alkalihalogeniden stellen den Prototypen für Punktdefekte in ionischen Festkörpern dar. Bei diesem Defekt werden einzelne Halogenatome durch Ionenbeschuss, Erhitzen oder Bestrahlung^{152,153} aus dem Kristallgitter entfernt. Es wird dabei davon ausgegangen, dass das verbleibende Elektron auf dem Gitterplatz des Anions lokalisiert ist.

Interessanterweise erzeugen gerade diese lokalisierten Elektronen niedrig-liegende elektronische Zustände, die zu Übergängen im Bereich des sichtbaren Spektrums des Lichts führen¹⁵⁴. Weiterhin wird bei Farbzentren oft eine große Stokes-Verschiebung von bis zu ca. 2 eV beobachtet¹⁵⁵. Diese Effekte eröffnen neue Ansätze in technologischen Anwendungen wie z. B. Farbzentren-Lasern^{152,156}. Erst kürzlich wurden darum die Farbzentren mit Hilfe der Picosekunden-Spektroskopie auf die Dynamik der Kerne am Zentrum in Verbindung mit dem Stokes-Verschiebung untersucht¹⁵⁷.

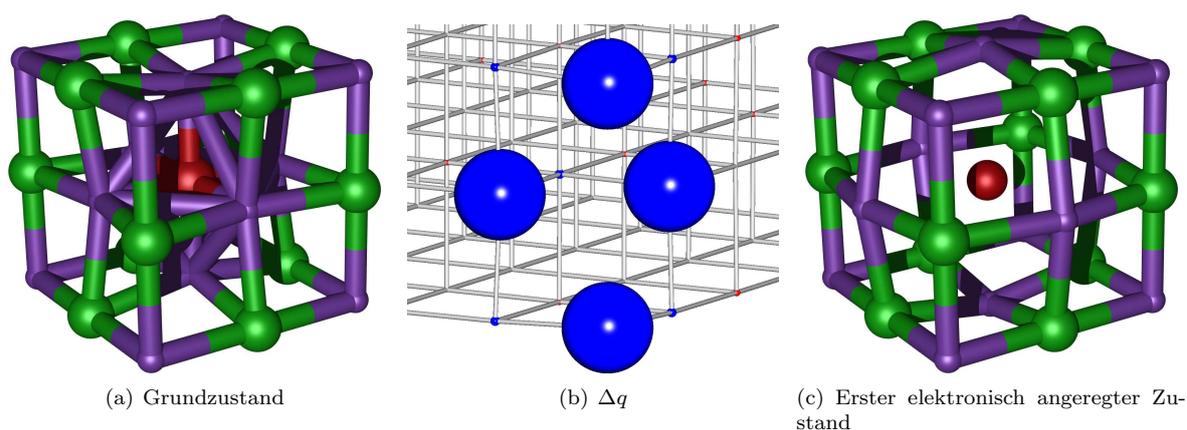


Abbildung 7.13: Ausschnitt aus den mit MSINDO-CCM optimierte Defektstrukturen des elektronischen Grund- (a) und ersten angeregten Zustands von NaCl (c). Die rote Kugel in der Mitte soll das Defektelektron darstellen, die Abnahme des Radius die Abnahme der Ladung an diesem Gitterpunkt. In (b) ist die Differenz der atomaren Ladungen aus der Elektronendifferenzdichte zwischen Grund- und angeregtem Zustand mit Blick auf das Defektzentrum angegeben. Blau bedeutet dort ein Zunahme an Elektronen, rot eine Abnahme an den einzelnen Atomzentren.

Aufgrund des technologischen Interesses an Farbzentren wurde Natriumchlorid als Testkandidat für die MSINDO-UCIS-CCM-Methode verwendet. Hierbei kommen einige Vorteile zum Tragen. Zum einen hat das CCM auf Grund der Wahl der WSZ keine Probleme mit Defekt-Defekt-Interaktionen wie andere periodische Ansätze, zum anderen wurden MSINDO-Parameter für Na und Cl verwendet, die anhand der Gitterparameter, Atomisierungsenergie und der Bandlücke in NaCl optimiert wurden. Diese Anwendung ist ein echtes sog. “Spinzentrum”, da hier ein einzelnes Elektron im Gitter eines Kristalls erzeugt wird. Weiterhin existieren in der Literatur viele theoretische Studien zu dem System, die als Referenz dienen können. So wurden bisher eingebettete Cluster-Rechnungen auf UHF- und MP2-Niveau durchgeführt^{158,159}. Localized-spherical-wave-DFT-Rechnungen¹⁶⁰, aber auch periodische UHF- und HF-DFT-Rechnungen sind an diesem System durchgeführt worden. In diesen Studien (Ref. 158–160) wurden die Defektelektronen durch lokale Kombinationen aus *s*- und *p*-Orbitalen beschrieben. Deren Form und Energie wurden dann verwendet, um die Ausdehnung und die Lage der Defektzustände zu beschreiben. In der Untersuchung von Chen¹⁶¹ wurde ein ausführlicher Vergleich zwischen DFT und der wesentlich genaueren GW-Approximation im Rahmen der Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichungen durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die Interpretation der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Einelektronenniveaus keine akkurate Beschreibung der Anregung liefern kann, da sowohl Orbitalrelaxation als auch Mehrteilcheneffekte vernachlässigt werden. Da diese aber in MSINDO-UCIS berücksichtigt werden, sollte sich MSINDO-UCIS als geeignetere Methode zur Beschreibung von Spektren von Defektkristallen erweisen.

7.4.1 CCM-Clustergröße und Konvergenz der Anregungsenergie

Zur Beschreibung von F-Zentren in NaCl wurden verschiedene CCM-Clustergrößen verwendet, bis zur Konvergenz der Grundzustandsgeometrie. Dabei wurden zunächst die Zellparameter des idealen Natriumchlorids optimiert und anschließend ein Cl-Atom entfernt. Für den neutralen Defekt wurde eine UHF-Rechnung durchgeführt, Die so erzeugte Struktur wurde dann so optimiert, dass in einem Bereich der Größe $3 \times 3 \times 3$ Atome (vgl. Abb. 7.13a), in deren Mittelpunkt das Farbzentrum liegt, sämtliche Atome relaxieren dürfen. Für die Geometrie des Grundzustands ist eine $6 \times 6 \times 6$ -Superzelle ausreichend, da Änderungen der Geometrie des Clusters bei größeren Zellen im sub-mÅ-Bereich liegen. Hierbei relaxieren die Natriumatome, die um die Defektstelle koordinieren, um 0.14 \AA in Richtung der Leerstelle (vgl. Abb. 7.13), während sich

die Chloratome, die bei der Optimierung relaxieren dürfen, sich nur im mÅ-Bereich bewegen (2 mÅ). Diese nach innen gerichtete Bewegung der Na-Atome lässt sich relativ einfach dadurch erklären, dass am Defektzentrum tatsächlich ein Elektron vorhanden sein muss. Dieses verursacht ein attraktives Potential für die benachbarten Kationen, welches ähnlich zu dem eines Cl-Anions ist. Die zusätzliche Pauli-Repulsion zwischen den Valenz- und Rumpfelektronen der Cl- und Na-Atomen fehlt, was dazu führt, dass die Kationen näher an die Fehlstelle rücken. In den vorangegangenen Studien^{159,161} wurden wesentlich kleinere Relaxationen von 0.05 Å und 0.00 Å beobachtet, was den Rückschluss zulässt, dass die Relaxation methodenabhängig ist. Von daher kann es sein, dass MSINDO hier auf Grund nicht ausgewogener Parameter die Relaxation überschätzt.

Die so erhaltene Struktur wurde dann verwendet, um größere Zellen aufzubauen, um damit die Konvergenz der Anregungsenergie abhängig von der Clustergröße zu überprüfen. Dabei findet man, dass der Energieunterschied für den ersten angeregten Zustand zwischen der $3 \times 3 \times 3$ - und der $4 \times 4 \times 4$ -Superzelle nur 0.04 eV beträgt (2.36 eV bei $3 \times 3 \times 3$ und 2.40 eV bei $4 \times 4 \times 4$). Bei noch größeren Zellen ist der Unterschied zur $4 \times 4 \times 4$ -CCM-Zelle noch geringer ($5 \times 5 \times 5$: 0.02 eV). Aus diesem Grund kann man für weitere Untersuchungen die $3 \times 3 \times 3$ CCM-Zelle verwenden, da diese bedeutend geringere Rechenzeiten benötigt. Im berechneten vertikalen Spektrum von MSINDO-UCIS werden drei Gruppen von Signalen beobachtet. Der erste angeregte Zustand ist nur schwach intensiv ($f_{osc} = 0.15$) und liegt bei 2.36 eV. Danach folgen zwei stark sichtbare entartete Zustände bei 2.75 eV mit einer Oszillatorstärke von 0.73. Bei 3.29 eV folgt dann ein sogenannter “dark-state”, also ein Zustand mit einem Übergangsdipolmoment von Null, der folglich nicht sichtbar ist. Danach folgen noch ein dreifachentarteter Zustand bei 3.44 eV mit einer mittleren Oszillatorstärke von 0.38. Experimentell werden für den ersten angeregten Zustand von F-Zentren in NaCl Werte zwischen 2.75 eV und 2.77 eV beobachtet^{153,157}. Vergleicht man diese Werte mit den von MSINDO-UCIS berechneten Werten, so stellt sich die Frage, welche Signale man zuordnen soll. Da das Signal im experimentellen Spektrum relativ breit ist und die berechneten Oszillatorenstärken für die ersten beiden angeregten Zustände ein ungefähres Verhältnis von 1:5 aufweisen, wird geschlossen, dass der zweite angeregte Zustand dem experimentellen Signal zugeordnet werden muss. In diesem Fall hat die MSINDO-UCIS Methode im Rahmen des CCMs einen Fehler von 0.00 eV und 0.02 eV. Dieser elektronisch angeregte Zustand wird durch eine Anregung aus dem HOCO in das LUCO+1 verursacht (vgl. Abb B.1a und b).

7.4.2 Geometrie des angeregten Zustands

Ausgehend von der konvergierten Grundzustandsstruktur wurde die $3 \times 3 \times 3$ -CCM-Zelle verwendet, um die Struktur des zweiten angeregten Zustands zu bestimmen. Dazu wurde auch hier erneut ein $3 \times 3 \times 3$ -Atombereich um die Defektstelle gewählt, in dem sämtliche Atome relaxieren dürfen. Die resultierende Struktur ist in Abb. 7.13b gezeigt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass sich die Natriumatome - anders als im Grundzustand - vom Defektzentrum entfernen, und somit nach außen relaxieren. Diese Relaxation beträgt im Durchschnitt 0.11 Å, ausgehend von der idealen Kristallstruktur. Diese ist wie schon im Grundzustand größer als der mit Hybrid-DFT-Rechnungen erhaltene Wert von 0.04 Å¹⁶¹. Die Ursache dafür kann mit Hilfe der Dichtematrix des angeregten Zustands erklärt werden (vgl. Abb. 7.13b). Analysiert man diese, so kann man erkennen, dass die Ladung an den das F-Zentrum koordinierenden Na-Atomen deutlich erhöht wird ($\Delta Q = 0.098$ a. u. nach Löwdin-Analyse). Dabei werden sowohl die 3s- als auch die 4p-Orbitale der Natriumatome populiert. Ähnliche Ergebnisse wurden auch schon in vorangegangenen Studien erhalten (vgl. Ref. 157 und dortige Referenzen). Die Delokalisierung des Defektelektrons führt dann zu einer verminderten Anziehung der nächsten Nachbar-Kationen. Darum bewegen sich diese von der Defektstelle weg. Während der Optimierung trat eine Durchschneidung der Hyperflächen der ersten beiden angeregten Zustände auf. Diese wurde von einem Wechsel der Orbitalabfolge verursacht. So vertauschen im Verlaufe der Optimierung

das LUCO und das LUCO+1 ihre Abfolge (vgl. Abb. B.1).

Die erhaltene adiabatische Anregungsenergie liegt bei 1.23 eV. Der experimentell beobachtbare Stokes-shift kann ebenfalls mit Hilfe der Geometrieoptimierung des angeregten Zustands bestimmt werden. Die aus der Geometrieoptimierung erhaltene Fluoreszenzenergie liegt bei 0.66 eV, was in akzeptabler Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von 0.90 bzw. 0.99 eV liegt^{155,157}. Demnach liegt der experimentelle Stokes-shift zwischen 1.71 eV und 1.85 eV, der mit MSINDO-UCIS berechnete liegt bei 2.09 eV, womit die Abweichung je nach Experiment zwischen 0.24 eV und 0.38 eV liegt. Dies zeigt, dass MSINDO-UCIS-CCM eine geeignete Methode zur Beschreibung photophysikalischer Prozesse in Festkörpern und an Oberflächen ist.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine neue semiempirische Methode - die MSINDO-sCIS-Methode - zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände von Molekülen und durch Kombination mit dem zyklischen Clustermodell auch für Polymere, Oberflächen und Festkörper entwickelt. Dabei wurden ausgehend von einem CIS-Ansatz die Coulomb- und Austauschintegrale in der CIS-Matrix jeweils mit einem Faktor skaliert und zusätzlich die Diagonalelemente um eine systemabhängige Konstante korrigiert. Anhand eines in der Literatur gebräuchlichen Benchmarksatzes⁹² wurde diese Methode nach einer Reparametrisierung auf ihre Zuverlässigkeit bezüglich der vertikalen Anregungsenergien überprüft und mit anderen semiempirischen Methoden sowie zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie verglichen. Hier zeigt die MSINDO-sCIS-Methode eine mit modernen OM3-CISDTQ-Methoden vergleichbare Zuverlässigkeit bei mittleren absoluten Fehlern unterhalb 0.5 eV. Der Charge-Transfer-Fehler von TD-DFT-Methoden tritt in MSINDO-sCIS nicht auf. Für offenschalige Systeme wurde die UCIS-Methode in das semiempirische Programmpaket MSINDO implementiert. Bei periodischen Systemen wurden zusätzlich die Bedingungen des CCMs in die sCIS/UCIS-Matrix eingeführt. Die erhaltenen optischen Anregungsenergien von periodischen Systemen zeigen eine langsamere Konvergenz in Abhängigkeit von der Systemgröße als die Grundzustandsenergie.

Um die Ergebnisse interpretieren zu können, wurden unterschiedliche Eigenschaftsberechnungen der so erhaltenen Wellenfunktion implementiert. Neben den Übergangsdipolmomenten und Oszillatorstärken wurden auch zur Charakterisierung von Ladungstransferprozessen die Dichtematrizen der elektronisch angeregten Zustände zugänglich gemacht. Damit können die erhaltenen Ergebnisse mit experimentellen Spektren verglichen werden und die Elektronenumverteilungen im angeregten Zustand erfasst werden. Für offenschalige Systeme wurden zusätzlich die Erwartungswerte des Spinoperators (\hat{S}^2) und die Spindichten implementiert. Damit können die Ergebnisse der UCIS-Methode bezüglich der Spinkontamination evaluiert werden.

Ein wichtiger Schritt in der Entwicklung einer neuen quantenchemischen Methode ist immer die Verfügbarkeit analytischer Gradienten für Strukturoptimierungen. Aus diesem Grund wurden Verfahren zur Berechnung der analytische Energiegradienten aus der Literatur entnommen und an MSINDO-sCIS/UCIS angepasst und implementiert. Die Berechnung erfolgt mit dem Z -Vektor Ansatz nach Handy und Schaefer¹¹¹, der die Berechnung der coupled-perturbed-Hartree-Fock-Gleichungen auf ein Mindestmaß verkürzt. Da das dabei zu berechnende lineare Gleichungssystem bereits für kleine Systeme sehr groß wird, wurde der iterative TFQMR-Algorithmus von Freund¹¹⁹ implementiert. Hier zeigt sich, dass dadurch die Berechnung des Gradienten extrem effizient wird und die Rechenzeit für seine Berechnung nur einen Bruchteil der Gesamtrechenzeit der sCIS/UCIS-Rechnung ausmacht. Die Zuverlässigkeit der mit Hilfe des analytischen Gradienten erhaltenen Geometrien angeregter Zustände wurde an einem Testsatz organischer Moleküle überprüft. An Hand des Vergleiches mit TD-B3LYP/TZVP-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die

MSINDO-sCIS-Methode vergleichbar mit den zeitabhängigen Dichtefunktionalmethoden ist, diese sogar bei den Werten der adiabatischen Anregungsenergien leicht übertrifft (durchschnittlicher Fehler: 0.56 eV gegenüber 0.68 eV). Für offenschalige Moleküle ist leider kein Testsatz in der Literatur vorhanden, daher wurde die MSINDO-UCIS-Methode nur mit vier elektronisch angeregten Zuständen verglichen. Hier zeigen sich die allgemeinen Trends der ab initio UCIS-Methode⁹⁰. So werden die Zustände schlechter beschrieben, sobald die Spinkontamination höher als im Grundzustand ist. Dies ist zwar momentan noch unbefriedigend, allerdings wurde schon in der Literatur gezeigt, dass eine Erweiterung auf die XCIS-Methode unter Berücksichtigung des Spin-Flip-Algorithmus¹³⁰ Abhilfe schaffen kann. Diese Methoden sollen daher in zukünftigen Arbeiten in MSINDO-UCIS implementiert werden.

Mit Hilfe der analytischen Gradienten lassen sich nicht nur die Geometrien eines elektronisch angeregten Zustandes berechnen. So wurde das MSINDO-Programmpaket zusätzlich um die Berechnung von Schwingungsfrequenzen angeregter Zustände erweitert. Mit Hilfe des externen Skripts *msinspecsim*, welches auf das Programm ezSpectrum¹³⁷ zurückgreift, können die Franck-Condon-Faktoren (FCF) berechnet werden. Anhand eines Naphthodithiophenderivats wurde gezeigt, wie es mit MSINDO-sCIS möglich ist, experimentelle Spektren zu simulieren und zu interpretieren. Bei diesem Molekül zeigt sich, dass die Überlagerung von einzelnen Schwingungsmoden in unterschiedlichen elektronisch angeregten Zuständen das Signal verbreitern. Die Analyse der FCFs macht dann deutlich, dass bei diesem Molekül gerade die hotbands, also Übergänge aus schwingungsangeregten Zuständen des elektronischen Grundzustandes, eine bedeutende Rolle spielen. Abschließend wurde als Beispiel für photophysikalische Prozesse in Festkörpern das F-Zentrum im NaCl behandelt. Da aktuelle Entwicklungen Farbzentrenlaser zugänglich machen sollen, ist dieses System ein Praxistest für die Methode. Da ein Farbzentrum im NaCl einen Prototyp eines Spinzentrums darstellt, wurde die MSINDO-UCIS-Methode verwendet, um die angeregten Zustände des Systems zu beschreiben. Hierbei zeigt sich aufgrund der Geometrie, dass das einzelne Elektron im Grundzustand auf der Fehlstelle lokalisiert ist. Die Ladungsdichte des angeregten Zustandes zeigt, dass nach der Bestrahlung mit Licht dieses Elektron auf die koordinierenden Natriumatome delokalisiert wird. Infolge dieser Delokalisierung verändert sich die Position der Na-Atome um die Fehlstelle. Während sie im Grundzustand noch von der idealen Gitterposition zur Fehlstelle hingertickt sind, bewegen sie sich nun entgegengesetzt, und weiten insgesamt das Koordinationspolyeder um die Fehlstelle - auch verglichen mit dem Oktaeder der Idealstruktur - auf. Die erhaltenen Energien für die Absorption sind in fast perfekter Übereinstimmung mit experimentellen Werten, und auch die berechneten Energien der Emission wichen nur um 0.3 eV ab, was weit besser ist als anhand der Benchmarks erwartet. Da die verwendeten Parameter für das NaCl im Grundzustand optimiert wurden, zeigt sich hier erneut wie wichtig die Qualität der verwendeten Parameter ist.

Insgesamt wurde eine semiempirische Methode entwickelt, die - langfristig gesehen - aufgrund ihrer Effizienz die Berechnung von z. B. organischen Solarzellen möglich machen kann. Sowohl die Benchmarks als auch die Anwendungsbeispiele zeigen, dass die MSINDO-sCIS-Methode in der Lage ist, angeregte Zustände technologisch interessanter Systeme zumindest semiquantitativ korrekt zu beschreiben. Während die Anwendung auf geschlossenschalige Systeme eine hohe Zuverlässigkeit zeigt, ist die MSINDO-UCIS-Methode für offenschalige Systeme extrem abhängig von der Parametrisierung. Dennoch können auch hier, wie das Beispiel der Farbzentren in NaCl zeigt, sehr gute Ergebnisse erhalten werden, die ein besseres Verständnis für die Vorgänge bei der Anregung liefern können.

Kapitel 9

Danksagungen

Herrn Professor Dr. Bredow möchte ich für die interessante Aufgabenstellung, die vielen Diskussionen, die Parametrisierung und insbesondere für das sehr angenehme Arbeitsverhältnis danken. Ohne seine motivierenden Worte wäre diese Arbeit wahrscheinlich nicht zustande gekommen.

Großer Dank gilt auch Herrn Professor Dr. Frank Neese, der mir die Konzepte und Ideen, die in der Herleitung der analytischen Gradienten stecken, erklärt hat.

Weiterhin möchte ich Professor Dr. Stefan Grimme für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Im Grunde gilt der gesamten Arbeitsgruppe größter Dank, da der Umgang miteinander und das gemeinschaftliche Arbeiten von großem Respekt untereinander geprägt ist. In der Atmosphäre dieses Arbeitskreises ist es eine große Freude miteinander zu arbeiten und zu diskutieren. Dennoch möchte ich einigen Leuten besonderen Dank aussprechen.

Zu aller erst bin ich Katharina Krause zu großem Dank verpflichtet. Sie stand mir als studentische Hilfskraft während der gesamten Projektzeit zur Seite. Neben vielen kleineren Aufgaben, die sie mir abnahm, war es immer wieder beeindruckend mit ihr fachlich zu diskutieren.

Dr. David Hansmann möchte ich für die Hilfe beim Debuggen danken. Seine Nachfragen bei jeder Codezeile waren sehr hilfreich und haben dafür gesorgt, dass am Ende numerisch richtige Zahlen entstanden sind.

Bei Kim Hintze möchte ich mich für die vielen Testrechnungen bedanken, die sie zusammen mit Katharina Krause unter meiner Aufsicht durchgeführt hat. Nur so konnten wir die Ergebnisse so schnell publizieren.

Bei meinem Bürokollegen Dipl.-Chem. Michael Peintinger möchte ich mich für die großartige gemeinsame Zeit im "Spaßbüro" bedanken. Neben dem auflockernden und erfrischenden Klima waren auch viele Diskussionen bei der Erstellung dieser Arbeit sehr hilfreich. Ihm habe ich es zu verdanken, dass ich mich mit der Programmiersprache Python auseinander gesetzt habe. Gleiches gilt für Dipl.-Phys. Thorsten Claff, der unsere Gemeinschaft im "Spaßbüro" hervorragend ergänzt hat.

Für die vielen Korrekturen, die in die Arbeit eingeflossen sind möchte ich Dipl.-Chem. Christoph Reimann, B. Sc. Sascha Tinius und B. Sc. Katharina Krause danken. Ihre Anmerkungen haben die Verständlichkeit des Textes wesentlich verbessert.

Aus dem Arbeitskreis von Professor Dr. Vöhringer möchte ich mich bei Dipl.-Chem. Peter Zilkens für die gute Kooperation im SFB 813 bedanken. Nächtelange Diskussionen über Spektren und angeregte Zustände bei einem Bier haben mein Verständnis der Materie erhöht.

Meiner Frau Julia möchte ich für ihr Verständnis und die vielen motivierenden Worte danken.

Nicht zu vergessen sind meine Familie und meine Freunde, die mich im privaten Umfeld immer wieder unterstützt haben, wenn die Motivation nachließ. Dies gilt insbesondere für meine Eltern, die immer an mich geglaubt haben.

Anhang A

5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]dithiophen

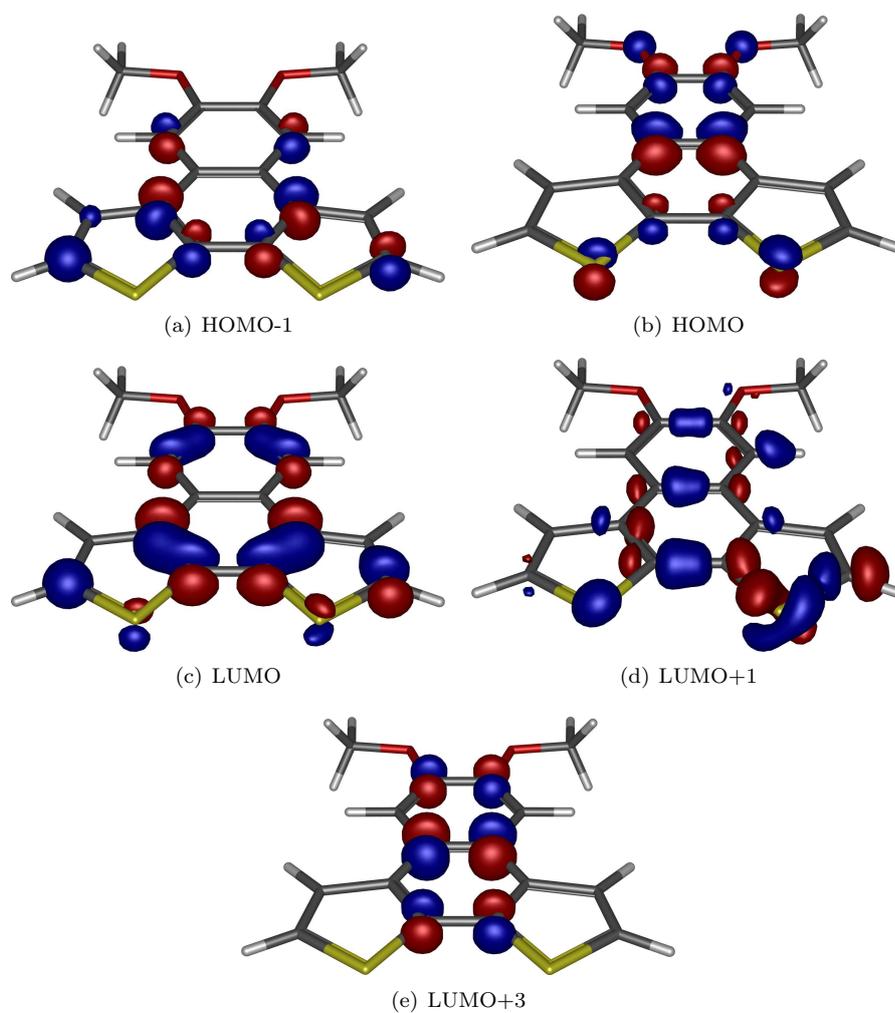


Abbildung A.1: Für die sichtbaren Übergänge relevanten Orbitale im 5,6-Dimethylnaphtho[2,1-b:3,4-b]dithiophen.

Anhang B

F-Zentrum in NaCl

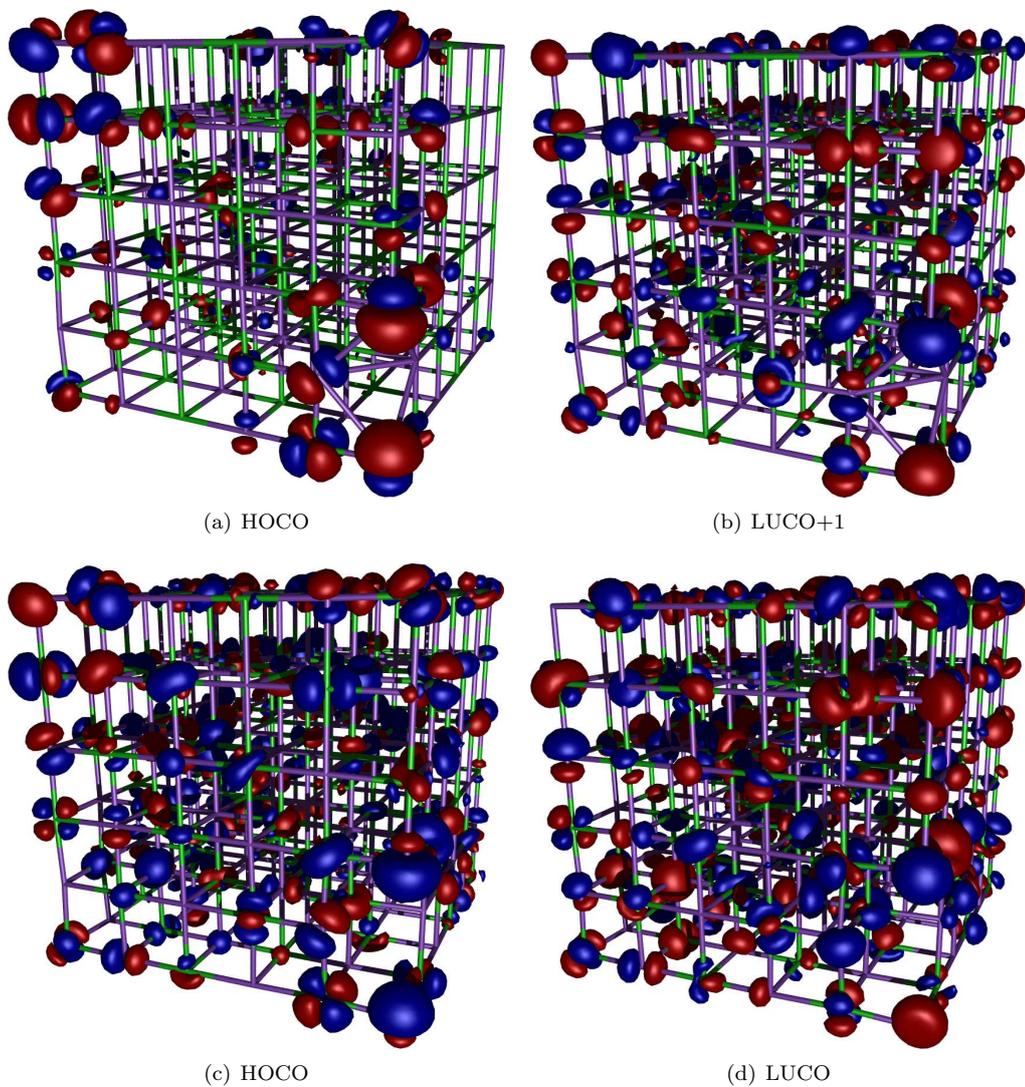


Abbildung B.1: Dominierende Orbitale für den elektronisch zweiten angeregten Zustand im NaCl mit Farbzentrum. Vor der Strukturoptimierung entspricht der S_2 -Zustand einer Anregung aus dem HOCO (a) ins LUCO+1 (b), nach der Optimierung hat sich die Reihenfolge der Orbitale geändert und der Übergang erfolgt aus dem HOCO (c) ins LUCO (d).

Anhang C

Verwendete Hilfsmittel

- **ORCA**: Ein ab initio Quantenchemieprogramm^{18,99}: DFT und TD-DFT-Rechnungen
- **MSINDO**: Ein semiempirische Quantenchemieprogramm⁵⁰: Implementierung von MSINDO-sCIS/UCIS im Rahmen des CCMS mit entsprechenden Testrechnungen
- **ezSpectrum**: Ein Programm zur effizienten Berechnung von Franck-Condon-Faktoren¹³⁷: Berechnung der Franck-Condon-Faktoren von 5,6-Dimethylnaphtho2,1-b:3,4-bdithiophen
- **vi**: Ein Texteditor: Schreiben des MSINDO-Quellcodes
- **kile**: Ein speziell für L^AT_EX entwickelter Texteditor: Schreiben der Dissertation
- **Ubuntu**: Linux Betriebssystem auf dem sämtlicher Programmcode entwickelt wurde in Versionen 9.04 bis 11.10
- **Debian Wheezy**: Linux Betriebssystem auf dem der Code getestet wurde
- **ifort**: Der Intel Fortran Compiler: Compilierung des MSINDO-Quellcodes
- **gfortran**: Der Gnu Fortran Compiler: Compilierung des MSINDO-Quellcodes
- **MKL**: Math Kernel Library von Intel, die zur implementierung von Matrixoperationen verwendet wurde: Interface und Linking zu den BLAS-Bibliotheken⁶⁸
- **python2.8**: Python Interpreter in dem sämtliche selbstgeschriebende Scripte zur Steigerung der Arbeitseffizienz ausgeführt wurden
- **pdflatex**: L^AT_EX Compiler zur Erstellung dieser Arbeit
- **Gnuplot**: Plotting Programm zur Erstellung von Graphen
- **PovRay 3.6**: Raytracing Programm zur Erstellung von Abbildungen
- **Gabedit**: Visualisierungssoftware für Quantenchemieprogramme: Erzeugung von PovRay-Inputs, Analyse der Orbitale
- **Molden**: Visualisierungssoftware für Quantenchemieprogramme: Erzeugung von xyz-Inputs für quantenchemische Rechnungen
- **Inkscape**: Ein Vektorzeichenprogramm: Erstellung von Abbildungen
- **ditaa**: Kommandozeilen Programm zur Konvertierung von ASCII-Art zu echten Grafiken: Erstellung des Fließschemas

Quellcodevariablen

AN(K) Eindimensionales Feld der Größe NATOMS, was dem Atom K die Atomnummer zuweist, globale Variable (INTEGER).

BMAT Zweidimensionales Feld der Größe NSTO×NSTO, welches die einseitig AO-transformierten Amplituden (**B**) des angeregten Zustandes speichert (REAL, ALLOCATABLE).

CA Zweidimensionales Feld der Größe NSTO×NSTO, welches die Koeffizienten der α Orbitale (UHF) bzw. der Raumorbitale (RHF) speichert (REAL).

DDOT BLAS Funktion zur Berechnung des Skalarproduktes (REAL).

DE1X(:) Eindimensionales Feld der Größe MV (Maximale Anzahl der mit MSINDO berechenbare Atome, in Version 3.5 1000), welches die Ableitungen der Gesamtenergie nach x speichert, globale Variable (REAL).

DE1Y(:) Eindimensionales Feld der Größe MV (Maximale Anzahl der mit MSINDO berechenbare Atome, in Version 3.5 1000), welches die Ableitungen der Gesamtenergie nach y speichert, globale Variable (REAL).

DE1Z(:) Eindimensionales Feld der Größe MV (Maximale Anzahl der mit MSINDO berechenbare Atome, in Version 3.5 1000), welches die Ableitungen der Gesamtenergie nach z speichert, globale Variable (REAL).

DGEMM BLAS Routine zur Durchführung einer Matrixmultiplikation, liefert ein zweidimensionales Array zurück (REAL).

DGMUNU Ableitung der Zweielektronenintegrale ($\mu\mu|\nu\nu$) nach R , Array der Größe 9×9 (REAL).

DMAT Zweidimensionales Feld der Größe NSTO×NSTO, welches die sCIS/UCIS Dichtematrix **D** in der AO-Form speichert (REAL, ALLOCATABLE).

DPHIDX Ableitung $\frac{d\phi}{dx}$ (REAL).

DPHIDY Ableitung $\frac{d\phi}{dy}$ (REAL).

DRDX Ableitung $\frac{dR}{dx}$ (REAL).

DRDY Ableitung $\frac{dR}{dy}$ (REAL).

DRDZ Ableitung $\frac{dR}{dz}$ (REAL).

DTHEDX Ableitung $\frac{d\theta}{dx}$ (REAL).

DTHEDY Ableitung $\frac{d\theta}{dy}$ (REAL).

DTHEDZ Ableitung $\frac{d\theta}{dz}$ (REAL).

DX Lokaler Gradient nach x_K oder x_L in der Routine `kloop.f` oder `lloop.f` (REAL).

DY Lokaler Gradient nach y_K oder y_L in der Routine `kloop.f` oder `lloop.f` (REAL).

DZ Lokaler Gradient nach z_K oder z_L in der Routine `kloop.f` oder `lloop.f` (REAL).

EDX Gradient nach x_i als lokale Variable (REAL, ALLOCATABLE).

EDY Gradient nach y_i als lokale Variable (REAL, ALLOCATABLE).

EDZ Gradient nach z_i als lokale Variable (REAL, ALLOCATABLE).

EINZIO Unterroutine, die die Hybridintegrale in der *spd*-Basis berechnet, liefert das eindimensionale Array HYBRID(:) zurück..

EXEN Eindimensionales Feld der Länge ROI, welches die Gesamtenergien der berechneten angeregten Zustände speichert (REAL, ALLOCATABLE).

EXVEC Zweidimensionales Array der Größe NDET×ROI, welches die Amplituden aller angeregten Determinanten/CSFs speichert (REAL, ALLOCATABLE).

GLK Block der Zweiteilchendichtematrix \mathbf{I}^{sCIS} der Einträge μ_L, ν_K (REAL, ALLOCATABLE).

GMUNU Zweidimensionales Feld der Größe NSTO×NSTO, welches die Integrale $(\mu\mu|\nu\nu)$ (“oberes Dreieck”) und $(\mu\nu|\mu\nu)$ (“unteres Dreieck”) speichert (REAL, ALLOCATABLE).

HIJ1DP Ableitung der Einelektronenintegrale \mathbf{h} an Atom K nach ϕ , Array der Größe 9×9 (REAL).

HIJ1DR Ableitung der Einelektronenintegrale \mathbf{h} an Atom K nach R , Array der Größe 9×9 (REAL).

HIJ1DT Ableitung der Einelektronenintegrale \mathbf{h} an Atom K nach θ , Array der Größe 9×9 (REAL).

HIJ2DP Ableitung der Einelektronenzweizentrenintegrale $\mathbf{h}_{\in K,L}$ nach ϕ , Array der Größe 9×9 (REAL).

HIJ2DR Ableitung der Einelektronenzweizentrenintegrale $\mathbf{h}_{\in K,L}$ nach R , Array der Größe 9×9 (REAL).

HIJ2DT Ableitung der Einelektronenzweizentrenintegrale $\mathbf{h}_{\in K,L}$ nach θ , Array der Größe 9×9 (REAL).

HLP Zweidimensionales Array, das als Hilfsmatrix verwendet wird (REAL, ALLOCATABLE).

HYBRID Eindimensionales Feld der Länge 74, in dem die nicht symmetrieäquivalenten *spd*-Hybridintegrale gespeichert werden, lokale Variable (REAL).

ID Zweidimensionales Feld der Größe 74×4 , was für jedes *spd*-Integral AO-Integral (ij|kl) die betrachteten Basisfunktionen $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ speichert, globale Variable (INTEGER)).

LAI Zweidimensionales Feld der Größe OCCA×VIRTA, welches den virtuell-besetzt-Teil des sCIS/UCIS-Lagrangian lokal speichert (REAL, ALLOCATABLE).

LLIM(K) Eindimensionales Feld der Größe NATOMS, was dem Atom K den Startwert in der Indizierung der Atomorbitale zuweist, globale Variable (INTEGER, ALLOCATABLE).

MOD(I,J) Intrinsische Fortranfunktion, die den Modulo berechnet. Zurückgegeben wird ein Integer.

NATOMS Anzahl der Atome im berechneten System, globale Variable (INTEGER).

NDET Anzahl der möglichen Anregungen (INTEGER).

NELEME Atomnummer des betrachteten Atoms, lokale Variable (INTEGER).

NFK Anzahl der Basisfunktionen an Atom K (INTEGER).

NFL Anzahl der Basisfunktionen an Atom L (INTEGER).

NSTO Anzahl der Basisfunktionen (INTEGER).

OCCA Anzahl der besetzten α Orbitale (INTEGER).

OCCB Anzahl der besetzten β Orbitale (INTEGER).

OSC Eindimensionales Feld der Länge ROI, welches die Oszillatorstärken speichert (REAL, ALLOCATABLE).

PKK Block der Einteilchendichtematrix \mathbf{P}^{sCIS} der Einträge μ_K, ν_K (REAL, ALLOCATABLE).

PLK Block der Einteilchendichtematrix \mathbf{P}^{sCIS} der Einträge μ_L, ν_K (REAL, ALLOCATABLE).

PLL Block der Einteilchendichtematrix \mathbf{P}^{sCIS} der Einträge μ_L, ν_L (REAL, ALLOCATABLE).

ROI Anzahl der zu berechnenden Eigenzustände der CIS Matrix (INTEGER).

STK Startindex des ersten Atomorbitals an K (INTEGER).

STL Startindex des ersten Atomorbitals an L (INTEGER).

Quellcodevariablen

TMAT Zweidimensionales Feld der Größe NSTO×NSTO, welches die AO-transformierten Amplituden des angeregten Zustandes speichert (REAL, ALLOCATABLE).

ULIM(K) Eindimensionales Feld der Größe NATOMS, was dem Atom K den Endwert in der Indizierung der Atomorbitale zuweist, globale Variable (INTEGER, ALLOCATABLE).

VIRA Anzahl der virtuellen α -UHF-Orbitale (INTEGER).

VIRB Anzahl der virtuellen β -UHF-Orbitale (INTEGER).

VIRT Anzahl der virtuellen RHF-Orbitale (INTEGER).

Literaturverzeichnis

- [1] A. Energiebilanzen, *Energiemix 2011 mit einigen Verschiebungen*, Pressedienst AG Energiebilanzen e.V., 2012, p. 02/2012.
- [2] H. Koch, *taz*, 2011, 1. April.
- [3] X. Dang, H. Yi, M. H. Ham, J. Qi, D. S. Yun, R. Ladewski, M. S. Strano, P. T. Hammond and A. M. Belcher, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 377–384.
- [4] M. R. Christie, *Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, 1971, pp. 379–576.
- [5] L. Serrano-Andrés and M. Merchán, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2005, **729**, 99 – 108.
- [6] S. Grimme, *Reviews in Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 2004, pp. 153–218.
- [7] P. Szalay and R. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **214**, 481–488.
- [8] J. Finley, P. A. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 299 – 306.
- [9] M. Schreiber, M. Silva-Junior, S. Sauer and W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 134110.
- [10] M. R. Silva-Junior, S. P. A. Sauer, M. Schreiber and W. Thiel, *Mol. Phys.*, 2010, **108**, 453–465.
- [11] O. Christiansen, H. Koch and P. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**, 409 – 418.
- [12] H. Koch, O. Christiansen, P. Jorgensen, A. M. S. de Meras and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 1808–1818.
- [13] O. Christiansen, H. Koch and P. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 7429–7441.
- [14] F. Neese and G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **362**, 170–178.
- [15] F. Neese, A. Hansen and D. Liakos, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 064103.
- [16] D. Liakos and F. Neese, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 4801–4816.
- [17] A. Hansen, D. Liakos and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 214102.
- [18] T. Petrenko, S. Kossmann and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 4116.
- [19] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 997.
- [20] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4009–4037.
- [21] M. E. Casida, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2009, **914**, 3 – 18.
- [22] S. Grimme and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 154116.

- [23] T. Ziegler, M. Seth, M. Krykunov, J. Autschbach and F. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 154102.
- [24] J. Cullen, M. Krykunov and T. Ziegler, *Chem. Phys.*, 2011, **391**, 11 – 18.
- [25] T. Ziegler and M. Krykunov, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 074104.
- [26] I. Seidu, H. R. Zhekova, M. Seth and T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 2268–2277.
- [27] M. D. McGehee and M. A. Topinka, *Nat. Mater.*, 2006, **5**, 675–676.
- [28] M. Lorenz, D. Usvyat and M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 094101.
- [29] D. Usvyat, L. Maschio, C. Pisani and M. Schütz, *Z. Phys. Chem.*, 2010, **224**, 441–454.
- [30] E. E. Salpeter and H. A. Bethe, *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1232–1242.
- [31] F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin and G. Kresse, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 115109.
- [32] M. Rohlfing and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 2312–2315.
- [33] M. Bockstedte, A. Marini, O. Pankratov and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 026401.
- [34] M. Shishkin, M. Marsman and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 246403.
- [35] S. Botti, A. Fourreau, F. Nguyen, Y.-O. Renault, F. Sottile and L. Reining, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 125203.
- [36] S. Botti, F. Sottile, N. Vast, V. Olevano, L. Reining, H.-C. Weissker, A. Rubio, G. Onida, R. D. Sole and R. W. Godby, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 155112.
- [37] S. Sagmeister and C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 4451–4457.
- [38] K. Jug, *Theor. Chim. Acta*, 1969, **14**, 91–135.
- [39] W. Thiel, *Theory and Applications of Computational Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 559 – 580.
- [40] M. R. Silva-Junior and W. Thiel, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 1546–1564.
- [41] J. Ridley and M. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **32**, 111–134.
- [42] J. Li, B. Williams, C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 724–733.
- [43] M. Kolb and W. Thiel, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 775–789.
- [44] W. Weber and W. Thiel, *Theoret. Chem. Acc.*, 2000, **103**, 495–506.
- [45] N. Otte, M. Scholten and W. Thiel, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 5751–5755.
- [46] M. J. S. Dewar and W. Thiel, *Theor. Chim. Acta*, 1977, **46**, 89.
- [47] M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4899–4907.
- [48] A. Koslowski, M. E. Beck and W. Thiel, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 714–726.
- [49] P. Deák, *Acta Physica Acad. Sci. Hungaricae*, 1981, **50**, 247–262.
- [50] T. Bredow and K. Jug, *MSINDO*, in: *Electronic Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, New York, 2004.

- [51] T. Bredow, G. Geudtner and K. Jug, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 89–101.
- [52] F. Janetzko, T. Bredow and K. Jug, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 8994–9004.
- [53] T. Bredow, R. A. Evarestov and K. Jug, *Phys. Stat. Sol. B*, 2000, **222**, 495–516.
- [54] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1991, p. 403.
- [55] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc. Mineola, New York, 1st edn., 1996.
- [56] J. Almlöf, K. Faegri and K. Korsell, *J. Comput. Chem.*, 1982, **3**, 385–399.
- [57] I. Fischer-Hjalmars, *Adv. Quantum Chem.*, 1965, **2**, 25–46.
- [58] J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill Book Company, 1970.
- [59] J. A. Pople, D. L. Beveridge and P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 2004, **47**, 2026.
- [60] J. N. Murrell and A. J. Harget, *Semi-empirical Self-consistent-field Molecular Orbital Theory of Molecules*, John Wiley & Sons, 1972.
- [61] T. Bredow and K. Jug, *Methods and Techniques in Computational Chemistry, METECC95*, STEF: Cagliari, 1995, p. 89 ff.
- [62] T. Bredow and K. Jug, *Theor. Chem. Acc.*, 2005, **113**, 1.
- [63] B. Ahlswede and K. Jug, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 563.
- [64] B. Ahlswede and K. Jug, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 572.
- [65] D. N. Nanda and K. Jug, *Theor. Chim. Acta*, 1980, **57**, 95.
- [66] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 365.
- [67] M. C. Zerner, *Mol. Phys.*, 1972, **23**, 963–978.
- [68] L. S. Blackford *et al.*, *ACM Trans. Mat. Software*, 2002, **28**, 135–151.
- [69] J. J. Dongarra, *Int. J. High Perform. Appl. Supercomp*, 2002, **16**, 1–199.
- [70] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney and D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide*, Society for Industrial and Applied Mathematics, 3rd edn., 1999.
- [71] G. Karlsson and M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.*, 1973, **7**, 35–49.
- [72] A. D. Bacon and M. C. Zerner, *Theo. Chim. Acta*, 1979, **53**, 21–54.
- [73] R. S. Mulliken and A. Szent-Gyorgi, *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 497–542.
- [74] F. E. Harris, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 4770.
- [75] R. D. Brown and K. R. Roby, *Theo. Chim. Acta*, 1970, **16**, 175–194.
- [76] M. Wolfsberg and H. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 837.

- [77] B. Levy and G. Berthier, *Int. J. Quantum Chem.*, 1968, **2**, 307–319.
- [78] R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 2004, **43**, 311.
- [79] E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.*, 1975, **17**, 87–94.
- [80] M. Crouzeix, B. Philippe and M. Sadkane, *J. Sci. Comp.*, 1994, **15**, 62.
- [81] M. L. Leininger, C. D. Sherrill, W. D. Allen and H. Schaefer III, *J. Comp. Chem.*, 2001, **22**, 1574–1589.
- [82] I. Gadaczek, K. Krause, K.-J. Hintze and T. Bredow, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 3675–3678.
- [83] I. Gadaczek, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 2009.
- [84] W. Hoffmann, *Computing*, 1989, **41**, 335–348.
- [85] S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **259**, 128 – 137.
- [86] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi and T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **219**, 21–29.
- [87] J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chemical Reviews*, 2005, **105**, 2999–3094.
- [88] A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 3349–3353.
- [89] J. D. Baker and M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **175**, 192–196.
- [90] D. Maurice and M. Head-Gordon, *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, **56**, 361–370.
- [91] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 1976, **13**, 5188–5192.
- [92] M. R. Silva-Junior, M. Schreiber, S. P. A. Sauer and W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 174318.
- [93] K. Jug, L. Kunert and A. M. Köster, *Theoret. Chem. Acc.*, 2000, **104**, 417–425.
- [94] M. Adachi, T. Bredow and K. Jug, *Dyes and pigments*, 2004, **63**, 225–230.
- [95] N. Ferro and T. Bredow, *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 1063–1079.
- [96] R. H. Bartels, *University of Texas and Center for Numerical Analysis and Report CNA-44*, Austin and Texas, 1972.
- [97] W. Thiel, *MNDO99, Version 6.1*, Mülheim an der Ruhr, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany, 2007.
- [98] S. Höger, *Personal communications*, 2010.
- [99] T. Petrenko, O. Krylova, F. Neese and M. Sokolowski, *New J. Phys.*, 2009, **11**, 015001.
- [100] M. R. Silva-Junior, M. Schreiber, S. P. A. Sauer and W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 104103.
- [101] A. Dreuw, J. L. Weisman and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 2943–2946.
- [102] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover Publications, Inc., New York, 1989, pp. 330–418.
- [103] V. I. Danilov, Y. A. Kruglyak and V. I. Pechenaya, *Theoret. Chim. Acta*, 1969, **13**, 288–296.
- [104] B. R. Brooks, W. D. Laidig, P. Saxe, J. D. Goddard, Y. Yamaguchi and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 4652–4653.

- [105] R. Krishnan, H. B. Schlegel and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 4654–4655.
- [106] Y. Osamura, Y. Yamaguchi and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 2919–2922.
- [107] R. Shepard, H. Lischka, P. G. Szalay, T. Kovar and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 2085–2098.
- [108] R. Shepard, *Int. J. Quantum Chem.*, 1987, **31**, 33–44.
- [109] J. E. Rice and R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **122**, 585 – 590.
- [110] A. Dalgarno and A. L. Stewart, *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 1958, **247**, 245–259.
- [111] N. C. Handy and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 5031–5033.
- [112] S. Patchkovskii, A. Koslowski and W. Thiel, *Theoret. Chem. Acc.*, 2005, **114**, 84–89.
- [113] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 135–149.
- [114] R. M. Shroll and W. D. Edwards, *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **63**, 1037–1049.
- [115] J. Schulz, R. Iffert and K. Jug, *Int. J. Quantum Chem.*, 1985, **27**, 461–464.
- [116] C. M. Aikens, S. P. Webb, R. L. Bell, G. D. Fletcher, M. W. Schmidt and M. S. Gordon, *Theor. Chem. Acc.*, 2003, **110**, 233–253.
- [117] B. L. Burrows, *Theoret. Chim. Acta*, 1973, **28**, 179–191.
- [118] A. Meister, *Numerik linearer Gleichungssysteme: eine Einführung in moderne Verfahren; mit MATLAB-Implementierungen von C. Vömel*, Springer, 2011.
- [119] R. W. Freund, *SIAM J. Sci. Comput.*, 1993, **14**, 470–482.
- [120] P. Sonneveld, *SIAM J. Sci. Statist. Comput.*, 1989, **10**, 36–52.
- [121] H. J. Glaeske, J. Reinhold and P. Volkmer, *Quantenchemie, Band 5*, Dr. Alfred Hüftig Verlag, Heidelberg, 1987.
- [122] I. Gadaczek, K. Krause, K.-J. Hintze and T. Bredow, *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, **8**, 986–996.
- [123] C. S. Page and M. Olivucci, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 298–309.
- [124] O. Valsson and C. Filippi, *J. Chem. Theo. Comput.*, 2010, **6**, 1275–1292.
- [125] C. A. Guido, D. Jacquemin, C. Adamo and B. Mennucci, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 13402–13410.
- [126] A. Ipatov, F. Cordova, L. J. Doriol and M. E. Casida, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2009, **914**, 60–73.
- [127] M. Krauss and R. Osman, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 11387–11391.
- [128] A. I. Krylov, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **350**, 522 – 530.
- [129] A. V. Luzanov and O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.*, 2010, **110**, 902–924.
- [130] D. Casanova, L. V. Slipchenko, A. I. Krylov and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 044103.
- [131] D. Casanova and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 009, **11**, 9779–9790.
- [132] E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, New York, 1955.

- [133] E. Hutchisson, *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 410–420.
- [134] H. Kupka and P. H. Cribb, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 1303–1315.
- [135] R. Berger, C. Fischer and M. Klessinger, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 7157–7167.
- [136] F. Duschinsky, *Acta Physicochim USSR*, 1937, **7**, 551.
- [137] V. A. Mozhayskiy and A. I. Krylov, *ezSpectrum*, <http://iopenshell.usc.edu/downloads>, 2009.
- [138] M. F. G. Klein, F. Pasker, H. Wettach, I. Gadaczek, T. Bredow, P. Zilkens, M. Schröder, P. Vöhringer, U. Lemmer, S. Höger and A. Colsmann, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **ASAP**, year.
- [139] K. Becker, P. G. Lagoudakis, G. Gaefle, S. Höger and J. M. Lupton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 3450–3455.
- [140] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer and A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1491–1546.
- [141] H. Song, C. Kirmaier, J. K. Schwartz, E. Hindin, L. Yu, D. F. Bocian, J. S. Lindsey and D. Holten, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 19121–19130.
- [142] O. Mongin, A. Schuwey, M.-A. Vallot and A. Gossauer, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 8347 – 8350.
- [143] A. Ambroise, J. Li, L. Yu and J. S. Lindsey, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 2563–2566.
- [144] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsakura, F. Cibert and D. Ferrand, *Science*, 2000, **287**, 1019–1022.
- [145] Y. Z. Yoo, T. Fukumura, Z. Jin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikow and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **90**, 4246–4250.
- [146] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, T. Krämer and C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 4929–4931.
- [147] N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 125201.
- [148] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 041301.
- [149] S. Locmelis, C. Brünig, M. Binnewies, A. Börger, K. D. Becker, T. Homann and T. Bredow, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 1965–1971.
- [150] K. Jug and V. A. Tikhomirov, *J. Comput. Chem.*, 2008, **29**, 2250–2254.
- [151] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 4403–4409.
- [152] J. M. Vail, *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, **51**, 589–607.
- [153] A. I. Popov, E. A. Kotomin and J. Maier, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 2010, **268**, 3084–3089.
- [154] C. K. Ong and J. M. Vail, *Phys. Rev. B*, 1977, **15**, 3898–3905.
- [155] C. K. Ong and J. M. Vail, *Phys. Rev. B*, 1978, **18**, 6861–6864.
- [156] W. Gellermann, *J. Phys. Chem. Solids*, 1991, **52**, 249–297.
- [157] T. Koyama and T. Suemoto, *Rep. Prog. Phys.*, 2011, **74**, 076502.

- [158] J. Adachi and N. Kosugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**, 3314–3318.
- [159] A. A. Leitao, R. B. Capaz, N. V. Vugman and C. E. Bielschowsky, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2002, **580**, 65–73.
- [160] C. M. Fang and R. A. de Groot, *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, **20**, 075219.
- [161] W. Chen, C. Tegenkamp, H. Pfürer and T. Bredow, *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 104106.

Publikationsliste

Artikel

1. A. Meyer, E. Sigmund, F. Luppertz, G. Schnakenburg, I. Gadaczek, T. Bredow, S. Jester and S. Höger, *Syntheses and properties of thienyl-substituted dithienophenazines*, Beilstein J. Org. Chem., **2010**, 6, 1180–1187.
2. I. Gadaczek, K. Krause, K. J. Hintze, T. Bredow, *MSINDO-sCIS: A New Method for the Calculation of Excited States of Large Molecules*, J. Chem. Theory Comput., **2011**, 7, 3675-3685.
3. I. Gadaczek, K. J. Hintze, T. Bredow, *Periodic calculations of excited state properties for solids using a semiempirical approach*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, 14, 741-750.
4. I. Gadaczek, K. Krause, K. J. Hintze, T. Bredow, *Analytical Gradients for the MSINDO-sCIS and MSINDO-UCIS Method: Theory, Implementation, Benchmarks and Examples*, J. Chem. Theory Comput., **2012**, 8, 986–996.
5. M. F. G. Klein, F. Pasker, H. Wettach, I. Gadaczek, T. Bredow, P. Zilkens, P. Vöhringer, U. Lemmer, S. Höger, A. Colsmann, *Oligomers Comprising 2-Phenyl-2H-Benzotriazole Building Blocks for Solution Processible Organic Photovoltaic Devices*, J. Phys. Chem. C, **2012**, 116, 16358-16364.

Poster

1. I. Gadaczek, T. Bredow, *Implementation of configuration Interaction Singles in MSINDO: A new tool for the calculation of excited states of large molecules*, **2009**, 45th Symposium on Theoretical Chemistry, Neuss am Rhein, Deutschland.
2. I. Gadaczek, T. Bredow, *Theoretical methods for studying excited states of large molecules*, **2010**, 1. Doktoranden Workshop SFB 813, Schleiden, Deutschland.
3. T. Schmitt, I. Gadaczek, T. Bredow *Bulk and Surface properties of TiO₂: Methods and Model dependence*, **2010** CECAM-Workshop: Titania for all seasons: Multifunctionality of an undercover semiconductor, Universität Bremen, Deutschland.
4. I. Gadaczek, K. Krause, T. Bredow, *Theoretical treatment of excited states with charge and spin separation in large molecules*, **2010**, 1st International Symposium dedicated to Spin Centers, Bad Honnef, Deutschland
5. I. Gadaczek, K. J. Hintze, K. Krause, T. Bredow, *Applications of MSINDO-CIS/sCIS to complex organic and inorganic systems*, **2011**, 2. Doktoranden Workshop SFB 813, Schleiden, Deutschland.
6. I. Gadaczek, K. Krause, T. Bredow, *Theoretical methods for studying long-range charge and spin separation in excited states of large molecules, solids and surfaces*, **2012**, SFB 813 - Begutachtung, Bonn, Deutschland.

Bonn, den 12.08.2012

An Eides statt versichere ich, dass
die vorgelegte Arbeit - abgesehen von den ausdrücklich bezeichneten Hilfsmitteln - persönlich, selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde,
die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht sind,
die vorgelegte Arbeit oder ähnliche Arbeiten nicht bereits anderweitig als Dissertation eingereicht worden ist bzw. sind, sowie eine Erklärung über frühere Promotionsversuche und deren Resultate,
für die inhaltlich-materielle Erstellung der vorgelegten Arbeit keine fremde Hilfe, insbesondere keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen wurde sowie keinerlei Dritte vom Doktoranden unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Tätigkeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Arbeit stehen. Die Arbeit ist auszugsweise an folgenden Stellen veröffentlicht worden:

I. Gadaczek, K. Krause, K. J. Hintze, T. Bredow, *MSINDO-sCIS: A New Method for the Calculation of Excited States of Large Molecules*, J. Chem. Theory Comput., **2011**, 7, 3675-3685.

I. Gadaczek, K. J. Hintze, T. Bredow, *Periodic calculations of excited state properties for solids using a semiempirical approach*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, 14, 741-750.

I. Gadaczek, K. Krause, K. J. Hintze, T. Bredow, *Analytical Gradients for the MSINDO-sCIS and MSINDO-UCIS Method: Theory, Implementation, Benchmarks and Examples*, J. Chem. Theory Comput., **2012**, 8, 986-996.

Immanuel Patrick Gadaczek