

Entwicklung und Implementierung ADC-basierter Methoden zur Berechnung angeregter Zustände von „open-shell“ Molekülen und ihrer Eigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich 14 für
Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Jan Hendrik Starcke

aus Wolfenbüttel

Frankfurt am Main 2009
(D 30)

vom Fachbereich 14 für Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:

Gutachter:

Datum der Disputation:

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I Theorie	5
1 Grundlagen	7
1.1 Der elektronische Grundzustand	8
1.1.1 Hartree-Fock	8
1.1.2 Møller-Plesset-Störungstheorie	11
1.2 Die angeregten Zustände	13
1.2.1 Configuration Interaction (CI)	14
1.2.2 Time-Dependent Density-Functional Theory (TDDFT)	15
1.2.3 Coupled Cluster (CC)	16
1.2.4 Complete Active Space (CAS)	17
1.2.5 Fazit und „open-shell“ Varianten	17
2 Das algebraisch-diagrammatische Konstruktionsverfahren (ADC)	19
2.1 Herleitung	19
2.1.1 Der Polarisationspropagator	20
2.1.2 Störungstheorie	21
2.1.3 Das Eigenwertproblem	22
2.1.4 Struktur der Sekularmatrix M	23
2.1.5 Eigenschaften von ADC	23
2.2 ADC-Definitionsgleichungen	24
2.2.1 Sekularmatrix M	25
2.2.2 Übergangsmomente f	26

2.3	UADC-Gleichungen	27
2.3.1	Sekularmatrix M	28
2.3.2	Übergangsmomente f	30
3	Die „Intermediate State Representation“ (ISR)	33
3.1	Herleitung	33
3.2	Die ISR-Matrix K	34
3.3	Die UADC-Erweiterung	36
3.4	UISR-Gleichungen	37
II	Anwendungen	41
4	Angeregte Zustände von „open-shell“ Molekülen	43
4.1	Geometrien, Basissätze und Statistik	43
4.2	Numerische Tests für das UADC(2)-Verfahren	44
4.2.1	Ionische Radikale	44
4.2.2	Neutrale Radikale	47
5	Eigenschaften angeregter Zustände von Polyenen, Polyenradikalkationen und Polyenylradikalen	53
5.1	Geometrien	54
5.2	Basissatzstudie	55
5.3	Angeregte Zustände	57
5.3.1	Polyene	57
5.3.2	Polyenradikalkationen	60
5.3.3	Polyenyle	63
5.4	Doppeltanregungscharakter	65
5.5	Extrapolation	66
6	Dipol- und Übergangsdipolmomente angeregter Zustände	71
6.1	Dipolmomente von angeregten Zuständen	71
6.1.1	Basissatzstudie an Wasser	71
6.1.2	Dipolmomente mit ISR/ADC(2)	72
6.2	Übergangsdipolmomente zwischen angeregten Zuständen	76

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
7 Zusammenfassung und Ausblick	79
7.1 Überblick der Ergebnisse	79
7.2 Zukünftige Projekte	81
A Dichtekorrektur für die ISR	83
A.1 Störungstheorie für den Grundzustand	83
A.2 Dichtekorrektur	84
B Gleichungen für den „closed-shell“ Fall	93
B.1 Für RHF vereinfachte ADC-Gleichungen	94
B.1.1 Singulettts	94
B.1.2 Triplettts	96
B.2 Für RHF vereinfachte ISR-Gleichungen	97
B.2.1 Singulettts	102
B.2.2 Triplettts	103
Literaturverzeichnis	105

Tabellenverzeichnis

2.1	Störungstheoretische Ordnung der Blöcke in der Sekularmatrix \mathbf{M} verglichen mit CC-Schemata	24
4.1	Vertikale Anregungsenergien der Radikalkationen Naphthalin ($N^{\bullet+}$), Acenaphthen ($A^{\bullet+}$) und Pyracen ($P^{\bullet+}$) in eV (Oszillatorstärken in Klammern).	46
4.2	Vertikale Anregungsenergien des Radikalanions von Benzoquinon ($Bq^{\bullet-}$) in eV (Oszillatorstärken in Klammern).	47
4.3	Vertikale Anregungsenergien der Radikale Phenoxid (Pox^{\bullet}), Phenyl (Pyl^{\bullet}) und Anilino (Ano^{\bullet}) in eV (Oszillatorstärken in Klammern).	49
4.4	Vertikale Anregungsenergien des Benzylradikals (Bz^{\bullet}) und der drei methylsubstituierten Derivate <i>ortho</i> -($oMBz^{\bullet}$), <i>meta</i> -($mMBz^{\bullet}$) und <i>para</i> -Methylbenzyl ($pMBz^{\bullet}$) in eV (Oszillatorstärken in Klammern).	51
5.1	Anregungsenergien der drei Moleküle C_6H_8 , $C_6H_8^{\bullet+}$ und $C_5H_7^{\bullet}$ berechnet mit ADC(2), UADC(2) und EOM-CCSD in verschiedenen Basissätzen.	56
5.2	Vertikale Anregungsenergien der ersten drei angeregten Zustände der linearen <i>all-trans</i> -Polyene $C_{2n}H_{2n+2}$, $n = 2, 3, \dots, 8$, in eV (Oszillatorstärken in Klammern).	58
5.3	Vertikale Anregungsenergien der angeregten Zustände 4 – 6 der <i>all-trans</i> -Polyene $C_{2n}H_{2n+2}$, $n = 2, 3, \dots, 8$, in eV.	59
5.4	Vertikale Anregungsenergien der Polyenradikalkationen $C_{2n}H_{2n+2}^{\bullet+}$ mit $n = 2, 3, \dots, 7$ in eV. Die jeweils erste Symmetrie im angeregten Zustand steht für eine gerade Anzahl konjugierter Doppelbindungen ($n = 2, 4, 6$), die zweite entsprechend für eine ungerade Anzahl (Oszillatorstärken in Klammern).	62
5.5	Vertikale Anregungsenergien der Polyenylradikale $C_{2n+1}H_{2n+3}^{\bullet}$ mit $n = 2, 3, \dots, 7$ in eV. Die jeweils erste Symmetrie im angeregten Zustand steht für eine gerade Anzahl konjugierter Doppelbindungen ($n = 2, 4, 6$), die zweite entsprechend für eine ungerade Anzahl (Oszillatorstärken in Klammern).	64

5.6	Vertikale Anregungsenergien des $1^2B_1/1^2A_2$ -Zustands der Polyenylradikale in eV berechnet mit CASPT3, MRCI und VBCISD	65
5.7	Gefittete Parameter a , b und c für angeregte Zustände der Polyene, Polyenradikalkationen und Polyenylradikale.	67
6.1	Basissatzstudie an Wasser mit ISR/ADC(2)-s für Dipolmomente (in Debye) der drei symmetrisch verschiedenen, niedrigsten angeregten Singlet- und Triplet-Zustände (vertikale Anregungsenergien in eV in Klammern). . .	73
6.2	Dipolmomente von Wasser in Debye mit Vergleichswerten aus der Literatur (vertikale Anregungsenergien in eV in Klammern).	74
6.3	Dipolmomente von PNA, AN und PABA in Debye mit Vergleichswerten aus der Literatur	75

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau und Blockeinteilung der Matrix \mathbf{M} mit störungstheoretischer Ordnung l in eckigen Klammern ($e = 1$ für ADC(l)-x, sonst 0)	23
4.1	Strukturen der Radikalkationen Naphtalin ($N^{\bullet+}$), Acenaphten (Dihydroacenaphtylen) ($A^{\bullet+}$) und Pyracen ($P^{\bullet+}$) und des Radikalanions Benzoquinon ($Bq^{\bullet-}$)	45
4.2	Strukturen der Radikale Phenoxid (Pox^{\bullet}), Phenyl (Pyl^{\bullet}), Anilino (Ano^{\bullet})	47
4.3	Strukturen der Radikale Benzyl (Bz^{\bullet}), <i>ortho</i> -Methylbenzyl ($oMBz^{\bullet}$), <i>meta</i> -Methylbenzyl ($mMBz^{\bullet}$) und <i>para</i> -Methylbenzyl ($pMBz^{\bullet}$)	50
5.1	Strukturen von a) linearen <i>all-trans</i> -Polyenen, $k = 0, 1, \dots, 6$, b) <i>all-trans</i> -Polyenradikalkationen und c) <i>all-trans</i> -Polyenylradikalen, $l = 0, 1, \dots, 5$. . .	53
5.2	Struktur von β -Karotin	54
5.3	Graphische Darstellung der mit MP2/6-31G* berechneten Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen des Polyenylradikals $C_{15}H_{17}^{\bullet+}$ (oben), dem Polyenradikalkation $C_{14}H_{16}^{\bullet+}$ (—) und dem Polyen $C_{14}H_{16}$ (\cdots)(unten). . .	54
5.4	Vergleich der Molekülorbitale und ihrer Energien vom Polyen $C_{14}H_{16}$ (a) und den α -Orbitalen (b) und β -Orbitalen (c) des Polyen-Radikalkations $C_{14}H_{16}^{\bullet+}$	61
5.5	Fit der sechs energetisch niedrigsten angeregten Zustände der Polyene: $2^1A_g^-$ (\blacktriangledown), $1^1B_u^+$ (\square), $1^1B_u^-$ (\blacksquare), $3^1A_g^-$ (\triangle), $4^1A_g^-$ (\blacktriangle) und $5^1A_g^-$ (∇)	67
5.6	Fit der fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände der Polyenradikalkationen: $1^2A_u/1^2B_g$ (\blacktriangledown), $2^2A_u/2^2B_g$ (\blacktriangle), $2^2B_g/2^2A_u$ (\square), $3^2B_g/3^2A_u$ (\blacksquare) und $3^2A_u/3^2B_g$ (\triangle)	68
5.7	Fit der fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände der Polyenylradikale: $1^2B_1/1^2A_2$ (\blacktriangledown), $2^2A_2/2^2B_1$ (\square), $2^2B_1/2^2A_2$ (\blacktriangle), $3^2B_1/3^2A_2$ (∇) und $3^2A_2/3^2B_1$ (\blacksquare)	69

6.1	Strukturen der Moleküle Anilin (AN) und <i>para</i> -Nitroanilin (PNA) und <i>para</i> -Aminobenzoesäure (PABA)	72
-----	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Einleitung

Die Entwicklung von theoretischen Methoden zur Berechnung angeregter Zustände und ihrer Eigenschaften für große molekulare Systeme ist eine der größten Herausforderungen der theoretischen Chemie unserer Zeit [1]. Angeregte Zustände treten in der Natur vielfältig in Prozessen auf, die durch Absorption und Emission von Licht beeinflusst werden, so dass Anregungsenergie- und Ladungstransfer stattfinden, z.B. in der Photosynthese bei der Umwandlung von Kohlenstoffdioxid in organische Produkte [2, 3].

Die bekanntesten und am häufigsten genutzten Methoden zur Berechnung angeregter Zustände sind „time-dependent density-functional theory“ [4–9], „complete active space self consistent field“ [10, 11], „symmetry adapted cluster configuration interaction“ [12] und „linear response-“ und „equation-of-motion- coupled cluster“ [13–16]. Obwohl all diese verschiedenen Methoden ihre individuellen Schwächen aufweisen [1, 17], sind sie leistungsstarke Näherungen der elektronischen Schrödingergleichung und liefern qualitativ und zum Teil auch quantitativ gute Ergebnisse auf dem Gebiet der angeregten Zustände. Ihre adäquate Anwendung hat schon zu durchaus hervorragenden wissenschaftlichen Arbeiten geführt [18–29].

Aus der Sicht eines Mathematikers ist die Einschränkung einer Methode auf eine „adäquate Anwendung“ unbefriedigend, denn der Geltungsumfang der darin verwandten mathematischen Verfahren ist meist umfassender als es die Methode ausnutzt. Das darin verborgene Potenzial der Übertragbarkeit der Verfahren aus Mathematik (und Physik) auf allgemeine Problemstellungen wird somit nicht genutzt. Das führt letztlich dazu, dass ein Chemiker, der sich mit theoretischen Methoden als solche nicht beschäftigt, trotzdem für jedes seiner Moleküle das passende Verfahren finden muss.

Die in dieser Arbeit behandelte Methode, die algebraisch-diagrammatische Konstruktion („algebraic-diagrammatic construction“ (ADC)), basierend auf dem Polarisationspropagator, bietet nicht nur bzgl. angeregter Zustände und ihrer Eigenschaften ein großes Potenzial, sondern verspricht auch universelle Anwendbarkeit auf alle molekularen Systeme. ADC wurde schon in den frühen 80er Jahren entwickelt [30–34] und blieb lange Zeit unbeachtet im dichten Dschungel der existierenden Methoden zur Berechnung angeregter Zustände. Ein Vorteil von ADC ist die physikalisch richtige Beschreibung von Rydberg-, Ladungstransfer- und doppelt angeregten Zuständen als wichtige Spezialfälle im Spektrum aller Anregungen. Rydbergzustände beschreiben angeregte Zustände, bei denen ein Elektron des Moleküls sich in einem sehr großen Orbital befindet und sich somit weit entfernt

von den anderen Elektronen aufhält. Ladungstransferzustände sind angeregte Zustände, bei denen ein Elektron innerhalb eines Moleküls („intramolecular charge transfer“) oder zwischen Molekülen („intermolecular charge transfer“) verschoben wird. Rydberg- und Ladungstransferzustände werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet, sondern Zustände mit Doppeltanregungscharakter und deren theoretische Beschreibung stehen im Mittelpunkt.

Angeregte Zustände mit Doppeltanregungscharakter können für Moleküle eine große Rolle spielen. Beispielsweise ist der erste angeregte Zustand S_1 bei Polyenen mittels optischer Anregung nicht erlaubt und erfährt starken Einfluss durch doppelt angeregte Determinanten [35–50]. Bei ADC ist es durch den Vergleich von „strict“ ADC(2) (ADC(2)-s) und „extended“ ADC(2) (ADC(2)-x) möglich, die Bedeutung von doppelt angeregten Zuständen für das zu untersuchende Molekül abzuschätzen. Denn die Behandlung doppelt angeregter Zustände steigt von nullter Ordnung Störungstheorie bei ADC(2)-s auf erste Ordnung bei ADC(2)-x, was zu einer besseren Beschreibung dieser Zustände führt. Allerdings steigt der Aufwand der Berechnung angeregter Zustände von ADC(2)-s mit $\mathcal{O}(N^5)$ zu ADC(2)-x mit $\mathcal{O}(N^6)$ (N = Anzahl der Basisfunktionen). Das beschränkt die aktuell behandelbare Molekülgröße technisch auf ca. 50 Atome. Nach einer ersten effizienten Programmierung des Verfahrens und mehreren Testreihen, haben wir die Methode für „open-shell“ Moleküle erweitert, zum sogenannten „unrestricted ADC“ (UADC). Auch die Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände wurde in Angriff genommen mittels der sogenannten „intermediate state representation“ (ISR), neben den schon vorhandenen Übergangsdipolmomenten aus dem Grundzustand. Diese Erweiterung zu UADC kann nicht wie bei ADC über den Polarisationspropagator hergeleitet werden, sondern ausschließlich über die ISR.

Eine zuverlässige theoretische Behandlung angeregter Zustände von „open-shell“ Molekülen ist für ein breites Feld an chemischen Prozessen wichtig. Vor allem die Verbrennungschemie ist dominiert von Reaktionen mit freien Radikalen [51, 52]. Nach der Entdeckung als Komponenten des interstellaren Raums [53, 54] sind Radikale auch in der Medizin, z.B. in der Onkogenese bei der photodynamischen Tumorthherapie [55], von entscheidender Bedeutung.

Experimentell werden angeregte Zustände von Molekülen mit Hilfe von Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Dabei können auf direktem Wege nur optisch erlaubte Zustände detektiert werden. Radikale, die wegen ihrer ungeraden Anzahl an Elektronen in der Theorie als „open-shell“ Moleküle bezeichnet werden, spektroskopisch zu behandeln, ist schwieriger als bei anderen Molekülen, da sie im Allgemeinen kurzlebig sind. Zuverlässige Informationen über optisch verbotene Zustände („dunkle“ Zustände) lassen sich z.B. durch Zwei-Photonen-Absorption und hochauflösende Fluoreszenz gewinnen. Ultraschnelle Spektroskopie wie transiente Absorptionsspektroskopie [56] oder Fluoreszenz-Hochauflösung [57] erlauben die Messung der Dynamik angeregter Zustände, deren Zerfall auch verbotene Zustände beinhaltet, so dass ihr Auftreten und ihre Position im Spektrum ebenfalls, aber nur indirekt, ermittelt werden können [58–63].

Zur zuverlässigen Identifizierung verbotener Zustände ist jedoch im Allgemeinen die Theorie gefragt, vor allem zur Beschreibung der Eigenschaften angeregter Zustände wie

Dipol- und Übergangsdipolmomente. Der permanente elektrische Dipol (Dipolmoment im Grundzustand eines Moleküls) gibt Auskunft über die Konformation eines Moleküls [64, 65]. Eine starke Änderung des Dipolmoments z.B. bei spektroskopischen Messungen deutet auf eine Ladungstrennung in einem elektronischen Übergang hin. Dies ist für viele Gebiete der Chemie von großer Bedeutung, vor allem in solchen, in denen Ladungstransport studiert wird (vgl. [66]). Die auf die ADC angewandte „intermediate state representation“, (ISR), das sogenannte ISR / ADC, ist eine hervorragend geeignete Methode, um Dipol- und Übergangsdipolmomente von angeregten Zuständen zu berechnen, da die entscheidenden Ladungstransferzustände im elektronischen Anregungsspektrum physikalisch richtig beschrieben werden. ADC-basierte Methoden stellen daher ein wichtiges, neues theoretisches Werkzeug zur Untersuchung von angeregten Zuständen mittelgroßer Moleküle und ihrer Eigenschaften dar.

Diese Doktorarbeit ist der Übersicht halber in zwei Teile geteilt. Teil I handelt die Theorie der verwendeten quantenchemischen Methoden ab. Die Ergebnisse ihrer Anwendungen werden dann in Teil II vorgestellt.

Kapitel 1 gibt einen kurzen Einblick in die benötigten Grundlagen aus Mathematik, Physik und Chemie, die für die theoretische Beschreibung von Molekülen notwendig sind. Dabei werden nach den Grundzustandsmethoden Hartree-Fock (HF) und Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) auch eine Auswahl an Methoden zur Berechnung angeregter Zustände kurz vorgestellt. Deren Potenzial zur Zielsetzung angeregte Zustände von „open-shell“ Molekülen inklusive Doppeltanregungen zu berechnen, wird aufgezeigt. Danach wird in Kapitel 2 die ADC-Methode ausführlich hergeleitet, und die resultierenden Definitionsgleichungen für unsere UADC-Implementierung in QCHEM vorgestellt. Abgeschlossen wird der erste Teil mit der ausführlichen Darstellung der „intermediate state representation“ (ISR) in Kapitel 3, mit deren Hilfe nicht nur UADC hergeleitet werden kann, sondern die auch die Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände ermöglicht.

Teil II beginnt in Kapitel 4 mit Testrechnungen für das neu entwickelte UADC-Verfahren. In Kapitel 5 werden Polyene als Modellsysteme für Karotinoide mit energetisch niedrig liegenden Doppeltanregungen gerechnet und mit Ergebnissen der verwandten „open-shell“ Systeme der Polyenradikalkationen und Polyenylradikale verglichen. Außerdem werden die ersten angeregten Zustände längerer Polyenkette mittels Extrapolation vorhergesagt. Die Darstellungsmethode ISR wird in Kapitel 6 für die Berechnung von statischen Dipolmomenten von angeregten Zuständen verwendet. Außerdem bietet sie die Möglichkeit, Übergangsdipolmomente zwischen angeregten Zuständen zu berechnen, und damit resonante Zwei-Photonen-Spektren zu simulieren. Als Abschluss folgt eine Zusammenfassung meiner Arbeit und ein Fazit mit dem Fokus auf zukünftige Projekte und Perspektiven von und mit ADC.

Teil I
Theorie

Kapitel 1

Grundlagen

Ziel der Quantenchemie ist die Lösung der zeitunabhängigen elektronischen Schrödinger-Gleichung. Sie wird abgeleitet aus der allgemeinen Schrödinger-Gleichung [67]

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (1.1)$$

mit der Wellenfunktion $|\Psi\rangle$. Die Energie E eines molekularen Systems aus Atomkernen und Elektronen wird durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_I^N \frac{1}{M_I} \nabla_I^2}_{\text{kinetische Energie}} - \underbrace{\sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_{\substack{ij \\ i < j}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\substack{IJ \\ I < J}} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\text{Wechselwirkung}} \quad (1.2)$$

beschrieben, der Summe aus mittlerer kinetischer Energie der Teilchen und der Wechselwirkung der Teilchen untereinander. Dabei werden Kleinbuchstaben als Parameter (r, r_{ij}) und Indizes für Elektronen und Großbuchstaben als Parameter (R, R_{IJ}, Z und M) und Indizes für Atomkerne verwendet. R und r stehen für die Raumkoordinaten in x -, y - und z -Richtung, r_{ij} steht für die Abstände $|r_i - r_j|$ der Elektronen i und j . R_{IJ} bezeichnet die Abstände $|R_I - R_J|$ der Atomkerne I und J , M_I ist die Kernmasse und Z_I die Kernladungszahl des Atomkerns I . Die Plancksche Konstante \hbar , die Elementarladung e , die Elektronenmasse m_e und die Lichtgeschwindigkeit c sind in dieser Arbeit zur Vereinfachung auf 1 gesetzt.

Die Lösung der Gleichung (1.1) ist allein wegen der Vielzahl an Parametern zu kompliziert, um sie direkt zu lösen. Deshalb müssen Näherungen eingeführt werden. Dazu entkoppelt man zuerst die Atomkerne und Elektronen mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung [68], die darauf beruht, dass wegen des großen Massenunterschieds zwischen Atomkernen und Elektronen ($M_I > 10^3 \cdot m_e$) bei einer Bewegung der Elektronen die Atomkerne als statisch betrachtet werden können. Bei einer Bewegung der Atomkerne verschieben sich alle betroffenen Elektronen instantan mit den Atomkernen in die gleiche Richtung. Der

entkoppelte Hamilton-Operator wird dann zu der Summe $\hat{H} = \hat{H}_K + \hat{H}_{El}$ mit

$$\hat{H}_K = -\frac{1}{2} \sum_I^N \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 + \sum_{\substack{I,J \\ I < J}} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (1.3)$$

$$\text{und } \hat{H}_{El} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \underbrace{\sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}}_{=: \hat{v}_{EK}(r_i; R_I)} + \underbrace{\sum_{\substack{ij \\ i < j}} \frac{1}{r_{ij}}}_{=: \hat{v}_{EE}(r_i, r_j)} \quad (1.4)$$

Da $\hat{v}_{EK}(r_i; R_I)$ physikalisch die mittlere Anziehungsenergie zwischen den Elektronen (El) und den Atomkernen (K) ist, eine Funktion mit den Atomkernen als Parametern (externes Potenzial), hängt die Wellenfunktion für Elektronen nur noch von den Raumkoordinaten r der Elektronen ab, die Raumkoordinaten R der Atomkerne sind konstant, also Parameter.

1.1 Der elektronische Grundzustand

Um nun die elektronische Schrödinger-Gleichung für ein Molekül mit n Elektronen zu lösen, wird die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ mit Hilfe von Slater-Determinanten [69]

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_n(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_n) & \varphi_2(x_n) & \cdots & \varphi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

dargestellt, die ein antisymmetrisches Produkt bzgl. der Elektronenvertauschung (Pauli-Prinzip) aus n Einelektronenwellenfunktionen $\varphi_i, i = 1, \dots, n$, bilden. Dabei ist

$$\varphi_i(x) = \begin{cases} \psi_i^\alpha(r) \alpha(\omega) & \text{oder} \\ \psi_i^\beta(r) \beta(\omega). \end{cases} \quad (1.6)$$

selbst ein Produkt aus Orts- und Spinwellenfunktion. φ_i wird auch als Molekülorbital (MO) bezeichnet, das orthonormal zu allen anderen Orbitalen sein soll, d.h. es gilt

$$\int \varphi_i(x_1) \varphi_j(x_1) dx_1 = \delta_{ij}. \quad (1.7)$$

1.1.1 Hartree-Fock

Um die Molekülorbitale für den elektronischen Grundzustand („ground state“ (GS)) zu bestimmen, benutzt man das Hartree-Fock-Verfahren (HF) [70, 71]. Dazu setzt man die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ in Form einer Slater-Determinante (1.5) in die elektronische Schrödinger-Gleichung $\hat{H}_{El}|\Psi\rangle = E_{El}|\Psi\rangle$ ein, multipliziert von links mit $\langle\Psi|$ und erhält

$$E_{El} \langle\Psi|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{H}_{El}|\Psi\rangle, \quad (1.8)$$

denn es gilt $E_{El} \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | E_{El} | \Psi \rangle$, da E_{El} ein Skalar ist. Darauf wendet man das Variationsprinzip

$$E_{El}(\Psi) = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{El} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (1.9)$$

an, das eine untere Schranke für die Energie des Grundzustands von \hat{H}_{El} definiert, um die Energie zu minimieren. Durch Variation der Wellenfunktion unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der MOs aus Gleichung (1.7) ($\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$) nähert sich das Funktional E der exakten Energie E_0 . Eine Gleichheit liegt nur bei exakter Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ vor. Das resultierende Gleichungssystem besteht aus den HF Integrodifferentialgleichungen

$$\varepsilon_i \varphi_i(x_k) = \underbrace{\hat{h}(k) \varphi_i(x_k) + \sum_{j \neq i} \int |\varphi_j(x_l)|^2 \frac{1}{r_{kl}} dx_l \varphi_i(x_k)}_{=: \hat{J}(k) \varphi_i(x_k)} - \underbrace{\sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(x_l) \varphi_i(x_l) \frac{\hat{P}_{ij}}{r_{kl}} dx_l \varphi_i(x_k)}_{=: \hat{K}(k) \varphi_i(x_k)} \quad (1.10)$$

für $i, k = 1, 2, \dots, n$ mit \hat{P}_{ij} als Permutationsoperator der MOs i und j für das Elektron k . Der Einelektronenanteil von \hat{H}_{El} wird beschrieben durch

$$\hat{h}(k) = -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_I \frac{Z_I}{|r_k - R_I|} \quad (1.11)$$

und die Zweielektronenwechselwirkungen durch den Coulomboperator \hat{J} und den Austauschoperator \hat{K} , die in Gleichung (1.4) als \hat{v}_{EE} zusammengefasst wurden. \hat{J} und \hat{K} werden berechnet über die Zweielektronenintegrale, so dass deren Matrixeinträge der Form

$$(\hat{J})_{ij} = \int \varphi_i^*(x_k) \varphi_i(x_k) \frac{1}{r_{kl}} \varphi_j^*(x_l) \varphi_j(x_l) dr_k dr_l =: \langle ij | ij \rangle \quad (1.12)$$

$$(\hat{K})_{ij} = \int \varphi_i^*(x_k) \varphi_j(x_k) \frac{1}{r_{kl}} \varphi_j^*(x_l) \varphi_i(x_l) dr_k dr_l =: \langle ij | ji \rangle \quad (1.13)$$

genügen. Es gilt

$$\langle ij | |ij \rangle := \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle. \quad (1.14)$$

Die kanonischen HF-Gleichungen

$$\hat{f} |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle, i = 1, \dots, n \quad (1.15)$$

werden so zu einem Eigenwertproblem mit den Orbitalenergien ε_i als Eigenwerte und den MOs φ_i als zugehörige Eigenfunktionen. Der Fock-Operator für ein „closed-shell“ Molekül ist definiert durch

$$\hat{f}(k) = 2\hat{h}(k) + \sum \left(2\hat{J}(k) - \hat{K}(k) \right). \quad (1.16)$$

Bei „closed-shell“ Molekülen ist jedes der m besetzten MOs mit zwei Elektronen mit je einem α - und β -Spin besetzt. Also gibt es insgesamt $n = 2m$ Elektronen im Molekül, die hier paarweise betrachtet werden. Für ein „open-shell“ Molekül, folglich mit einer ungeraden Anzahl an Elektronen $n = 2m + 1$ (ohne Beschränkung der Allgemeinheit seien immer $m + 1$ Elektronen mit α -Spin), ist der Fock-Operator gegeben durch die Gleichungen

$$\hat{f}^\alpha(k) = \hat{h}(k) + \sum_{m+1}^{m+1} \left(\hat{J}^\alpha(k) - \hat{K}^\alpha(k) \right) + \sum^m \hat{J}^\beta(k) \quad (1.17)$$

$$\text{und } \hat{f}^\beta(k) = \hat{h}(k) + \sum^m \left(\hat{J}^\beta(k) - \hat{K}^\beta(k) \right) + \sum_{m+1}^{m+1} \hat{J}^\alpha(k) \quad (1.18)$$

mit $J^{\alpha/\beta}(k)$ und $K^{\alpha/\beta}(k)$ analog zu den Gleichungen (1.12) und (1.13).

Das HF Eigenwertproblem kann nur iterativ gelöst werden, denn für die Berechnung von \hat{J} und \hat{K} wird die Wechselwirkung des Elektrons k mit dem gemittelten Feld aus allen Elektronen (Lösung aus vorherigem Iterationsschritt) benötigt. Diese Methode, genannt „Self-Consistent Field“ (SCF), ist konvergiert, wenn sich die Lösung zum vorherigen Schritt nicht mehr signifikant ändert. Dabei vernachlässigt man die Wechselwirkung des Elektrons k mit jedem einzelnen Elektron (Korrelationsenergie). Die „closed-shell“ oder auch „restricted“ HF (RHF) Grundzustandsenergie ist dann

$$E_{RHF} = 2 \sum_i \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_{ij} (2 \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle). \quad (1.19)$$

Um die Molekülorbitale darzustellen, benötigt man einen weiteren Ansatz, der numerisch auf viele Arten durchgeführt werden kann. Die prominenteste Methode zur analytischen Darstellung der Orbitale basiert auf einer Basis aus atomzentrierten Gaußfunktionen, so dass

$$\varphi_i(x) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}(x) \quad (1.20)$$

gilt mit den Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$, d.h. die Molekülorbitale sind eine Linearkombination aus Atomorbitalen (AOs) χ_{μ} („linear combination of atomic orbitals“ (LCAO) Ansatz). Praktisch kann man nur endliche Basen für das so genäherte HF Eigenwertproblem

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad (1.21)$$

$$\text{mit } F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma i} c_{\sigma i}^* c_{\rho i} \langle \chi_{\mu} \chi_{\sigma} | | \chi_{\nu} \chi_{\rho} \rangle \quad (1.22)$$

$$\text{und } S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \quad (1.23)$$

als Elemente der Fockmatrix \mathbf{F} und der Überlappmatrix \mathbf{S} verwenden. Die n Gleichungen aus (1.21) werden auch häufig geschrieben als

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (\text{Roothaan-Hall-Gleichungen [72, 73]}). \quad (1.24)$$

Bei RHF Rechnungen sind die Ortswellenfunktionen $\psi_i^\alpha(r)$ und $\psi_i^\beta(r)$ aus (1.6) gleich. Das ist im allgemeinen jedoch nicht der Fall, z.B. schon bei Kationen und Anionen eines „closed-shell“ Moleküls. Um die sogenannten „unrestricted“ HF Rechnungen (UHF) für den dann vorliegenden „open-shell“ Fall durchzuführen, werden die Roothaan-Hall-Gleichungen (1.24) erweitert zu

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \varepsilon^\alpha \quad (1.25)$$

$$\text{und } \mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \varepsilon^\beta, \quad (1.26)$$

den Pople-Nesbet-Gleichungen [74], wobei die Koeffizientenmatrizen \mathbf{C}^α und \mathbf{C}^β nicht gleich sind, da die Ortswellenfunktionen aus (1.6) unabhängig voneinander in Atomorbitale entwickelt werden:

$$\psi_i^\alpha(r) = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\alpha \chi_{\mu}(r) \quad (1.27)$$

$$\psi_i^\beta(r) = \sum_{\mu} c_{\mu i}^\beta \chi_{\mu}(r). \quad (1.28)$$

1.1.2 Møller-Plesset-Störungstheorie

Der Grundzustand wird mit HF störungstheoretisch nur in erster Ordnung genau beschrieben, die Korrelationsenergie der Elektronen wird durch die Näherung im gemittelten Feld vernachlässigt. Um dieses Defizit schrittweise zu korrigieren, kann man Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie („Rayleigh-Schrödinger perturbation theory“ (RSPT)) [75, 76] verwenden.

Demnach zerlegt man den Hamilton-Operator \hat{H} in zwei Summanden, \hat{H}_0 und \hat{V} , die nach Møller und Plesset [77] wie folgt definiert werden

$$\hat{H}_0 = \sum_k \left(\hat{h}(k) + \hat{J}(k) - \hat{K}(k) \right) \quad (1.29)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_k \left(\hat{J}(k) - \hat{K}(k) \right). \quad (1.30)$$

Dabei entspricht \hat{H}_0 dem Fock-Operator des HF Grundzustandes und \hat{V} beschreibt die Korrelation der Elektronen, die aus der Differenz des exakten Coulomboperators und dem HF Korrelationsterm besteht.

Allgemein gilt für den HF Grundzustand

$$\hat{H}_0 |\Psi_r^{(0)}\rangle = E_r^{(0)} |\Psi_r^{(0)}\rangle, r = 0, 1, \dots \quad \text{und} \quad \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle = \delta_{rr'} \quad (1.31)$$

als Term nullter Ordnung der Störungsreihe. Um die elektronische Schrödinger-Gleichung zu separieren, schreibt man die Eigenwerte und Eigenfunktionen von \hat{H} als Summe der Terme ihrer Störungsreihe

$$E_r = \sum_i E_r^{(i)} \quad \text{und} \quad |\Psi_r\rangle = \sum_i |\Psi_r^{(i)}\rangle. \quad (1.32)$$

Damit erhält man für jede Ordnung Störungstheorie eigene Gleichungen, beginnend bei nullter Ordnung, die lauten

$$\hat{H}_0 |\Psi_r^{(0)}\rangle = E_r^{(0)} |\Psi_r^{(0)}\rangle, \quad (1.33)$$

$$\hat{H}_0 |\Psi_r^{(1)}\rangle + \hat{V} |\Psi_r^{(0)}\rangle = E_r^{(0)} |\Psi_r^{(1)}\rangle + E_r^{(1)} |\Psi_r^{(0)}\rangle, \quad (1.34)$$

$$\hat{H}_0 |\Psi_r^{(2)}\rangle + \hat{V} |\Psi_r^{(1)}\rangle = E_r^{(0)} |\Psi_r^{(2)}\rangle + E_r^{(1)} |\Psi_r^{(1)}\rangle + E_r^{(2)} |\Psi_r^{(0)}\rangle, \quad (1.35)$$

$$\hat{H}_0 |\Psi_r^{(3)}\rangle + \hat{V} |\Psi_r^{(2)}\rangle = E_r^{(0)} |\Psi_r^{(3)}\rangle + E_r^{(1)} |\Psi_r^{(2)}\rangle + E_r^{(2)} |\Psi_r^{(1)}\rangle + E_r^{(3)} |\Psi_r^{(0)}\rangle, \quad (1.36)$$

⋮

Projiziert man nun die Gleichung (1.34) jeweils auf $\langle \Psi_r^{(0)} |$ und $\langle \Psi_{r'}^{(0)} |$, $r' \neq r$, erhält man entsprechend Ausdrücke für $E_r^{(1)}$, die Energiekorrektur erster Ordnung, und $|\Psi_r^{(1)}\rangle$, die Korrektur erster Ordnung der Wellenfunktion, also

$$\begin{aligned} E_r^{(0)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(1)} \rangle + \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle &= E_r^{(0)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(1)} \rangle + E_r^{(1)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(0)} \rangle \\ \Rightarrow E_r^{(1)} &= \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (1.37)$$

$$\begin{aligned} E_{r'}^{(0)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(1)} \rangle + \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle &= E_r^{(0)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(1)} \rangle + E_r^{(1)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(0)} \rangle \\ \Rightarrow |\Psi_r^{(1)}\rangle &= \sum_{r' \neq r} |\Psi_{r'}^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}}. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Setzt man diese Ergebnisse weiter in Gleichung (1.35) ein, erhält man mittels erneuter Projektion die Energiekorrektur zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} E_r^{(0)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(2)} \rangle + \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(1)} \rangle \\ = E_r^{(0)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(2)} \rangle + E_r^{(1)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(1)} \rangle + E_r^{(2)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(0)} \rangle \\ \Rightarrow E_r^{(2)} = \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(1)} \rangle = \sum_{r' \neq r} \frac{|\langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle|^2}{E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Den allgemeinen Pfad verlassend, werden die Definitionen von \hat{H}_0 aus (1.29) und \hat{V} aus (1.30) verwendet. Außerdem setzt man in den Gleichungen (1.33) und (1.37)-(1.39) für $|\Psi_r^{(0)}\rangle$ die Grundzustandsdeterminante $|\Phi_0\rangle$ ein und für $|\Psi_{r'}^{(0)}\rangle$ jede mögliche angeregte Determinante ($|\Phi_i^a\rangle, |\Phi_{ij}^{ab}\rangle, \dots$). Dabei fallen aufgrund von Brillouins Theorem alle Terme heraus, in denen der Ausdruck $\langle \Phi_i^a | \hat{V} | \Phi_0 \rangle$ (bzw. der komplex konjugierte Ausdruck $\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_i^a \rangle$) vorkommt. Außerdem koppeln Determinanten, die mehr als zwei Anregungsstufen auseinander liegen nicht mehr, das heißt der Zweielektronenoperator \hat{V} wirkt darauf nicht mehr ($\rightarrow \langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ijkl\dots}^{abcd\dots} | \hat{V} | \Phi_m^e \rangle = \dots = 0$).

Die Grundzustandsenergie ($r = 0$) nullter Ordnung ergibt mit Gleichung (1.10) bzw. (1.29)

$$E_{MP0} = E_0^{(0)} = \sum_k \left(\hat{h}(k) + \hat{J}(k) - \hat{K}(k) \right) = \sum_k \varepsilon_k, \quad (1.40)$$

die Summe der Orbitalenergien des Hamilton-Operators, denn $|\Phi_0\rangle$ ist Eigenfunktion von \hat{H}_0 . Für die Energie- und Wellenfunktionskorrektur erster Ordnung im Grundzustand erhält man dann aus den Gleichungen (1.37) und (1.38)

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl || kl \rangle - \sum_k \left(\langle k | \hat{J}(k) | k \rangle - \langle k | \hat{K}(k) | k \rangle \right) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl || kl \rangle \end{aligned} \quad (1.41)$$

$$\begin{aligned} \text{und } |\Psi_0^{(1)}\rangle &= \frac{1}{4} \sum_{ia,jb} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \\ &= \frac{1}{4} \sum_{ia,jb} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \frac{\langle ab || ij \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \end{aligned} \quad (1.42)$$

unter Verwendung der Definition von \hat{V} in (1.30). Daraus ergibt sich die HF Grundzustandsenergie

$$E_{MP1} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_k \varepsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl || kl \rangle = E_{HF}. \quad (1.43)$$

In zweiter Ordnung lautet die Energiekorrektur

$$E_0^{(2)} = \sum_{ia,jb} \frac{|\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle|^2}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} = \sum_{ia,jb} \frac{|\langle ab || ij \rangle|^2}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)}, \quad (1.44)$$

die die erste Korrektur bezüglich Korrelationsenergie zur HF Grundzustandsenergie ausmacht, das heißt die Møller-Plesset-Energie in zweiter Ordnung Störungstheorie E_{MP2} ist damit

$$E_{MP2} = E_{MP1} + E_0^{(2)} = \sum_k \varepsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl || kl \rangle + \frac{1}{4} \sum_{ia,jb} \frac{|\langle ab || ij \rangle|^2}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)}. \quad (1.45)$$

Sie dient im weiteren Verlauf der Arbeit dem ADC-Verfahren zweiter Ordnung (ADC(2)) als Grundzustandsenergie. Energie- und Wellenfunktionskorrekturen nach Møller und Plesset werden im Anhang A aus anderen Gründen noch bis zur dritten Ordnung ausführlich dargestellt.

1.2 Die angeregten Zustände

Angeregte Zustände sind Eigenzustände des Hamilton-Operators \hat{H} und liegen energetisch über dem tiefsten Eigenzustand von \hat{H} , dem Grundzustand eines Moleküls. Durch Zufuhr von Energie, experimentell z.B. durch Beschuss des Moleküls mit Photonen (Spektroskopie), können eines oder mehrere Elektronen in ein höheres Energieniveau angeregt werden.

Da das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung und Anwendung von Methoden zur Berechnung vor allem energetisch niedrig liegender, auch doppelt angeregter Zustände ist, werden hier die bekanntesten Methoden zur Berechnung angeregter Zustände kurz vorgestellt und ihr Nutzen für unser Problem erläutert, nämlich die Anwendbarkeit auf „open-shell“ Moleküle und die Möglichkeit, doppelt angeregte Zustände korrekt zu beschreiben.

Im Zuge der Computerentwicklung ist eine Vielzahl an Methoden zur Berechnung angeregter Zustände von Molekülen entstanden bzw. erst möglich geworden. Zu den meist genutzten gehören unter anderen „configuration interaction“ (CI), „time-dependent density-functional theory“ (TDDFT), „linear response-“ bzw. „equation-of-motion“- „coupled cluster“ (LR- bzw. EOM-CC) und „complete active space“ (CAS) Methoden.

Alle „single-reference“ Verfahren wie HF (Beschreibung des Grundzustands mit einer Slater-Determinante), auch manche der oben genannten Methoden für angeregte Zustände, können zu „multi-reference“ Verfahren (MR) erweitert werden. Dann werden schon zur Darstellung des Grundzustands mehrere Slater-Determinanten linear kombiniert. Das führt für „open-shell“ Moleküle zu einer genaueren Beschreibung vom Grundzustand und damit auch von den angeregten Zuständen. Das unterliegt folglich auch einem höheren Rechenaufwand, abhängig von der Anzahl der Determinanten, so dass bisher nur kleine Moleküle behandelt werden können. Auf MR-Verfahren werde ich hier jedoch nicht näher eingehen, da das die Kapazität dieser Arbeit überschreitet. Der interessierte Leser findet mehr dazu z.B. in [78].

1.2.1 Configuration Interaction (CI)

Bei CI wird der Konfigurationsraum auf eine Linearkombination aus dem Grundzustand $|\Phi_{HF}\rangle$ und einfach, doppelt, usw. angeregten Slater-Determinanten

$$|\Phi_{FCI}\rangle = c_0|\Phi_{HF}\rangle + \sum_{i,a} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (1.46)$$

mit den Gewichtungskoeffizienten c_0, c_i^a, \dots erweitert. Die angeregten Slater-Determinanten werden mit Hilfe der zweiten Quantisierung physikalisch beschrieben durch

$$|\Phi_i^a\rangle = \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i |\Phi_{HF}\rangle \quad (1.47)$$

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = \hat{c}_b^\dagger \hat{c}_j \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i |\Phi_{HF}\rangle \quad (1.48)$$

⋮

Dabei und im Weiteren stehen die Indizes a, b, c, \dots für unbesetzte (virtuelle) Orbitale, i, j, k, \dots für besetzte Orbitale und p, q, r, \dots für beliebige Orbitale. Die Operatoren \hat{c}_p^\dagger als Erzeuger- und \hat{c}_q als Vernichteroperatoren in der Schrödinger-Darstellung können zum Anregungsoperator

$$\hat{C}_J = \{\hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i; \hat{c}_b^\dagger \hat{c}_j \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i, i < j, a < b; \dots\} \quad (1.49)$$

zusammengefasst werden.

Das Verfahren funktioniert also so, dass man zuerst in der den HF Grundzustand darstellenden Determinante aus allen besetzten Molekülorbitalen sukzessive besetzte gegen unbesetzte Orbitale austauscht. Mit der resultierenden Wellenfunktion für angeregte Zustände löst man die elektronische Schrödinger-Gleichung ($H_{El}|\Psi_{FCI}\rangle = E|\Psi_{FCI}\rangle$). $|\Psi_{FCI}\rangle$ besteht bei n Elektronen und M MOs aus $\binom{M}{n}$ Determinanten. Betrachtet man zusätzlich den Spin („open-shell“ Version), erhöht sich der Aufwand zu $\binom{2M}{n}$.

Dieses sogenannte „full CI“ (FCI) kann beim heutigen Stand der Computertechnik maximal für Moleküle mit 12 Elektronen gerechnet werden. Deshalb benutzt man eine weitere Näherung, indem man nach einer bestimmten Konfigurationsgröße die Linearkombination aus den Determinanten abschneidet, z.B. nach den Einfachanregungen zu „CI Singles“ (CIS)

$$|\Phi_{CIS}\rangle = c_0|\Phi_{HF}\rangle + \sum_{i,a} c_i^a |\Phi_i^a\rangle \quad (1.50)$$

und erhält nur $n \cdot (M - \frac{n}{2})$ neue Determinanten (weitere Möglichkeiten: CISD, CISDT, usw.). Oder man wählt nur bestimmte Gruppen von Determinanten aus, z.B. „CI Doubles“ (CID)

$$|\Phi_{CID}\rangle = c_0|\Phi_{HF}\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle. \quad (1.51)$$

Sobald man jedoch einen Konfigurationsraum verschieden von CIS benutzt, bleiben die Ergebnisse nicht größenkonsistent („size-consistent“), d.h. man erhält unterschiedliche Energien für ein nichtwechselwirkendes Mehrmolekülsystem, wenn einerseits Molekül für Molekül und andererseits das gesamte Molekülsystem zugleich gerechnet wird [79]. Aufgrund von Brillouins Theorem [80, 81] ist CIS davon nicht betroffen, kann aber, wie der Name schon sagt, nicht zur Berechnung von Mehrfachanregungen (also auch Doppeltanregungen) herangezogen werden.

1.2.2 Time-Dependent Density-Functional Theory (TDDFT)

Ebenso aufwändig wie CIS ($\mathcal{O}(M^5)$), das auf HF basiert, jedoch wesentlich populärer ist TDDFT [4–6], eine analoge Methode basierend auf Grundzustands-DFT [82, 83]. TDDFT beruht darauf, dass bei einer äußeren, zeitabhängigen Störung auf die Grundzustandsdichte ρ des Moleküls die frequenzabhängige Antwort („Linear Response“ (LR)) des Moleküls diskrete Polstellen bei den exakten Anregungsenergien des ungestörten, ursprünglichen Moleküls liefert. Da man hier jedoch nur die Dichte des Grundzustands zur Verfügung hat und „stören“ kann, erhält man wie bei CIS nur einfach angeregte Zustände. Eine spezielle *a posteriori* Erweiterung für doppelt angeregte Zustände existiert [84, 85], basiert aber auf dem Wissen, dass Doppeltanregungen vorhanden sind.

1.2.3 Coupled Cluster (CC)

Der CC-Ansatz [86] für den Grundzustand

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_{HF}\rangle \quad (1.52)$$

mit dem CC-Operator \hat{T} ist die Basis für eine weitere Möglichkeit zur Berechnung angeregter Zustände. \hat{T} setzt sich zusammen aus

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad (1.53)$$

mit

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i \quad (1.54)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} t_{ij}^{ab} \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i \hat{c}_b^\dagger \hat{c}_j \quad (1.55)$$

⋮

Zur Bestimmung der Amplituden $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$ im Grundzustand wird die CC-Wellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung (1.1) eingesetzt

$$\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_{HF}\rangle = E_{CC}e^{\hat{T}}|\Phi_{HF}\rangle, \quad (1.56)$$

von links mit $e^{-\hat{T}}$ multipliziert und auf $\langle\Phi_{HF}|$ und $\langle\Phi_{HF}^-|$ ($|\Phi_i^a\rangle, |\Phi_{ij}^{ab}\rangle, \dots$) projiziert. Dann erhält man die Gleichungen

$$E_{CC} = \langle\Phi_{HF}|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_{HF}\rangle \quad (1.57)$$

$$\text{und } 0 = \langle\Phi_{HF}^-|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_{HF}\rangle. \quad (1.58)$$

Mit Gleichung (1.58) berechnet man die Amplituden t und danach mit Gleichung (1.57) die Grundzustands-CC-Energie E_{CC} . Die Projektion führt dazu, dass im Gegensatz zu HF bzw. CI keine variationelle Methode mehr ist. Andererseits werden bereits im Grundzustand z.B. Doppelanregungen durch die Amplituden t_{ij}^{ab} und die Kopplung der Amplituden t_i^a und t_j^b berücksichtigt, wodurch der Ansatz größenkonsistent wird und außerdem eine verbesserte Grundzustandsenergie resultiert. Auch hier ist es wie bei CI auch aus computertechnischen Gründen nicht möglich, \hat{T} komplett zu betrachten, d.h. es werden bestimmte Determinanten ausgewählt oder der Ansatz nach einer bestimmten Gruppe von Amplituden abgeschnitten (CCS, CCD, CCSD, usw.).

Um schließlich angeregte Zustände berechnen zu können, wird CC erweitert zu LR-CC [87–89] oder EOM-CC [90, 91], einer Propagator-Methode. Im Gegensatz zu CIS können auch höhere Anregungen als nur einfache größenkonsistent behandelt werden, basierend auf dem CC-Grundzustandsansatz oben. Häufig benutzte CC-Schemata für angeregte Zustände sind neben EOM-CCSD und LR-CCSD auch CC2 [13, 14] und CC3 [92, 93], zwei Näherungen zu den Konfigurationsschemata LR-CCSD und LR-CCSDT.

1.2.4 Complete Active Space (CAS)

CAS bedeutet, dass in einem vom Benutzer gewählten aktiven Raum von besetzten und unbesetzten Orbitalen eine FCI-Rechnung (vgl. Abschnitt 1.2.1) durchgeführt wird, wobei die Orbitale wie bei HF eine SCF-Prozedur durchlaufen (CASSCF). Diese Orbitale werden dann verwendet, um die Energie mit Störungstheorie zweiter oder höherer Ordnung noch zu verbessern (CASPT2 [94, 95], CASPT3, etc.). Der Vorteil dieser Methode ist die Reduzierung des Rechenaufwands verglichen zu CI durch Reduzierung der Elektronen auf $n \leq 10$ und der Molekülorbitale auf $M \leq 20$ (CAS(n, M)). Die Auswahl der Orbitale ist für jedes Molekül angemessen zu treffen, damit keine entscheidende angeregte Determinante fehlt. Hierbei werden alle Anregungen (Einfach-, Doppelt-, Dreifachanregungen etc.) berücksichtigt.

1.2.5 Fazit und „open-shell“ Varianten

Zusammenfassend kann man festhalten, dass von den genannten Methoden nur LR-/EOM-CC und CAS in der Lage sind, doppelt angeregte Zustände zuverlässig auch als solche zu beschreiben. In Kapitel 2 wird das ADC-Verfahren als weitere Methode zur Berechnung auch doppelt angeregter Zustände vorgestellt, das einen vielversprechenden Ansatz für Doppeltanregungen liefert.

Um angeregte Zustände von „open-shell“ Molekülen zu berechnen, sind alle genannten Methoden nebst ihrer Stärken und Schwächen erweiterbar. Die Kombination aus einer „open-shell“ Methode und der Berechnung angeregter Zustände wirft zum Teil neue Probleme auf (z.B. in [96]). In dieser Arbeit wird die Erweiterung vom ADC-Verfahren zu UADC vorgestellt, dessen theoretische Herleitung nicht wie bei ADC selbst möglich ist. Der Testlauf der neuen Methode UADC in Kapitel 4 soll zeigen, wie zuverlässig sie zur Berechnung angeregter Zustände genutzt werden kann.

Kapitel 2

Das algebraisch-diagrammatische Konstruktionsverfahren (ADC)

In diesem Kapitel wird das vom Polarisationspropagator abgeleitete algebraisch-diagrammatische Konstruktionsverfahren („algebraic-diagrammatic construction,, (ADC)) im Detail vorgestellt. Mit dem ADC-Verfahren zweiter Ordnung (ADC(2)) können neben einfach angeregten Zuständen auch doppelt angeregte Zustände im Spektrum zuverlässig identifiziert und eingeordnet werden. Um die Relevanz der Doppeltanregung zu bestimmen, ist ein Vergleich der Ergebnisse aus dem „einfachen“ Verfahren („strict“ ADC oder ADC(2)-s), in dem die doppelt angeregten Zustände störungstheoretisch nur in nullter Ordnung berücksichtigt werden, mit dem „erweiterten“ ADC(2)-Verfahren („extended“ ADC oder ADC(2)-x) sinnvoll. Hier werden die Doppeltanregungen in erster Ordnung Störungstheorie beschrieben und so ihr Einfluss auf den jeweiligen angeregten Zustand erst deutlich sichtbar. Dieses Verfahren lässt sich rein mathematisch betrachtet sehr einfach auf den allgemeineren „open-shell“ Fall übertragen, den die „unrestricted“ ADC (UADC) Methode liefert.

In diesem Kapitel werde ich zuerst eine Herleitung des ADC-Verfahrens vornehmen und die Funktionsweise von ADC erläutern. Anschließend werden die Definitionsgleichungen von ADC ausführlich in allgemeinere Gleichungen für „open-shell“ Moleküle zu UADC überführt.

2.1 Herleitung

Um diese lange Zeit unbeachtet gebliebene Methode zur Berechnung angeregter Zustände herzuleiten, folge ich dem roten Faden des Originalaufsatzes von Jochen Schirmer [30]. Dazu gehe ich kurz auf den Polarisationspropagator ein, der aus der Greens-Funktionentheorie stammt [97, 98]. In diesem Zusammenhang wird auch Störungstheorie thematisiert. Ausführlichere Darstellungen zum Polarisationspropagator und Störungstheorie sind z.B. in [99, 100] zu finden.

2.1.1 Der Polarisationspropagator

Der Polarisationspropagator ist ein Funktional, das die Anregung von endlich vielen Teilchen in einem System (Mehrkörperproblem) in fortschreitender Zeit beschreibt. Dieses Funktional ist somit auch geeignet, die Schrödinger-Gleichung für Elektronen im Hinblick auf angeregte Zustände zu lösen. Vom Polarisationspropagator

$$\Pi_{ij,i'j'}(t,t') = \lim_{\substack{t_i,t_j \rightarrow t \\ t_{i'},t_{j'} \rightarrow t'}} iR_{ij',ji'}(t_i,t_{j'},t_j,t_{i'}) \quad (2.1)$$

wird die Fourier-Transformierte

$$\Pi_{ia,jb}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \Pi_{ia,jb}(t,t') \quad (2.2)$$

betrachtet, wodurch das Funktional zeitunabhängig wird. Seine Spektraldarstellung

$$\Pi_{ia,jb}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left(\underbrace{\sum_{m \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_b | \Psi_0 \rangle}{\omega + E_0 - E_m + i\eta}}_{\Pi_{ia,jb}^+(\omega)} + \underbrace{\sum_{m \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_b | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i | \Psi_0 \rangle}{-\omega + E_0 - E_m + i\eta}}_{\Pi_{ia,jb}^-(\omega)} \right) \quad (2.3)$$

zerfällt in zwei sogenannte Äste $\Pi_{ia,jb}^+(\omega)$ und $\Pi_{ia,jb}^-(\omega)$. $|\Psi_m\rangle$ sind die Wellenfunktionen der exakten angeregten Zustände. Da hier die Erzeuger- und Vernichtoperatoren $\hat{c}_a^\dagger \hat{c}_i$ und $\hat{c}_j^\dagger \hat{c}_b$ gemäß der zweiten Quantisierung (vgl. Abschnitt 1.2.1) verwendet werden, spricht man auch vom „particle/hole-propagator“ (p/h-Propagator). Die beiden Äste des Funktionals sind in der komplexen Ebene analytisch verknüpft über $(\Pi_{ia,jb}^+)^{\dagger}(-\omega) = \Pi_{ia,jb}^-(\omega)$, d.h. es genügt, nur einen Ast zu betrachten, da er schon alle physikalisch wichtigen Informationen enthält. $\Pi_{ia,jb}^+(\omega)$ mit Polen bei $\omega = E_0 - E_m$ als Anregungsenergien des Systems lässt sich mit der Wegintegration

$$\Pi_{ia,jb}^+(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{\Pi_{ia,jb}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.4)$$

aus $\Pi_{ia,jb}(\omega)$ heraus projizieren. Die zu den Polen von $\Pi_{ia,jb}^+(\omega)$ gehörenden Residuen

$$R_{m,ia,jb} = \lim_{\omega \rightarrow E_m - E_0} (\omega + E_0 - E_m) \Pi_{ia,jb}^+(\omega) \quad (2.5)$$

entsprechen den Übergangsdipolmomenten $T_{m0} = \langle \Psi_m | \hat{D} | \Psi_0 \rangle$. Dabei ist $\hat{D} = \sum_{r,s} D_{rs} \hat{c}_r^\dagger \hat{c}_s$ ein Einteilchenübergangsoperator (meistens der Dipoloperator μ), der den Zusammenhang zwischen T_{m0} und $R_{m,ia,jb}$ definiert über

$$|T_{m0}|^2 = \sum_{ia,jb} D_{ia}^\dagger R_{m,ia,jb} D_{jb}. \quad (2.6)$$

Die Spektraldarstellung lautet dann

$$T(\omega) = \sum_{ia,jb} D_{ia}^\dagger \Pi_{ia,jb}^+(\omega) D_{jb}. \quad (2.7)$$

2.1.2 Störungstheorie

Mit Hilfe der diagrammatischen Störungstheorie kann der p/h -Propagator analytisch ausgewertet werden. Wie schon für die n -Teilchen-Greensfunktionen bekannt [99], stellt man Feynman-Diagramme zur Auswertung der Störungsreihe von $\Pi_{ia,jb}^+(\omega)$ auf (hier $n = 2$). Um den Hamilton-Operator störungstheoretisch zu behandeln, wird eine Zerlegung in die Summe aus einem diagonalen Einteilchenterm $\hat{H}_0 = \sum_p \varepsilon_p c_p^\dagger c_p$ und einem Wechselwirkungsterm \hat{V} vorgenommen, vergleichbar mit der Zerlegung von \hat{H} in Abschnitt 1.1.2. Dabei ist

$$\hat{V} = - \underbrace{\sum_{p,q} \sum_k \langle pk||qk \rangle c_p^\dagger c_q}_{W_1} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{p,q,r,s} \langle pq|rs \rangle c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s}_{W_2} \quad (2.8)$$

mit einem nichtdiagonalen Einteilchenterm W_1 und einem Zweiteilchenwechselwirkungsterm W_2 . Ohne Beschränkung der Allgemeinheit nehmen wir jetzt an, dass \hat{H}_0 den HF Grundzustand beschreibt und somit die ε_p die Orbitalenergien der Molekülorbitale $|\varphi_p\rangle$ sind.

Die Auswertung der Feynman-Diagramme zweiter Ordnung $A(t, t')$ erfolgt für die Zeitintegrationen über $n = 2$ interne Zeitschritte sowie für die Fourier-Transformation

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega(t-t')} A(t, t') d(t-t') \quad (2.9)$$

mit Hilfe der $(n+2)!$ Goldstone-Diagramme (für $n = 2$ ergibt sich $4! = 24$). Dabei gibt es zwei Klassen von Goldstone-Diagrammen bezüglich der externen Zeiten t und t' :

- $t > t'$ beschreibt die Terme für $\Pi_{ia,jb}^+(\omega)$,
- $t < t'$ entsprechend für $\Pi_{ia,jb}^-(\omega)$.

Betrachtet man nun die Auswertung von $\Pi_{ia,jb}^+(\omega)$ für die Gleichung (2.7) und setzt für $T(\omega)$ die Störungsreihe

$$T(\omega) = \sum_{r=0}^{\infty} T^{(r)}(\omega) \quad (2.10)$$

ein, kann man mit Hilfe der 12 verbleibenden Goldstone-Diagramme jeden Term

$$T^{(r)}(\omega) = \sum_{ia,jb} D_{ia}^\dagger \Pi_{ia,jb}^{+, (r)}(\omega) D_{jb} \quad (2.11)$$

einzelnen auswerten (vgl. z.B. [101]). Dann erhält man die exakte Übergangsfunktion

$$T(\omega) = \mathbf{f}^\dagger \mathcal{M}(\omega) \mathbf{f} \quad (2.12)$$

mit

$$\mathcal{M}(\omega) = [\mathbf{\Omega} - \mathbf{M}]^{-1} \quad (2.13)$$

als konstante, von ω unabhängige hermitesche Matrix. \mathbf{f} ist der Vektor der sogenannten modifizierten Übergangsmomente, denn er ist eine Linearform (lineares Funktional) der originalen Übergangsmatrixelemente. \mathbf{M} ist ebenso eine modifizierte Wechselwirkungsmatrix (Linearform), $\mathbf{\Omega} = \text{Diag}(\omega_1, \omega_2, \dots)$ ist das Spektrum von \mathbf{M} . \mathbf{M} und \mathbf{f} sind im bekannten Konfigurationsraum der einfach, doppelt, usw. angeregten Determinanten definiert bezüglich des ungestörten HF Grundzustands (vgl. Abb. 2.1). Sie sind definierbar über Störungsreihen l -ter Ordnung

$$\mathbf{M}_l = \sum_{r=0}^l \mathbf{M}^{(r)} \quad (2.14)$$

$$\mathbf{f}_l = \sum_{r=0}^l \mathbf{f}^{(r)} \quad (2.15)$$

und jede Kombination aus ihnen ist somit exakt bis zur l -ten Ordnung als Näherung zum p/\hbar -Propagator oder $\Pi_{ia,jb}^+(\omega)$.

2.1.3 Das Eigenwertproblem

Abschließend kann die Matrixinversion aus Gleichung (2.13) mit dem hermiteschen Eigenwertproblem

$$\mathbf{M}\mathbf{Y} = \mathbf{Y}\mathbf{\Omega}, \quad \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{Y} = \mathbf{1}, \quad (2.16)$$

identifiziert werden. Die Eigenwerte der symmetrischen Sekularmatrix \mathbf{M} sind als Diagonalmatrix $\mathbf{\Omega}$ mit den Diagonaleinträgen $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_r$ die Anregungsenergien unseres Systems. $\mathbf{Y} = (\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \dots, \mathbf{y}_r)$ beschreibt die Matrix der Eigenvektoren. Die Übergangsdipolmomente sind definiert mit

$$T_{m0}(\mu) = \langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_0 \rangle, \quad m = 1, \dots, r, \quad (2.17)$$

wobei $\hat{\mu}$ typischerweise der Dipoloperator ist. In ADC können die Übergangsdipolmomente berechnet werden durch

$$T_{m0}(\mu) = \mathbf{y}_m^\dagger \mathbf{f}(\mu), \quad (2.18)$$

ein Skalarprodukt der Eigenvektoren \mathbf{y}_m mit den modifizierten Übergangsmomenten $\mathbf{f}(\mu)$. Die entsprechende Oszillatorstärke erhält man mittels

$$f_m = \frac{2}{3} \omega_m \sum_{i \in \{x,y,z\}} |T_{m0}(\mu_i)|^2. \quad (2.19)$$

2.1.4 Struktur der Sekularmatrix \mathbf{M}

$\{\Psi_i^a\}$	$\{\Psi_{ij}^{ab}\}$
<p>p/h-p/h [0 → l]</p>	<p>p/h-2p/2h [1 → l-1]</p>
<p>2p/2h-p/h [1 → l-1]</p>	<p>2p/2h -2p/2h [0 → l-2+e]</p>

Abb. 2.1: Aufbau und Blockeinteilung der Matrix \mathbf{M} mit störungstheoretischer Ordnung l in eckigen Klammern ($e = 1$ für ADC(l)-x, sonst 0)

Um eine Anschauung bezüglich der Größe des Gleichungssystems aus (2.16) zu erhalten, ist hier der Aufbau der hermiteschen Matrix \mathbf{M} ($\mathbf{M}^\dagger = \mathbf{M}^T$) in Abbildung 2.1 (vgl. [31]) skizziert. Wie schon bei CI (vgl. Abschnitt 1.2.1) ist die Dimension von \mathbf{M} definiert durch die Anzahl der Basisfunktionen M (Summe der $n/2$ besetzten und $M - n/2$ unbesetzten Orbitale) und der Ordnung des ADC-Verfahrens.

Da ADC kompakt ist [102] (siehe Abschnitt 2.1.5), erhöht sich die Dimension der Matrix nur alle 2 Ordnungen: bei ADC(1) ist die Dimension $X := \frac{n}{2} \cdot (M - \frac{n}{2})$ und bei ADC(2) und ADC(3) bei $X(1+X) \approx X^2$. Die störungstheoretische Ordnung l aus den Gleichungen (2.14) und (2.15) wird zur Bezeichnung des ADC-Verfahrens verwendet (ADC(l)). Dabei ist zu beachten, dass sich für gerade $l = 2k$ je zwei verschiedene Schemata, „strict“ bzw. einfaches ADC (ADC($2k$)-s) und „extended“, bzw. erweitertes ADC (ADC($2k$)-x) ergeben. Beispielsweise steht für $k = 1$ im $2p/2h-2p/2h$ -Block des ADC(2)-s-Verfahrens nur ein Term nullter Ordnung (resultierend sind nur die Diagonaleinträge im $2p/2h-2p/2h$ -Block ungleich Null, so dass der Matrixblock sich zu einem Vektor reduzieren lässt), für ADC(2)-x kommt noch ein Term erster Ordnung bzgl. Störungstheorie hinzu (vgl. Abb. 2.1 und Tab. 2.1). Die Ordnungen zu den Termen von \mathbf{M} sind im Folgenden als Indizes (0), (1) oder (2) notiert.

2.1.5 Eigenschaften von ADC

Neben der Gültigkeit des Variationsprinzips ist eine weitere Eigenschaft von ADC (und z.B. CC-Methoden) Kompaktheit. Das heißt, dass für eine einheitliche Behandlung der angeregten Zustände bis zu l -ter Ordnung Störungstheorie ($l = 2k$ oder $2k + 1$) der Konfigurationsraum nach $k + 1$ Anregungsklassen abgeschnitten werden kann (größter notwendiger Block von \mathbf{M} : $(k + 1)p/(k + 1)h$ - $(k + 1)p/(k + 1)h$ -Block). Im Vergleich dazu benötigt man bei CI alle $2k + 1$ Anregungsklassen, d.h. für $k = 0$ (ADC(1) und CIS) ist die Größe der Matrix noch gleich, bei $k = 1$ ist die CI-Matrix schon wesentlich größer als

Tab. 2.1: Störungstheoretische Ordnung der Blöcke in der Sekularmatrix \mathbf{M} verglichen mit CC-Schemata

Methode	Konfigurationsraum			Aufwand
	GS	p/h (Singles)	$2p/2h$ (Doubles)	
ADC(1)/CIS/LR-CCS	1	1	-	$\mathcal{O}(M^4)$
ADC(2)-s/CC2	2	2	0	$\mathcal{O}(M^5)$
ADC(2)-x	2	2	1	$\mathcal{O}(M^6)$
EOM-CCSD	3	2	1	$\mathcal{O}(M^6)$
ADC(3)	3	3	1	$\mathcal{O}(M^6)$
CC3	4	3	2	$\mathcal{O}(M^7)$

die ADC-Matrix.

Größenkonsistenz bzw. Separabilität für angeregte Zustände bedeutet, dass sich der Ortsraum, in dem sich das Molekülsystem befindet, in ein direktes Produkt aus Unterräumen zerlegen lässt [102]. Das erlaubt für ADC eine lokale Behandlung angeregter Zustände, d.h. die ADC-Matrix kann in je einen Block pro Molekül entkoppelt werden, auf denen das resultierende kleinere Gleichungssystem konsistent gelöst wird. Aus den Ergebnissen aller kleineren Systeme lässt sich dann das Ergebnis für das ganze System errechnen. Diese sogenannte „size-consistency“ ist bei CI mit $k > 0$ nicht mehr vorhanden.

Von Vorteil ist auch die Struktur als symmetrisches Eigenwertproblem, mit dessen Lösung sich die numerische Mathematik schon sehr lange befasst. Das führt zu einer Vielzahl an möglichen Iterationsverfahren, die alle ihre Vor- und Nachteile haben. Da nur ein kleiner Ausschnitt des Spektrums benötigt wird (die kleinsten r Eigenwerte), hat sich neben dem Lanczos-Algorithmus [103] der Davidson-Algorithmus [104] durchgesetzt.

2.2 ADC-Definitionsgleichungen

Die in den folgenden Definitionen

$$T_{ia,jb} := \frac{\langle ij||ab \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} = \frac{(ia|jb) - (ib|ja)}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} =: t_{ia,jb} - t_{ib,ja}, \quad (2.20)$$

verwendeten Ausdrücke, die aus der Auswertung der Goldstone-Diagramme herrühren, sind in allen original ADC-Gleichungen [32] zu finden und hier der Übersicht halber eingeführt worden. Außerdem gelten die Vereinfachungen

$$\sum_{i,jb} (t_{ia,jb} - t_{ib,ja}) (t_{ic,jb} - t_{ib,jc}) = 2 \sum_{i,jb} t_{ia,jb} (t_{ic,jb} - t_{ib,jc}) \quad (2.21)$$

$$\text{und} \quad \sum_{a,jb} (t_{ia,jb} - t_{ib,ja}) (t_{ka,jb} - t_{kb,ja}) = 2 \sum_{a,jb} t_{ia,jb} (t_{ka,jb} - t_{kb,ja}), \quad (2.22)$$

wenn jeweils über zwei besetzte bzw. virtuelle Indizes summiert wird, die in den t -Termen (sogenannten „ t -Amplituden“) vorkommen.

2.2.1 Sekularmatrix \mathbf{M}

Die Matrix \mathbf{M} hat unter Verwendung der Gleichungen (2.20)-(2.22) dann folgende Einträge im p/h - p/h -Block (vgl. Abb. 2.1)

$$M_{ia,jb}^{(0)} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} \quad (2.23)$$

$$M_{ia,jb}^{(1)} = -\langle aj || bi \rangle \quad (2.24)$$

$$M_{ia,jb}^{(2)} = M_{ia,jb}^{(2),A} + M_{ia,jb}^{(2),B} + M_{ia,jb}^{(2),C} \quad (2.25)$$

$$\text{mit } M_{ia,jb}^{(2),A} = \frac{1}{4} \delta_{ij} \sum_{kc,l} \left[T_{ka,lc} \langle bc || kl \rangle + T_{kb,lc} \langle ac || kl \rangle \right] \quad (2.26)$$

$$M_{ia,jb}^{(2),B} = \frac{1}{4} \delta_{ab} \sum_{kc,d} \left[T_{ic,kd} \langle cd || jk \rangle + T_{jc,kd} \langle cd || ik \rangle \right] \quad (2.27)$$

$$\text{und } M_{ia,jb}^{(2),C} = -\frac{1}{2} \sum_{kc} \left[T_{ia,kc} \langle bc || jk \rangle + T_{jb,kc} \langle ac || ik \rangle \right]. \quad (2.28)$$

Im p/h - $2p/2h$ -Block bzw. $2p/2h$ - p/h -Block (In der symmetrischen Matrix \mathbf{M} gerade die Transponierte des p/h - $2p/2h$ -Blocks), den Außerdiagonalblöcken, steht

$$\begin{aligned} M_{ia,jbkc}^{(1)} &= M_{jbkc,ia}^{(1),T} \\ &= \langle jk || ic \rangle \delta_{ab} - \langle jk || ib \rangle \delta_{ac} + \langle ka || bc \rangle \delta_{ij} - \langle ja || bc \rangle \delta_{ik}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Der $2p/2h$ - $2p/2h$ -Block von \mathbf{M} enthält für das einfache ADC-Schema zweiter Ordnung (ADC(2)-s) den Term

$$M_{iajb,kcld}^{(0)} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \delta_{ac} \delta_{bd} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (2.30)$$

und für das erweiterte Schema zweiter Ordnung (ADC(2)-x) zusätzlich den Term

$$\begin{aligned} M_{iajb,kcld}^{(1)} &= \langle ab || cd \rangle \delta_{ik} \delta_{jl} + \langle ij || kl \rangle \delta_{ac} \delta_{bd} \\ &\quad - [\langle ak || ci \rangle \delta_{bd} \delta_{jl} + \langle al || cj \rangle \delta_{bd} \delta_{ik} + \langle bk || di \rangle \delta_{ac} \delta_{jl} + \langle bl || dj \rangle \delta_{ac} \delta_{ik}] \\ &\quad + [\langle al || ci \rangle \delta_{bd} \delta_{jk} + \langle ak || cj \rangle \delta_{bd} \delta_{il} + \langle bl || di \rangle \delta_{ac} \delta_{jk} + \langle bk || dj \rangle \delta_{ac} \delta_{il}] \\ &\quad + [\langle ak || di \rangle \delta_{bc} \delta_{jl} + \langle al || dj \rangle \delta_{bc} \delta_{ik} + \langle bk || ci \rangle \delta_{ad} \delta_{jl} + \langle bl || cj \rangle \delta_{ad} \delta_{ik}] \\ &\quad - [\langle al || di \rangle \delta_{bc} \delta_{jk} + \langle ak || dj \rangle \delta_{bc} \delta_{il} + \langle bl || ci \rangle \delta_{ad} \delta_{jk} + \langle bk || cj \rangle \delta_{ad} \delta_{il}]. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Damit wären alle Terme für \mathbf{M} bis einschließlich zweiter Ordnung Störungstheorie komplett. Eine Erweiterung um erneut 29 Terme im p/h - p/h -Block und 6 Terme im p/h - $2p/2h$ -Block zu ADC(3) ist in [32] zu finden.

2.2.2 Übergangsmomente \mathbf{f}

Die Übergangsdipolmomente T_{m0} werden berechnet mit Hilfe des Vektors der modifizierten Übergangsmomente $\mathbf{f} = (f_{ia}, f_{iajb})$ mit den Einträgen im p/h -Block

$$f_{ia}^{(0)} = D_{ia}, \quad (2.32)$$

$$f_{ia}^{(1)} = - \sum_{jb} T_{ia,jb} D_{jb}, \quad (2.33)$$

$$f_{ia}^{(2)} = f_{ia}^{(2),A} + f_{ia}^{(2),B} + f_{ia}^{(2),C} + \sum_{r=1}^{10} f_{ia}^{(2),r} \quad (2.34)$$

mit

$$f_{ia}^{(2),A} = \frac{1}{4} \sum_{jb,kc} T_{ja,kb} T_{jb,kc} D_{ci} \stackrel{(2.21)}{=} \frac{1}{2} \sum_c \left[\sum_{jb,k} t_{ja,kb} T_{jb,kc} \right] D_{ci}, \quad (2.35)$$

$$f_{ia}^{(2),B} = \frac{1}{4} \sum_{jb,kc} T_{ib,jc} T_{jb,kc} D_{ak} \stackrel{(2.22)}{=} \frac{1}{2} \sum_k \left[\sum_{jb,c} t_{ib,jc} T_{jb,kc} \right] D_{ak}, \quad (2.36)$$

$$f_{ia}^{(2),C} = \frac{1}{2} \sum_{kc} \left[\sum_{jb} T_{ia,jb} T_{jb,kc} \right] D_{ck} \quad (2.37)$$

und

$$f_{ia}^{(2),1} = \frac{1}{2} \sum_k \frac{\sum_{jb,c} T_{jb,kc} \langle aj || bc \rangle}{(\varepsilon_a - \varepsilon_k)} D_{ki}, \quad (2.38)$$

$$f_{ia}^{(2),2} = -\frac{1}{2} \sum_l \frac{\sum_{jb,k} T_{ja,kb} \langle jk || bl \rangle}{(\varepsilon_a - \varepsilon_l)} D_{li}, \quad (2.39)$$

$$f_{ia}^{(2),3} = \frac{1}{2} \sum_b \frac{\sum_{j,kc} T_{jb,kc} \langle ci || jk \rangle}{(\varepsilon_b - \varepsilon_i)} D_{ab}, \quad (2.40)$$

$$f_{ia}^{(2),4} = -\frac{1}{2} \sum_d \frac{\sum_{jb,c} T_{ib,jc} \langle bc || dj \rangle}{(\varepsilon_d - \varepsilon_i)} D_{ad}, \quad (2.41)$$

$$f_{ia}^{(2),5} = - \sum_{kc} \frac{\sum_{jb} T_{jb,kc} \langle aj || bi \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_k)} D_{kc}, \quad (2.42)$$

$$f_{ia}^{(2),6} = - \sum_{kc} \frac{\sum_{jb} T_{ia,jb} \langle bk || cj \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_k)} D_{kc}, \quad (2.43)$$

$$f_{ia}^{(2),7} = \sum_{kb} \frac{\sum_{jc} T_{ib,jc} \langle aj||ck \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_k)} D_{kb}, \quad (2.44)$$

$$f_{ia}^{(2),8} = - \sum_{kb} \frac{\sum_{jc} T_{ja,kc} \langle bj||ci \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_k)} D_{kb}, \quad (2.45)$$

$$f_{ia}^{(2),9} = \frac{1}{2} \sum_{jb} \frac{\sum_{cd} T_{ic,jd} \langle ab||cd \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} D_{jb} \quad (2.46)$$

$$\text{und } f_{ia}^{(2),10} = \frac{1}{2} \sum_{jb} \frac{\sum_{kl} T_{ka,lb} \langle ij||kl \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} D_{jb}. \quad (2.47)$$

Im $2p/2h$ -Block steht nur der Term

$$f_{iajb}^{(0)} = - \sum_k T_{ia,kb} D_{kj} + \sum_k T_{ja,kb} D_{ki} - \sum_c T_{ib,jc} D_{ac} + \sum_c T_{ia,jc} D_{bc}. \quad (2.48)$$

Um die Übergangsdipolmomente aus (2.18) zu berechnen setzt man für D_{pq} die Matrixeinträge d_{rs} (z.B. $\langle \varphi_r | \hat{z} | \varphi_s \rangle$ als z -Komponente) des Dipoloperators in HF-Orbitalen

$$\hat{\mu} = \sum_{r,s} d_{rs} c_r^\dagger c_s \quad (2.49)$$

ein.

2.3 UADC-Gleichungen

Wenn man die eben aufgeführten ADC-Gleichungen erweitert, indem man in jedem Term von \mathbf{M} und \mathbf{f} in jeder Summe über Indizes alle möglichen, verschiedenen Spinvarianten der Indizes zulässt, erhält man Gleichungen für ein ADC-Verfahren des allgemeineren „open-shell“ Falls (UADC). Da dieses Verfahren aber physikalisch nicht über den Greens-Funktionenansatz motiviert werden kann, wird im nächsten Kapitel (Kap. 3) eine andere theoretische Herleitung via ISR vorgenommen. Die UADC-Gleichungen werden aber hier schon angeführt, da die Herleitung mittels ISR nur den theoretischen Weg zu den hier folgenden Gleichungen aufzeigt.

Um die Übersicht über die folgenden Gleichungen nicht zu verlieren, wird das erneute Aufschreiben der gleichen Gleichung mit entgegengesetztem Spin vermieden, d.h. für die Indexpaarungen

$$\begin{aligned} \overline{ia, jb} &\rightarrow ia, jb \\ \text{und } \overline{\overline{ia, jb}} &\rightarrow ia, \overline{jb} \end{aligned}$$

wird nur eine zweite Termbezeichnung mit entgegengesetztem Spin am Ende der jeweiligen Gleichung mittels „ $\hat{=}$ “ angehängt. Außerdem werden Terme, die bei Spinvertauschung einzelner Indizes null werden, nicht aufgeführt. Für z.B. $M_{ia,jb}^{(2),A}$ gibt es nicht nur den mit

„ $\hat{=}$ “ an Gleichung (2.52) angehängten Term $M_{ia,jb}^{(2),A}$, sondern auch noch die Terme $M_{ia,jb}^{(2),A}$ und $M_{ia,jb}^{(2),A}$, die in diesem Fall aber gleich null sind aufgrund des vorangehenden δ_{ij} . Für $M_{ia,jb}^{(2),C}$ hingegen sind alle 4 Terme zu finden (vgl. (2.54) und (2.55)).

2.3.1 Sekularmatrix \mathbf{M}

Zuerst betrachten wir alle Terme der Sekularmatrix \mathbf{M} . Der p/h - p/h -Block enthält die Terme

$$M_{ia,jb}^{(1)} = -(ab|ji) + (ai|jb) \hat{=} M_{ia,jb}^{(1)}, \quad (2.50)$$

$$M_{ia,jb}^{(1)} = (\bar{a}\bar{i}|jb) \hat{=} M_{ia,jb}^{(1)}, \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} M_{ia,jb}^{(2),A} &= \frac{1}{4} \delta_{ij} \left\{ \sum_{kc,l} \left[(t_{ka,lc} - t_{kc,la}) ((bk|cl) - (bl|ck)) + (t_{kb,lc} - t_{kc,lb}) ((ak|cl) - (al|ck)) \right] \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\overline{kc},l} \left[t_{\overline{kc},la} (bl|\overline{ck}) + t_{\overline{kc},lb} (al|\overline{ck}) \right] + \sum_{\overline{kc},\bar{l}} \left[t_{ka,\bar{lc}} (bk|\bar{cl}) + t_{kb,\bar{lc}} (ak|\bar{cl}) \right] \right\} \\ &\hat{=} M_{ia,jb}^{(2),A}, \end{aligned} \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} M_{ia,jb}^{(2),B} &= \frac{1}{4} \delta_{ab} \left\{ \sum_{kc,d} \left[(t_{ic,kd} - t_{id,kc}) ((cj|dk) - (ck|dj)) + (t_{jc,kd} - t_{jd,kc}) ((ci|dk) - (ck|di)) \right] \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\overline{kc},d} \left[t_{id,\overline{kc}} (\overline{ck}|dj) + t_{jd,\overline{kc}} (\overline{ck}|di) \right] + \sum_{\overline{kc},\bar{d}} \left[t_{ic,\bar{kd}} (cj|\bar{dk}) + t_{jc,\bar{kd}} (ci|\bar{dk}) \right] \right\} \\ &\hat{=} M_{ia,jb}^{(2),B}, \end{aligned} \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} M_{ia,jb}^{(2),C} &= -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{kc} \left[(t_{ia,kc} - t_{ic,ka}) ((bj|ck) - (bk|cj)) + (t_{jb,kc} - t_{jc,kb}) ((ai|ck) - (ak|ci)) \right] \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\overline{kc}} \left[t_{ia,\overline{kc}} (bj|\overline{ck}) + t_{jb,\overline{kc}} (ai|\overline{ck}) \right] \right\} \\ &\hat{=} M_{ia,jb}^{(2),C} \end{aligned} \quad (2.54)$$

und

$$\begin{aligned} M_{ia,jb}^{(2),C} &= -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{kc} \left[t_{ia,kc} ((bj|ck) - (bk|cj)) + (t_{jb,kc} - t_{jc,kb}) (\bar{a}\bar{i}|ck) \right] \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\overline{kc}} \left[(t_{ia,\overline{kc}} - t_{ic,\overline{ka}}) (bj|\overline{ck}) + t_{jb,\overline{kc}} ((\bar{a}\bar{i}|\overline{ck}) - (\bar{a}\bar{k}|\bar{c}\bar{i})) \right] \right\} \\ &\hat{=} M_{ia,jb}^{(2),C}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Im $p/h-2p/2h$ -Block findet man

$$\begin{aligned} M_{ia,jbkc}^{(1)} &= ((ji|kc) - (jc|ki)) \delta_{ab} - ((ji|kb) - (jb|ki)) \delta_{ac} \\ &\quad + ((kb|ac) - (kc|ab)) \delta_{ij} - ((jb|ac) - (jc|ab)) \delta_{ik} \\ &\doteq M_{ia,jbkc}^{(1)}, \end{aligned} \tag{2.56}$$

$$\begin{aligned} M_{ia,j\overline{b}kc}^{(1)} &= (\overline{j\overline{b}}|ki) \delta_{ac} - (\overline{j\overline{b}}|ac) \delta_{ik} \\ &\doteq M_{ia,j\overline{b}kc}^{(1)}, \end{aligned} \tag{2.57}$$

$$\begin{aligned} \text{und } M_{ia,j\overline{b}kc}^{(1)} &= (\overline{j\overline{i}}|kc) \delta_{\overline{ab}} - (kc|\overline{ab}) \delta_{\overline{ij}} \\ &\doteq M_{ia,j\overline{b}kc}^{(1)}. \end{aligned} \tag{2.58}$$

Der $2p/2h-2p/2h$ -Block von \mathbf{M} enthält

$$\begin{aligned} M_{iajb,kcld}^{(1)} &= \langle ab||cd \rangle \delta_{ik} \delta_{jl} + \langle ij||kl \rangle \delta_{ac} \delta_{bd} \\ &\quad - [\langle ak||ci \rangle \delta_{bd} \delta_{jl} + \langle al||cj \rangle \delta_{bd} \delta_{ik} + \langle bk||di \rangle \delta_{ac} \delta_{jl} + \langle bl||dj \rangle \delta_{ac} \delta_{ik}] \\ &\quad + [\langle al||ci \rangle \delta_{bd} \delta_{jk} + \langle ak||cj \rangle \delta_{bd} \delta_{il} + \langle bl||di \rangle \delta_{ac} \delta_{jk} + \langle bk||dj \rangle \delta_{ac} \delta_{il}] \\ &\quad + [\langle ak||di \rangle \delta_{bc} \delta_{jl} + \langle al||dj \rangle \delta_{bc} \delta_{ik} + \langle bk||ci \rangle \delta_{ad} \delta_{jl} + \langle bl||cj \rangle \delta_{ad} \delta_{ik}] \\ &\quad - [\langle al||di \rangle \delta_{bc} \delta_{jk} + \langle ak||dj \rangle \delta_{bc} \delta_{il} + \langle bl||ci \rangle \delta_{ad} \delta_{jk} + \langle bk||cj \rangle \delta_{ad} \delta_{il}] \\ &\doteq M_{iajb,kcld}^{(1)}, \end{aligned} \tag{2.59}$$

$$\begin{aligned} M_{iajb,\overline{k}cld}^{(1)} &= (\overline{ac}|bd) \delta_{\overline{ik}} \delta_{jl} + (\overline{ik}|jl) \delta_{\overline{ac}} \delta_{bd} - [(\overline{ac}|\overline{ki}) - (\overline{ak}|\overline{ci})] \delta_{bd} \delta_{jl} \\ &\quad + (\overline{ac}|lj) \delta_{bd} \delta_{\overline{ik}} + (bd|\overline{k\overline{i}}) \delta_{\overline{ac}} \delta_{jl} + ((bd|lj) - (bj|ld)) \delta_{\overline{ac}} \delta_{\overline{ik}} \\ &\doteq M_{iajb,\overline{k}cld}^{(1)} \end{aligned} \tag{2.60}$$

und

$$\begin{aligned} M_{iajb,k\overline{c}ld}^{(1)} &= - [(\overline{ad}|\overline{li}) - (\overline{ai}|\overline{ld})] \delta_{bc} \delta_{jk} + (\overline{ad}|kj) \delta_{bc} \delta_{\overline{il}} \\ &\quad + (bc|\overline{l\overline{i}}) \delta_{\overline{ad}} \delta_{jk} + ((bc|kj) - (bj|kc)) \delta_{\overline{ad}} \delta_{\overline{il}} \\ &\doteq M_{iajb,k\overline{c}ld}^{(1)}. \end{aligned} \tag{2.61}$$

2.3.2 Übergangsmomente \mathbf{f}

Schließlich verändern sich auch die Terme für die modifizierten Übergangsmomente \mathbf{f} . Im p/h -Block des Vektors kommen die Terme

$$f_{ia}^{(1)} = - \sum_{jb} T_{ia,jb} D_{jb} - \sum_{\bar{j}\bar{b}} t_{ia,\bar{j}\bar{b}} D_{\bar{j}\bar{b}}, \quad (2.62)$$

$$f_{ia}^{(2),A} = \frac{1}{2} \sum_c \left[\sum_{jb,k} t_{ja,kb} T_{jb,kc} - \sum_{\bar{j}\bar{b},\bar{k}} t_{ja,\bar{k}\bar{b}} t_{jc,\bar{k}\bar{b}} \right] D_{ci} \quad (2.63)$$

$$f_{ia}^{(2),B} = \frac{1}{2} \sum_k \left[\sum_{jb,c} t_{ib,jc} T_{jb,kc} - \sum_{\bar{j}\bar{b},\bar{c}} t_{ib,\bar{j}\bar{c}} t_{\bar{j}\bar{c},k\bar{b}} \right] D_{ak}, \quad (2.64)$$

$$f_{ia}^{(2),C} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{kc} \left[\sum_{jb} T_{ia,jb} T_{jb,kc} + \sum_{\bar{j}\bar{b}} t_{ia,\bar{j}\bar{b}} t_{\bar{j}\bar{b},kc} \right] D_{ck} \right. \\ \left. + \sum_{\bar{k}\bar{c}} \left[\sum_{jb} T_{ia,jb} t_{jb,\bar{k}\bar{c}} + \sum_{\bar{j}\bar{b}} t_{ia,\bar{j}\bar{b}} T_{\bar{j}\bar{b},\bar{k}\bar{c}} \right] D_{\bar{c}\bar{k}} \right\}, \quad (2.65)$$

$$f_{ia}^{(2,1)} = \frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{(\varepsilon_a - \varepsilon_k)} \\ \left[\sum_{jb,c} T_{jb,kc} \langle aj || bc \rangle - \sum_{\bar{j}\bar{b},c} t_{\bar{j}\bar{b},kc} (ac | \bar{j}\bar{b}) - \sum_{\bar{j}\bar{b},\bar{c}} t_{\bar{j}\bar{c},k\bar{b}} (ab | \bar{j}\bar{c}) \right] D_{ki}, \quad (2.66)$$

$$f_{ia}^{(2,2)} = - \frac{1}{2} \sum_l \frac{1}{(\varepsilon_a - \varepsilon_l)} \\ \left[\sum_{jb,k} T_{ja,kb} \langle jk || bl \rangle - \sum_{\bar{j}\bar{b},k} t_{\bar{j}\bar{b},ka} (\bar{j}\bar{b} | kl) - \sum_{\bar{j}\bar{b},\bar{k}} t_{ja,\bar{k}\bar{b}} (jl | \bar{k}\bar{b}) \right] D_{li}, \quad (2.67)$$

$$f_{ia}^{(2,3)} = - \frac{1}{2} \sum_c \frac{1}{(\varepsilon_c - \varepsilon_i)} \\ \left[\sum_{jb,k} T_{jb,kc} \langle bi || jk \rangle + \sum_{\bar{j}\bar{b},k} t_{\bar{j}\bar{b},kc} (\bar{b}\bar{j} | ik) + \sum_{\bar{j}\bar{b},\bar{k}} t_{jc,\bar{k}\bar{b}} (\bar{b}\bar{k} | ij) \right] D_{ac}, \quad (2.68)$$

$$f_{ia}^{(2,4)} = \frac{1}{2} \sum_c \frac{1}{(\varepsilon_c - \varepsilon_i)} \\ \left[\sum_{jb,d} T_{ib,jd} \langle bd || cj \rangle + \sum_{\bar{j}\bar{b},d} t_{id,\bar{j}\bar{b}} (\bar{b}\bar{j} | dc) + \sum_{\bar{j}\bar{b},\bar{d}} t_{ib,\bar{j}\bar{d}} (bc | \bar{d}\bar{j}) \right] D_{ac}, \quad (2.69)$$

$$\begin{aligned}
f_{ia}^{(2,5)} = & - \left\{ \sum_{kc} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_k)} \left[\sum_{jb} T_{jb,kc} \langle aj || bi \rangle - \sum_{\bar{j}\bar{b}} t_{\bar{j}\bar{b},kc} (ai | \bar{j}\bar{b}) \right] D_{kc} \right. \\
& \left. + \sum_{\bar{k}\bar{c}} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_{\bar{c}} - \varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{k}})} \left[\sum_{jb} t_{jb,\bar{k}\bar{c}} \langle aj || bi \rangle - \sum_{\bar{j}\bar{b}} T_{\bar{j}\bar{b},\bar{k}\bar{c}} (ai | \bar{j}\bar{b}) \right] D_{\bar{k}\bar{c}} \right\}, \tag{2.70}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{ia}^{(2,6)} = & - \left\{ \sum_{kc} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_k)} \left[\sum_{jb} T_{ia,jb} \langle bk || cj \rangle - \sum_{\bar{j}\bar{b}} t_{ia,\bar{j}\bar{b}} (\bar{b}\bar{j} | kc) \right] D_{kc} \right. \\
& \left. + \sum_{\bar{k}\bar{c}} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_{\bar{c}} - \varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{k}})} \left[\sum_{\bar{j}\bar{b}} t_{ia,\bar{j}\bar{b}} \langle \bar{b}\bar{k} || \bar{c}\bar{j} \rangle - \sum_{jb} T_{ia,jb} (bj | \bar{k}\bar{c}) \right] D_{\bar{k}\bar{c}} \right\}, \tag{2.71}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{ia}^{(2,7)} = & \sum_{jb} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \left[\sum_{kc} T_{ib,kc} \langle ak || cj \rangle - \sum_{\bar{k}\bar{c}} t_{ib,\bar{k}\bar{c}} (aj | \bar{k}\bar{c}) \right] D_{jb} \\
& - \sum_{\bar{j}\bar{b}} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_{\bar{b}} - \varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{j}})} \left[\sum_{\bar{k}\bar{c}} t_{ic,\bar{k}\bar{b}} (ac | \bar{k}\bar{j}) \right] D_{\bar{j}\bar{b}}, \tag{2.72}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{ia}^{(2,8)} = & \sum_{jb} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \left[\sum_{kc} T_{ja,kc} \langle bk || ci \rangle - \sum_{\bar{k}\bar{c}} t_{ja,\bar{k}\bar{c}} (bi | \bar{k}\bar{c}) \right] D_{jb} \\
& - \sum_{\bar{j}\bar{b}} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_{\bar{b}} - \varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{j}})} \left[\sum_{\bar{k}\bar{c}} t_{ka,\bar{j}\bar{c}} (\bar{b}\bar{c} | ki) \right] D_{\bar{j}\bar{b}}, \tag{2.73}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{ia}^{(2,9)} = & \frac{1}{2} \left\{ \sum_{jb} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \left[\sum_{c,d} T_{ic,jd} \langle ab || cd \rangle \right] D_{jb} \right. \\
& \left. + \sum_{\bar{j}\bar{b}} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_{\bar{b}} - \varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{j}})} \left[\sum_{c,\bar{d}} t_{ic,\bar{j}\bar{d}} (ac | \bar{b}\bar{d}) + \sum_{\bar{c},d} t_{id,\bar{j}\bar{c}} (ad | \bar{b}\bar{c}) \right] D_{\bar{j}\bar{b}} \right\}, \tag{2.74}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{und } f_{ia}^{(2,10)} = & \frac{1}{2} \left\{ \sum_{jb} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \left[\sum_{k,l} T_{ka,lb} \langle ij || kl \rangle \right] D_{jb} \right. \\
& \left. + \sum_{\bar{j}\bar{b}} \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_{\bar{b}} - \varepsilon_i - \varepsilon_{\bar{j}})} \left[\sum_{k,\bar{l}} t_{ka,\bar{l}\bar{b}} (ik | \bar{j}\bar{l}) + \sum_{\bar{k},l} t_{\bar{k}\bar{b},la} (il | \bar{j}\bar{k}) \right] D_{\bar{j}\bar{b}} \right\} \tag{2.75}
\end{aligned}$$

zum Tragen und im $2p/2h$ -Block

$$\begin{aligned}
f_{iajb} = & \sum_k \left[T_{ia,kb} D_{kj} + T_{jb,ka} D_{ki} \right] - \sum_c \left[T_{ia,jc} D_{bc} + T_{ib,jc} D_{ac} \right] \\
& \hat{=} f_{iaj\bar{b}} \tag{2.76}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{und } f_{ia\bar{j}\bar{b}} = & \sum_{\bar{k}} t_{ia,\bar{k}\bar{b}} D_{\bar{k}j} + \sum_k t_{\bar{j}\bar{b},ka} D_{kj} - \sum_{\bar{c}} t_{ia,\bar{j}\bar{c}} D_{\bar{b}\bar{c}} - \sum_c t_{ic,\bar{j}\bar{b}} D_{ac} \\
& \hat{=} \bar{f}_{iaj\bar{b}}. \tag{2.77}
\end{aligned}$$

Kapitel 3

Die „Intermediate State Representation“ (ISR)

Da man über Propagatormethoden wie ADC einen direkten Zugriff auf angeregte Zustände und deren Übergangsdipolmomente für Moleküle hat, liegt es nahe, auch für angeregte Zustände Dipol- und Übergangsdipolmomente zu berechnen. Diese sogenannten Eigenschaften angeregter Zustände („excited state properties“) sind wegen ihrer komplexen Struktur noch immer gefragte Ergebnisse von theoretischen (computerchemischen) Untersuchungen, da man mit ihrer Hilfe z.B. experimentelle Daten (z. B. aus Spektren) besser interpretieren kann. Dafür wird beim ADC-Verfahren die sogenannte „intermediate state representation“ (ISR) [33, 102, 105, 106] benutzt. Dabei wird der zugrunde liegende HF Grundzustand auf einen Zwischenzustand erweitert, indem man die Basis um angeregte Zustände erweitert. Die neu erstellte Basis dient dann zur Berechnung der Übergangsdipolmomente wie im Grundzustand.

Die ISR wird in diesem Kapitel hergeleitet und wie im vorherigen Kapitel werden die Definitionsgleichungen in allgemeinere für „open-shell“ Systeme erweiterte Gleichungen überführt („unrestricted“ ISR (UISR)). Abschließend wird der theoretische Zugang zum „unrestricted“ ADC (UADC) über die ISR aufgezeigt und die Wichtigkeit dieser Entwicklung kurz diskutiert.

3.1 Herleitung

Der Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ wird um die angeregten Zustände $|\Psi_i^a\rangle$, etc. erweitert, indem man je einen neuen Basisvektor (ein Molekülorbital) pro angeregtem Zustand hinzufügt. Dazu bildet man mit Hilfe der Eigenvektoren und Eigenwerte aus dem ADC-Verfahren die sogenannten korrelierten angeregten Zustände

$$|\Psi_J^0\rangle = \hat{C}_J |\Psi_0^n\rangle \quad (3.1)$$

mit \hat{C}_J als physikalischem Anregungsoperator (vgl. 1.49) auf den exakten n -Elektronen-Grundzustand $|\Psi_0^n\rangle$. Die sogenannten „intermediate states“ (IS) $|\tilde{\Psi}_J\rangle$ werden dann über das Gram-Schmidt-Orthogonalisierungsverfahren aufsteigender Anregungsklassen [105, 107] aus den korrelierten angeregten Zuständen erzeugt. Dass die korrelierten angeregten Zustände unter der Voraussetzung $\langle\Psi_0^n|\Phi_{HF}^n\rangle \neq 0$ eine vollständige n -Elektronenbasis bilden, wurde in [108, 109] gezeigt. Um einen angeregten Zustand

$$|\Psi_m\rangle = \sum_J Y_{Jm} |\tilde{\Psi}_J\rangle \quad (3.2)$$

mit Y_{Jm} als Matrixelement der Eigenvektormatrix \mathbf{Y} aus (2.16) mittels einer seiner Eigenschaften zu charakterisieren, wird der Erwartungswert

$$d_m = \langle\Psi_m|\hat{D}|\Psi_m\rangle \quad (3.3)$$

für einen beliebigen Einteilchenoperator \hat{D} berechnet. Zur Berechnung der Dipol- und Übergangsdipolmomente setzt man erneut für \hat{D} den Dipoloperator $\hat{\mu}$ (2.49) ein. Damit ist d_m das Dipolmoment des m -ten angeregten Zustands, das aus der Berechnung der Vektor-Matrix-Vektor-Multiplikation

$$d_m = \mathbf{y}_m^\dagger \mathbf{K} \mathbf{y}_m \quad (3.4)$$

resultiert, wobei \mathbf{y}_m der m -te ADC-Eigenvektor ist und die Matrix \mathbf{K} als ISR von $\hat{\mu}$ durch

$$K_{IJ} = \langle\tilde{\Psi}_I|\hat{\mu}|\tilde{\Psi}_J\rangle \quad (3.5)$$

definiert wird. Die Übergangsdipolmomente \tilde{T}_{mn} zwischen zwei angeregten Zuständen berechnet man analog dazu mit

$$\tilde{T}_{mn} = \mathbf{y}_m^\dagger \mathbf{K} \mathbf{y}_n, m \neq n. \quad (3.6)$$

3.2 Die ISR-Matrix \mathbf{K}

Dieser Abschnitt benutzt zum Teil Definitionen aus Abschnitt 2.2 zur Umformung von Matrixeinträgen, um die ISR-Gleichungen für die Matrix \mathbf{K} aus [33] mit der Notation in unserem ADC-Programm (einem Modul in der Entwicklerversion von QCHEM [110]) anzugleichen. Die Struktur der Matrix \mathbf{K} entspricht der Sekularmatrix \mathbf{M} aus Abschnitt 2.1.4.

Im $p/h-p/h$ -Block hat \mathbf{K} die Einträge

$$K_{ia,jb} = \delta_{ij}d_{ab} - \delta_{ab}d_{ji} + \sum_{s=1}^7 K_{ia,jb}^{(2,s)} \quad (3.7)$$

mit den Termen

$$K_{ia,jb}^{(2,1)} = - \left[\delta_{ij} \sum_k \rho_{kb}^{(r)} d_{ka} + \delta_{ab} \sum_c \rho_{jc}^{(r)} d_{ic} \right] + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b) \quad (3.8)$$

(mit $\rho^{(2)}$: vgl. (A.38) und $\rho^{(3)}$: vgl. (A.39)),

$$K_{ia,jb}^{(2,2)} = - \frac{1}{4} \delta_{ij} \sum_{kc,ld} T_{kc,ld} T_{ka,ld} d_{bc} + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b), \quad (3.9)$$

$$K_{ia,jb}^{(2,3)} = - \delta_{ij} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{kc,ld} T_{kb,lc} T_{ka,ld} d_{cd} - \sum_{kc,l,m} T_{kb,lc} T_{ma,lc} d_{km} \right\}, \quad (3.10)$$

$$K_{ia,jb}^{(2,4)} = \frac{1}{4} \delta_{ab} \sum_{kc,ld} T_{kc,ld} T_{ic,ld} d_{jk} + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b), \quad (3.11)$$

$$K_{ia,jb}^{(2,5)} = \delta_{ab} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{kc,ld} T_{jc,ld} T_{ic,kd} d_{kl} - \sum_{kc,d,e} T_{jc,ke} T_{id,ke} d_{cd} \right\}, \quad (3.12)$$

$$K_{ia,jb}^{(2,6)} = \frac{1}{2} \sum_{kc} T_{ia,kc} \left\{ \sum_d T_{jd,kc} d_{db} - \sum_l T_{lb,kc} d_{jl} \right\} + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b) \quad (3.13)$$

$$\text{und } K_{ia,jb}^{(2,7)} = \sum_{kc} T_{ia,kc} \left\{ \sum_d T_{jb,kd} d_{dc} - \sum_l T_{jb,lc} d_{kl} \right\}, \quad (3.14)$$

wobei $(i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b)$ das transponierte Matrixelement $K_{jb,ia}$ bezeichnet (d.h. die Einträge mit den Indizes i und a werden gegen die mit j und b vertauscht). Die in $K_{ia,jb}^{(2,1)}$ auftauchende Dichtekorrektur $\rho_{ia}^{(r)} = \sum_{s=1}^r \rho_{ia}^{(s)}$ bis zu r -ter Ordnung Störungstheorie kann am Einfachsten über die Störungstheorien von Rayleigh und Schrödinger [75, 76] und von Møller und Plesset [77] berechnet werden, wie im Anhang A.1 näher erläutert wird.

Im $p/h-2p/2h$ -Block wirken die Ausdrücke

$$\begin{aligned} K_{ia,jbkc} &= - \delta_{ab} \delta_{ij} \left[d_{kc} - \sum_{ld} T_{kc,ld} d_{ld} \right] + \delta_{ab} \delta_{ik} \left[d_{jc} - \sum_{ld} T_{jc,ld} d_{ld} \right] \\ &\quad + \delta_{ac} \delta_{ij} \left[d_{kb} - \sum_{ld} T_{kb,ld} d_{ld} \right] - \delta_{ac} \delta_{ik} \left[d_{jb} - \sum_{ld} T_{jb,ld} d_{ld} \right] \\ &\quad - \delta_{ab} \sum_d T_{jd,kc} d_{id} + \delta_{ac} \sum_d T_{jd,kb} d_{id} \\ &\quad - \delta_{ij} \sum_l T_{lb,kc} d_{la} + \delta_{ik} \sum_l T_{lb,jc} d_{la}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$(3.16)$$

Der $2p/2h-2p/2h$ -Block ist schwach besetzt durch

$$\begin{aligned} K_{ia,jb,kcld} &= \delta_{ik} \delta_{jl} (\delta_{bd} d_{ac} - \delta_{bc} d_{ad} + \delta_{ac} d_{bd} - \delta_{ad} d_{bc}) \\ &\quad + \delta_{ac} \delta_{bd} (\delta_{jk} d_{il} - \delta_{jl} d_{ik} + \delta_{il} d_{jk} - \delta_{ik} d_{jl}). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Dabei sind d_{rs} die Matrixelemente des Dipoloperators $\hat{\mu}$ in HF-Orbitalen aus (2.49).

3.3 Die UADC-Erweiterung

Da ein Zugang zu „open-shell“ Rechnungen mit ADC über den Polarisationspropagator nicht möglich ist, wurde nach einem anderen Weg gesucht. Dabei hat sich die ISR angeboten, die es ermöglicht, als Grundlage einen beliebigen, mit Erzeuger- und Vernichterooperatoren definierten Grundzustand zu benutzen. Die Vorgehensweise zur Konstruktion des Eigenwertproblems für UADC wird hier kurz skizziert, da an anderer Stelle schon ausführlicher auf ADC und die ISR eingegangen wurden (vgl. Abschnitte 2.1 und 3.1).

Nach der Erweiterung des Grundzustandes um die exakten angeregten Zustände, können diese als „intermediate states“ (IS) aus Gleichung (3.2) dargestellt werden. Die IS bilden eine orthogonale Basis für die exakten angeregten Zustände, die man erhält, wenn man den exakten Grundzustand mittels Gram-Schmidt-Orthogonalisierungsverfahren um die sogenannten korrelierten angeregten Zustände sukzessiv erweitert, beginnend bei Einfachanregungen. Die korrelierten angeregten Zustände erhält man schließlich durch Anregung des exakten n -Elektronengrundzustands $|\Psi_0^n\rangle$ mittels Gleichung (3.1), in diesem Fall aber mit $n = 2m + 1$ Elektronen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sollen $m + 1$ Elektronen den Spin α besitzen und m den Spin β . Dann ergibt sich eine elektronische Struktur mit m doppelt besetzten und einem einfach besetzten Orbital („singly occupied molecular orbital“ (SOMO)) und einem Gesamtspin $\hat{S} = \frac{1}{2}$. Dabei ist der Anregungsoperator im Gegensatz zu (1.49) definiert als

$$\hat{C}_J = \{\hat{c}_{a\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}; \hat{c}_{a\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} \hat{c}_{b\tau}^\dagger \hat{c}_{j\tau}, a\sigma < b\tau, i\sigma < j\tau; \dots\}. \quad (3.18)$$

Die Operatoren $\hat{c}_{p\sigma}^\dagger$ und $\hat{c}_{q\sigma}$ sind Erzeuger- bzw. Vernichterooperatoren von Spinorbitalen eines UHF Grundzustands (vgl. 1.1). Um Anregungen mit sogenanntem „spin-flip“ zu vermeiden, bei dem sich der Spin des angeregten Elektrons umdreht, dürfen hier Erzeuger- und Vernichterooperatoren mit unterschiedlichem Spin nicht vertauschen. Zur Konstruktion der UADC-Matrix $\mathbf{M}^{\text{unres}}$ werden die Definitionsgleichungen aus Abschnitt 2.2 gemäß Abschnitt 2.3 erweitert, so dass jeder Block von $\mathbf{M}^{\text{unres}}$ direkt für die notwendige Matrix-Vektor-Multiplikation optimiert werden kann.

Eine Einschränkung für die allgemeine Verwendung von UADC ist der UHF Grundzustand. Er benutzt nur eine Slater-Determinante für das gekoppelte System aus α - und β -Spinelektronen, eine physikalisch unzureichende Beschreibung. Wie gut UHF den „open-shell“ Grundzustand eines Moleküls beschreibt, erkennt man am Konvergenzverhalten des SCF und am Erwartungswert des \hat{S}^2 -Operators. Die Beimischung von anderen Spinzuständen zum eigentlich gesuchten Dublettgrundzustand mit $\hat{S}^2 = \hat{S}(\hat{S} + 1) = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{4}$ wird größer, je schlechter die Beschreibung des Grundzustands durch UHF ist. Weicht \hat{S}^2 zu stark ab ($\hat{S}^2 \geq \frac{5}{4}$ für Moleküle mit bis zu 40 Atomen), sollte eine bessere Beschreibung des Grundzustands mit anderen Methoden angestrebt werden. Bereits vorhandene Verfahren sind „restricted open-shell“ HF (ROHF) [111, 112] oder spinprojizierte HF-Methoden (SPHF) [113, 114].

Um mit UADC angeregte Zustände zu berechnen, benutzt man wie bei ADC den Davidson-Algorithmus [104] für eine ansatzweise durchgeführte Diagonalisierung von Gleichung (2.16) wie schon beim „closed-shell“ Fall. Bei UADC sind die Eigenvektoren $\mathbf{y}_m^{\text{unres}} = (y_{ia}, y_{\bar{ia}}, y_{ia,jb}, y_{\bar{ia},jb}, y_{ia,\bar{jb}}, y_{\bar{ia},\bar{jb}})$ im p/h -Block doppelt und im $2p/2h$ -Block viermal so groß verglichen zu ADC. Für die Terme der Sekularmatrix $\mathbf{M}^{\text{unres}}$ verwendet man die erweiterten Definitionsgleichungen (2.50)-(2.61), wobei z.B. der Term $M_{ia,jb}^{(2),C}$ in (2.26) im p/h - p/h -Block der UADC-Sekularmatrix viermal benötigt wird, nämlich als $M_{ia,jb}^{(2),C}$, $M_{\bar{ia},\bar{jb}}^{(2),C}$, $M_{ia,\bar{jb}}^{(2),C}$ und $M_{\bar{ia},jb}^{(2),C}$ (vgl. Gleichungen (2.54) und (2.55)). Der Aufwand erhöht sich also für die Rechnungen mit UADC, bei UADC(2)-s ungefähr um den Faktor 4 und bei UADC(2)-x um den Faktor 9. Der zu erwartende Faktor 16 für UADC(2)-x reduziert sich drastisch, da viele Kopplungen im $2p/2h$ -Block von $\mathbf{M}^{\text{unres}}$ gleich null sind. Die Übergangsdipol- und Dipolmomente werden mit $\mathbf{f}^{\text{unres}}$ analog zu \mathbf{f} mit den erweiterten Gleichungen (2.62)-(2.77) und der UADC-Sekularmatrix $\mathbf{M}^{\text{unres}}$ berechnet.

Zusammenfassend kann man sagen, dass ADC nach Erweiterung zu UADC auf jedes elektronische System anwendbar ist. Die Ausnahme stellt im Moment nur eine unzureichende Beschreibung des Grundzustands mit einem UHF-Verfahren für „open-shell“ Systeme dar, denn die oben genannten Verfahren zur spinkontaminationsfreien Beschreibung ROHF und SPHF sind als Grundlage für ADC nicht umstandsfrei implementierbar. Bei ROHF zum Beispiel müsste ein Kopplungselement zwischen den als „closed-shell“ behandelten doppelt besetzten Orbitalen und den einfach besetzten „open-shell“ Orbitalen mitgenommen werden.

Gerade wegen der minimal höheren Kosten für die Berechnung angeregter Zustände von „open-shell“ Molekülen mit UADC verglichen zu ADC, ist diese Erweiterung eine wichtige Entwicklung, auch weil doppelt angeregte Zustände in erster störungstheoretischer Ordnung berücksichtigt werden. Kapitel 4 zeigt eine Studie aus Testrechnungen [115] von elf aromatischen Molekülen mit UADC und macht deutlich, wie wenige andere Methoden gute Ergebnisse liefern. Welche Rolle Doppeltanregungen auch in „open-shell“ Molekülen spielen können, wird in Kapitel 5 untersucht.

Schließlich kann man die verallgemeinerten ISR-Gleichungen auch ohne Restriktion auf den „closed-shell“ Fall benutzen, um Eigenschaften von angeregten Zuständen der „open-shell“ Moleküle zu bestimmen (UISR). Die dafür relevanten Gleichungen sind im folgenden Abschnitt aufgeführt und es ist also nur noch eine Frage der Zeit, bis diese effizient in unserer Entwicklerversion von QCHEM realisiert worden sind.

3.4 UISR-Gleichungen

In diesem Abschnitt werden die Terme der ISR-Matrix \mathbf{K} genauer unter die Lupe genommen. Mit D_{rs} als Einträge im Dipoloperator \hat{D} wie in Abschnitt 2.2 lauten die $p/h - p/h$ -

Blockterme von \mathbf{K} ($=K_{ia,jb}^{(2,r)}$, $r = 1, \dots, 7$) mit getrennt betrachtetem Spin

$$K_{ia,jb}^{(2,1)} = -4 \left\{ \delta_{ij} \delta_{bc} \sum_k \tilde{\rho}_{kc}^{(n)} D_{ka} + \delta_{ab} \delta_{jk} \sum_c \tilde{\rho}_{kc}^{(n)} D_{ic} \right\} \\ \hat{=} K_{ia,jb}^{(2,1)} \quad (3.19)$$

mit

$$\tilde{\rho}_{kc}^{(2)} = \frac{1}{\varepsilon_c - \varepsilon_k} \left[\sum_{md,l} t_{mc,ld} ((lk|md) - (ld|mk)) - \sum_{md,e} ((ce|md) - (cd|me)) t_{kd,me} \right. \\ \left. - \sum_{\bar{ld},m} t_{mc,\bar{ld}} (\bar{ld}|mk) + \sum_{\bar{md},e} (ce|\bar{md}) t_{ke,\bar{md}} \right] \quad (3.20)$$

und $\tilde{\rho}_{kc}^{(3)}$ entsprechend nach den sechs Termen aus Gleichung (A.39). Die anderen Terme des $p/h - p/h$ -Blocks von \mathbf{K} sind dann

$$K_{ia,jb}^{(2,2)} = -\delta_{ij} \left\{ \sum_c \left[\underbrace{\sum_{k,ld} t_{kc,ld} (t_{ka,ld} - t_{kd,la})}_{\text{mit Gleichung (2.21)}} + \sum_{k,\bar{ld}} t_{kc,\bar{ld}} t_{ka,\bar{ld}} \right] D_{bc} \right\} \\ \hat{=} K_{ia,jb}^{(2,2)}, \quad (3.21)$$

$$K_{ia,jb}^{(2,3)} = \delta_{ij} \left\{ \sum_{kc,l} (t_{kb,lc} - t_{kc,lb}) \left[\sum_m (t_{ma,lc} - t_{mc,la}) D_{km} - \sum_d t_{ka,ld} D_{cd} \right] \right. \\ \left. + \sum_{\bar{kc},l} t_{\bar{kc},lb} \left[\sum_{\bar{m}} t_{\bar{m}c,la} D_{\bar{km}} \right] + \sum_{\bar{lc},k} t_{kb,\bar{lc}} \left[\sum_m t_{ma,\bar{lc}} D_{km} - \sum_{\bar{d}} t_{ka,\bar{ld}} D_{\bar{cd}} \right] \right\} \\ \hat{=} K_{ia,jb}^{(2,3)}, \quad (3.22)$$

$$K_{ia,jb}^{(2,4)} = \delta_{ab} \left\{ \underbrace{\sum_{ld,c} (t_{ic,ld} - t_{id,lc}) \left[\sum_k t_{kc,ld} D_{jk} \right]}_{\text{mit Gleichung (2.22)}} + \sum_{\bar{ld},c} t_{ic,\bar{ld}} \left[\sum_k t_{kc,\bar{ld}} D_{jk} \right] \right\} \\ \hat{=} K_{ia,jb}^{(2,4)}, \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,5)} &= -\delta_{ab} \left\{ \sum_{kc,d} (t_{ic,kd} - t_{id,kc}) \left[\sum_e (t_{je,kd} - t_{jd,ke}) D_{ce} - \sum_l t_{jc,ld} D_{kl} \right] \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\overline{kc},d} t_{id,\overline{kc}} \left[\sum_{\overline{e}} t_{jd,\overline{ke}} D_{\overline{ce}} \right] + \sum_{\overline{kd},c} t_{ic,\overline{kd}} \left[\sum_e t_{je,\overline{kd}} D_{ce} - \sum_{\overline{l}} t_{jc,\overline{ld}} D_{\overline{kl}} \right] \right\} \\
&\hat{=} K_{ia,\overline{jb}}^{(2,5)}, \tag{3.24}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,6)} &= \sum_{kc} (t_{ia,kc} - t_{ic,ka}) \left[- \sum_l (t_{lb,kc} - t_{lc,kb}) D_{jl} + \sum_d (t_{jd,kc} - t_{jc,kd}) D_{bd} \right] \\
&\quad + \sum_{\overline{kc}} t_{ia,\overline{kc}} \left[- \sum_l t_{lb,\overline{kc}} D_{jl} + \sum_d t_{jd,\overline{kc}} D_{bd} \right] \\
&\hat{=} K_{ia,\overline{jb}}^{(2,6)}, \tag{3.25}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,\overline{jb}}^{(2,6)} &= \sum_{kc} (t_{ia,kc} - t_{ic,ka}) \left[- \sum_{\overline{l}} t_{\overline{lb},kc} D_{\overline{jl}} + \sum_{\overline{d}} t_{\overline{jd},kc} D_{\overline{bd}} \right] \\
&\quad + \sum_{\overline{kc}} t_{ia,\overline{kc}} \left[- \sum_{\overline{l}} (t_{\overline{lb},kc} - t_{\overline{lc,kb}}) D_{\overline{jl}} + \sum_{\overline{d}} (t_{\overline{jd,kc}} - t_{\overline{jc,kd}}) D_{\overline{bd}} \right] \\
&\hat{=} K_{ia,\overline{jb}}^{(2,6)}, \tag{3.26}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,7)} &= \sum_{kc} (t_{ia,kc} - t_{ic,ka}) \left[- \sum_l (t_{jb,lc} - t_{jc,lb}) D_{kl} + \sum_d (t_{jb,kd} - t_{jd,kb}) D_{cd} \right] \\
&\quad + \sum_{\overline{kc}} t_{ia,\overline{kc}} \left[- \sum_{\overline{l}} t_{j\overline{b},\overline{lc}} D_{\overline{kl}} + \sum_{\overline{d}} t_{j\overline{b},\overline{kd}} D_{\overline{cd}} \right] \\
&\hat{=} K_{ia,\overline{jb}}^{(2,7)} \tag{3.27}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
K_{ia,\overline{jb}}^{(2,7)} &= \sum_{kc} (t_{ia,kc} - t_{ic,ka}) \left[- \sum_l t_{j\overline{b},lc} D_{kl} + \sum_d t_{j\overline{b},kd} D_{cd} \right] \\
&\quad + \sum_{\overline{kc}} t_{ia,\overline{kc}} \left[- \sum_{\overline{l}} (t_{j\overline{b},lc} - t_{j\overline{c},lb}) D_{\overline{kl}} + \sum_{\overline{d}} (t_{j\overline{b},kd} - t_{j\overline{d},kb}) D_{\overline{cd}} \right] \\
&\hat{=} K_{ia,\overline{jb}}^{(2,7)}. \tag{3.28}
\end{aligned}$$

Der $p/h - 2p/2h$ -Block von \mathbf{K} wird erweitert zu

$$\begin{aligned}
K_{ia,jbkc} = & -\delta_{ab}\delta_{ij} \left[D_{kc} - \sum_{ld} (t_{kc,ld} - t_{kd,lc}) D_{ld} - \sum_{\bar{l}\bar{d}} t_{kc,\bar{l}\bar{d}} D_{\bar{l}\bar{d}} \right] \\
& + \delta_{ab}\delta_{ik} \left[D_{jc} - \sum_{ld} (t_{jc,ld} - t_{jd,lc}) D_{ld} - \sum_{\bar{l}\bar{d}} t_{jc,\bar{l}\bar{d}} D_{\bar{l}\bar{d}} \right] \\
& + \delta_{ac}\delta_{ij} \left[D_{kb} - \sum_{ld} (t_{kb,ld} - t_{kd,lb}) D_{ld} - \sum_{\bar{l}\bar{d}} t_{kb,\bar{l}\bar{d}} D_{\bar{l}\bar{d}} \right] \\
& - \delta_{ac}\delta_{ik} \left[D_{jb} - \sum_{ld} (t_{jb,ld} - t_{jd,lb}) D_{ld} - \sum_{\bar{l}\bar{d}} t_{jb,\bar{l}\bar{d}} D_{\bar{l}\bar{d}} \right] \\
& - \delta_{ab} \sum_d (t_{jd,kc} - t_{jc,kd}) D_{id} + \delta_{ac} \sum_d (t_{jd,kb} - t_{jb,kd}) D_{id} \\
& - \delta_{ij} \sum_l (t_{lb,kc} - t_{lc,kb}) D_{la} + \delta_{ik} \sum_l (t_{lb,jc} - t_{lc,jb}) D_{la} \\
\hat{=} & K_{ia,jbkc}, \tag{3.29}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,j\bar{b}kc} = & -\delta_{ac}\delta_{ik} \left[D_{\bar{j}\bar{b}} - \sum_{ld} t_{\bar{j}\bar{b},ld} D_{ld} - \sum_{\bar{l}\bar{d}} (t_{\bar{j}\bar{b},\bar{l}\bar{d}} - t_{\bar{j}\bar{d},\bar{l}\bar{b}}) D_{\bar{l}\bar{d}} \right] \\
& - \delta_{ac} \sum_d t_{\bar{j}\bar{b},kd} D_{id} - \delta_{ik} \sum_l t_{lc,\bar{j}\bar{b}} D_{la} \\
\hat{=} & K_{ia,j\bar{b}kc} \tag{3.30}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb\bar{c}k} = & -\delta_{ab}\delta_{ij} \left[D_{\bar{c}k} - \sum_{ld} t_{\bar{c}k,ld} D_{ld} - \sum_{\bar{l}\bar{d}} (t_{\bar{c}k,\bar{l}\bar{d}} - t_{\bar{k}d,\bar{l}\bar{c}}) D_{\bar{l}\bar{d}} \right] \\
& - \delta_{ab} \sum_d t_{jd,\bar{c}k} D_{id} - \delta_{ij} \sum_l t_{lb,\bar{c}k} D_{la} \\
\hat{=} & K_{ia,jb\bar{c}k}. \tag{3.31}
\end{aligned}$$

Schließlich ergibt der $2p/2h - 2p/2h$ -Block von \mathbf{K}

$$\begin{aligned}
K_{iajb,kcld} = & \delta_{ik}\delta_{jl} (\delta_{bd}D_{ac} - \delta_{bc}D_{ad} + \delta_{ac}D_{bd} - \delta_{ad}D_{bc}) \\
& + \delta_{ac}\delta_{bd} (\delta_{jk}D_{il} - \delta_{jl}D_{ik} + \delta_{il}D_{jk} - \delta_{ik}D_{jl}) \\
\hat{=} & K_{iajb,kcld} \tag{3.32}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
K_{iaj\bar{b},\bar{k}cld} = & \delta_{ik}\delta_{jl} (\delta_{bd}D_{ac} + \delta_{ac}D_{bd}) \\
& + \delta_{ac}\delta_{bd} (-\delta_{jl}D_{ik} - \delta_{ik}D_{jl}) \\
\hat{=} & K_{iaj\bar{b},\bar{k}cld}. \tag{3.33}
\end{aligned}$$

Teil II

Anwendungen

Kapitel 4

Angeregte Zustände von „open-shell“ Molekülen

In diesem Kapitel demonstriere ich mit Ergebnissen aus ersten UADC-Rechnungen zu elektronisch angeregten Zuständen das Potenzial der UADC-Methode durch einen Vergleich mit Literaturdaten und EOM-CCSD-Ergebnissen. Dazu habe ich elf mittelgroße „open-shell“ Moleküle ausgewählt und mit UADC(2)-x und EOM-CCSD jeweils bis zu zwölf angeregte Zustände berechnet. Die EOM-CCSD-Rechnungen dienen zum Vergleich mit UADC und als Referenz für spektroskopisch „dunkle“ Zustände (z.B. $n\pi^*$ - und Ladungstransferzustände), für die es keine experimentellen Daten gibt. Denn Ergebnisse anderer theoretischer Methoden zu den ausgewählten Molekülen waren in der Literatur nicht vorhanden.

4.1 Geometrien, Basissätze und Statistik

Als erster Schritt wird wie in jeder quantenchemischen Rechnung für angeregte Zustände die Molekülstruktur des Grund- bzw. Referenzzustands festgelegt. Dabei wurde der Dublettgrundzustand mit „unrestricted“ Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (UMP2) in der 6-31G*-Basis optimiert. Die Konvergenz der zu Grunde liegenden UHF-Rechnung war dafür notwendig, minimale strukturelle Änderungen bei größeren Basissätzen waren nicht relevant für diese Studie zur Berechnung angeregter Zustände.

Eine Basissatzstudie selbst wurde hier nicht für jedes Radikal einzeln angefertigt, sondern schon im Hinblick auf das Projekt in Kapitel 5 mit den Radikalen $C_6H_8^{\bullet+}$ und $C_5H_7^{\bullet}$, dessen Ergebnisse in Abschnitt 5.2 diskutiert werden. Der daraus resultierende Basissatz zur Berechnung der angeregten Zustände als Kompromiss aus Genauigkeit und Rechenaufwand ist 6-31G*, der auch hier zur Anwendung kommt.

Um die UADC-Ergebnisse bzgl. ihrer Genauigkeit besser beurteilen zu können, damit die Zuverlässigkeit der Methode selbst evaluiert werden kann, wurde für jedes Molekül eine Statistik angelegt. Sie gibt die Güte der Übereinstimmung von experimentellen und

berechneten Werten sowohl mit UADC(2)-x als auch EOM-CCSD an. Wir haben diesen Weg der Datenanalyse gewählt, da zum einen keine numerischen Testrechnungen für Moleküle dieser Größe existieren. Zum anderen sind typische Moleküle für Testrechnungen zwei bis drei Atome groß, aber aufgrund ihrer hohen Symmetrie und der daraus resultierenden Entartung des Grundzustands mit ADC nicht behandelbar. Der Vergleich von Theorie und Experiment ist nicht ganz unproblematisch, da einerseits die im Experiment auftretenden äußeren Einflüsse (Lösungsmittel, Temperaturabhängigkeit, etc.) von unseren Gasphasenrechnungen nicht berücksichtigt werden können und andererseits mit den geläufigen spektroskopischen Methoden nur erlaubte Einphotonenanregungen messbar sind, das heißt, Einfachanregungen mit Oszillatorstärken größer als 10^{-4} .

Die vier Werte unserer Statistik sind jeweils unter den Ergebnissen für die angeregten Zustände eines jeden Moleküls aufgeführt. Dabei wird bei mehr als einem experimentellen Wert der plausibler erscheinende in die Statistik einbezogen. Die Berechnungsgrundlage für die mittlere Abweichung

$$\overline{\Delta\omega} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\omega_{i,\text{Expt.}} - \omega_{i,\text{U/E}}) \quad (4.1)$$

und die absolute mittlere Abweichung

$$|\overline{\Delta\omega}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\omega_{i,\text{Expt.}} - \omega_{i,\text{U/E}}| \quad (4.2)$$

sind die Differenzen bzw. Beträge der Differenzen aus den vorhandenen n experimentellen Anregungsenergien $\omega_{\text{Expt.}}$ und den zugeordneten Werten ω_{U} für UADC(2)-x und ω_{E} für EOM-CCSD. $\Delta\omega_{\text{max}}$ ist die größte auftretende Differenz jeder Methode verglichen mit dem Experiment. Als vierter Wert wird noch die Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\omega_{i,\text{Expt.}} - \omega_{i,\text{U/E}} - \overline{\Delta\omega})^2} \quad (4.3)$$

von der mittleren Abweichung $\overline{\Delta\omega}$ (4.1) angegeben. Bei Gleichheit der Absolutwerte von $\overline{\Delta\omega}$ und $|\overline{\Delta\omega}|$ liegen alle Anregungsenergien der theoretischen Methode unter bzw. über den Messwerten. Ist die Standardabweichung (4.3) klein ($\ll \frac{1}{2}\overline{\Delta\omega}$), führt das Ergebnis im allgemeinen zu verschobenen Spektren, die die Abstände zwischen den angeregten Zuständen und deren Reihenfolge gut darstellen.

4.2 Numerische Tests für das UADC(2)-Verfahren

4.2.1 Ionische Radikale

Die Auswahl der Moleküle fiel aufgrund ausführlicher experimenteller Daten [116–118] in diesem Abschnitt auf die drei Radikalkationen Naphtalin ($N^{\bullet+}$), Acenaphten (Dihydroacenaphtylen) ($A^{\bullet+}$) und Pyracen ($P^{\bullet+}$) und das Radikalanion Benzoquinon ($Bq^{\bullet-}$), deren

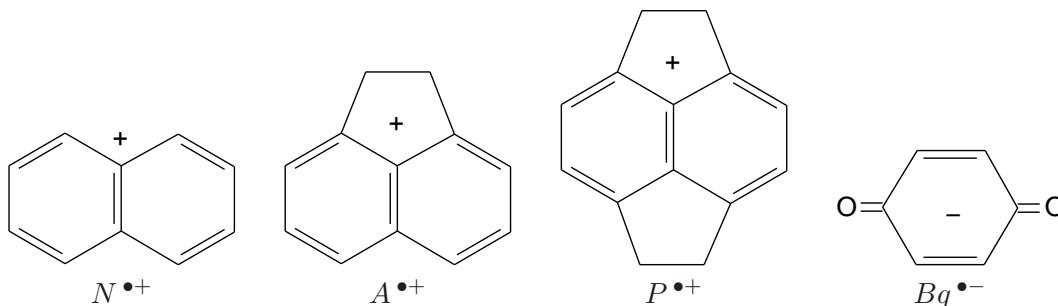


Abb. 4.1: Strukturen der Radikalkationen Naphtalin ($N^{\bullet+}$), Acenaphten (Dihydroacenaphtylen) ($A^{\bullet+}$) und Pyracen ($P^{\bullet+}$) und des Radikalanions Benzoquinon ($Bq^{\bullet-}$)

Struktur in Abb. 4.1 zu sehen ist. Betrachtet man die Tabellen 4.1 und 4.2, ist für jedes Molekül der berechnete $\langle S^2 \rangle$ -Wert angegeben, der die Güte des UHF Grundzustands angibt. Die Werte zwischen 0.84 und 0.98, also nah am theoretischen Erwartungswert von $\langle S^2 \rangle = 0.75$, deuten auf einen sinnvollen, nicht stark spinkontaminierten Grundzustand hin.

Beginnend beim D_{2h} -symmetrischen $N^{\bullet+}$ mit 1^2A_u -Symmetrie im Grundzustand, berechnet UADC(2)-x im Mittel die Anregungsenergien um 0.04 eV zu niedrig, während EOM-CCSD die Energien der angeregten Zustände um 0.8 eV überschätzt jeweils im Vergleich zum Experiment [116, 117]. Die angeregten Zustände mit schwacher oder verschwindender Oszillatorstärke (experimentell nicht messbar) werden von beiden Methoden in Reihenfolge und Abstand zueinander nahezu gleich errechnet.

Das C_{2v} -symmetrische Kation $A^{\bullet+}$ (1^2A_2 -Grundzustand) zeigt ähnliche Ergebnisse. Verglichen mit dem Experiment [116] sind die UADC(2)-x Ergebnisse mit 0.43 eV Abweichung im Mittel leicht schlechter, während im Gegenzug EOM-CCSD mit 0.45 eV leicht besser abschneidet.

$P^{\bullet+}$ hat wie $N^{\bullet+}$ eine D_{2h} -Symmetrie und einen 1^2A_u -Grundzustand. Der mittlere Fehler der beiden Methoden (UADC(2)-x bei 0.43 eV und EOM-CCSD bei 0.48 eV) ist hier am größten, ansonsten bleiben wie bei $N^{\bullet+}$ und $A^{\bullet+}$ die Energien der angeregten Zustände bei UADC meistens unter den experimentellen Werten aus [116], EOM-CCSD liegt energetisch über dem Experiment. Die fehlende Angabe für den angeregten Zustand 1^2B_{3g} kommt durch das Fehlen dieser Symmetrie bei der Auswahl der niedrigsten angeregten Zustände aus Orbitalenergieunterschieden zu diesem Zeitpunkt im UADC-Programm zustande. Beim Vergleich der Zustandsreihenfolge fällt hier eine Vertauschung der Zustände 3^2B_{2g} und 2^2B_{3u} auf, die auf starken Doppeltanregungscharakter vom 3^2B_{2g} -Zustand mit 47% zurückzuführen ist, während alle anderen Zustände bei ca. 25% liegen. Es wurde schon früher entdeckt, dass EOM-CCSD Zustände mit starkem Doppeltanregungscharakter nicht korrekt beschreibt [119] und deshalb die Zustände bei dieser Methode ihre Position nicht tauschen wie bei UADC(2)-x. Die Differenz der Anregungsenergien der beiden Methoden untereinander liegt bei den drei untersuchten Radikalkationen in der Größenordnung von 0.7 – 1.0 eV.

Tab. 4.1: Vertikale Anregungsenergien der Radikalkationen Naphthalin ($N^{\bullet+}$), Acenaphthen ($A^{\bullet+}$) und Pyracen ($P^{\bullet+}$) in eV (Oszillatorstärken in Klammern).

Zustand	UADC(2)-x	EOM-CCSD	Expt.
$N^{\bullet+}, \langle S^2 \rangle = 0.8375$, GS: 1^2A_u			
1^2B_{3u}	0.624 (0)	1.302 (0)	0.73 ^a
1^2B_{1g}	1.757 (0.092)	2.480 (0.079)	1.84 ^a , 1.84 ^b
1^2B_{2g}	2.746 (0.019)	3.670 (0.008)	2.69 ^a , 2.72 ^b
1^2A_g	2.851 (1e-4)	3.710 (2e-4)	-
1^2B_{3g}	3.032 (0)	3.888 (0)	-
2^2B_{2g}	3.478 (0.149)	4.335 (0.103)	3.25 ^a , 3.29 ^b
2^2B_{1g}	3.889 (0.005)	4.904 (0.073)	4.02 ^a , 4.02 ^b
1^2B_{1u}	4.070 (0)	4.974 (0)	-
2^2B_{3u}	4.365 (0)	5.194 (0)	-
3^2B_{1g}	4.374 (0.175)	5.384 (0.010)	4.55 ^a , 4.49 ^b
$\frac{\Delta\omega_{max}}{ \Delta\omega , \Delta\omega}$	0.228	1.085	
σ	0.130, -0.035	0.833, 0.833	
$A^{\bullet+}, \langle S^2 \rangle = 0.9844$, GS: 1^2A_2			
1^2B_1	0.712 (8e-5)	1.481 (3e-4)	-
2^2B_1	1.374 (0.085)	2.154 (0.068)	1.89 ^a
2^2A_2	2.391 (0.005)	3.376 (0.002)	2.76 ^a
3^2A_2	2.880 (0.172)	3.852 (0.149)	3.23 ^a
1^2B_2	3.030 (2e-5)	3.905 (6e-6)	-
1^2A_1	3.210 (0)	4.124 (0)	-
3^2B_1	3.496 (0.072)	4.489 (0.024)	-
4^2B_1	3.663 (0.006)	6.102 (0.029)	-
5^2B_1	3.752 (0.015)	4.864 (0.002)	-
6^2B_1	3.938 (0.036)	4.577 (0.049)	4.56 ^a
$\frac{\Delta\omega_{max}}{ \Delta\omega , \Delta\omega}$	-0.622	0.622	
σ	0.464, -0.464	0.380, 0.380	
$P^{\bullet+}, \langle S^2 \rangle = 0.8470$, GS: 1^2A_u			
1^2B_{3u}	0.809 (0)	1.588 (0)	-
1^2B_{2g}	1.459 (0.080)	2.263 (0.058)	1.99 ^a
1^2B_{1g}	2.323 (0.006)	3.227 (0.003)	2.79 ^a
2^2B_{1g}	2.662 (0.222)	3.556 (0.192)	3.15 ^a
1^2B_{3g}		3.950 (2e-4)	-
2^2B_{2g}	3.491 (0.010)	4.443 (0.010)	$\approx 3.75^c$
3^2B_{2g}	3.564 (0.005)	4.671 (0.053)	$\approx 4.20^c$
2^2B_{3u}	3.575 (0)	4.451 (0)	-
3^2B_{1g}	4.220 (0.005)	5.226 (0.079)	4.65 ^a
$\frac{\Delta\omega_{max}}{ \Delta\omega , \Delta\omega}$	-0.531	0.693	
σ	0.434, -0.434	0.477, 0.477	
σ	0.107	0.162	

^a Ref. [116]: Elektronenabsorptionsspektrum in Gasphase^b Ref. [117]: Elektronenabsorptionsspektrum in Gasphase^c Schulter im Spektrum in Ref. [116].

Die Ergebnisse zum D_{2h} -symmetrischen Anion $Bq^{\bullet-}$ in Tabelle 4.2 zeigen denselben Trend wie schon die Kationen $N^{\bullet+}$, $A^{\bullet+}$ und $P^{\bullet+}$. Hier liegen die UADC(2)-x-Werte im Mittel 0.33 eV unter den Experimenten [118], während die EOM-CCSD-Werte 0.51 eV darüber liegen. Die Auswirkungen des Lösungsmittels Acetonitril sind wie schon erwähnt schwer einzubeziehen. Obwohl die beiden Methoden UADC(2)-x und EOM-CCSD um 0.8 eV voneinander abweichen, zeigen sie auch hier ein konsistentes Bild bzgl. der Anregungsenergieunterschiede und der Oszillatorstärken. Das liefert ein gutes, jeweils konstant verschobenes Spektrum. Speziell bei diesem Anion hätte man Probleme bzgl. der Beschreibung der unbesetzten Orbitale bei der kleinen 6-31G*-Basis und den daraus resultierenden Anregungsenergien erwartet, aber anscheinend ist die Hinzunahme diffuser Funktionen im Basissatz erst für höher liegende angeregte Zustände notwendig.

Tab. 4.2: Vertikale Anregungsenergien des Radikalanions von Benzoquinon ($Bq^{\bullet-}$) in eV (Oszillatorstärken in Klammern).

Zustand	UADC(2)-x	EOM-CCSD	Expt.
$Bq^{\bullet-}, \langle S^2 \rangle = 0.8554, \text{GS: } 1^2B_{2g}$			
1^2B_{3g}	1.846 (0)	2.713 (0)	-
1^2B_{2u}	1.858 (0)	2.732 (0)	-
1^2A_u	2.392 (0.076)	3.313 (0.068)	$\approx 2.76^e$
1^2B_{3u}	2.515 (0.068)	3.337 (0.065)	2.95^d
1^2B_{1g}	2.967 (0)	3.845 (0)	-
2^2B_{3u}	3.685 (0.469)	4.473 (0.200)	3.88^d
$\Delta\omega_{max}$	-0.435	0.593	
$\overline{ \Delta\omega }, \overline{\Delta\omega}$	0.333, -0.333	0.511, 0.511	
σ	0.124	0.109	

^a Ref.[118]: Elektronenabsorptionsspektrum in Acetonitril

^b Schulter im Spektrum in Ref.[118].

4.2.2 Neutrale Radikale

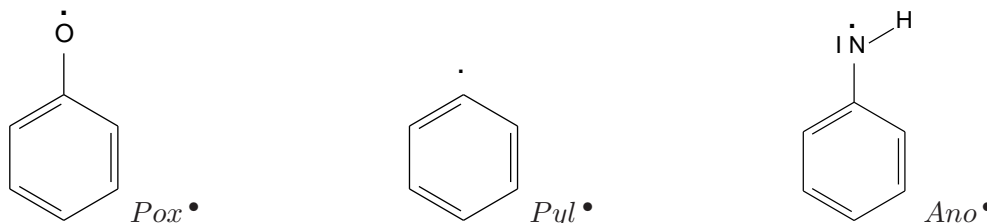


Abb. 4.2: Strukturen der Radikale Phenoxid (Pox^{\bullet}), Phenyl (Pyl^{\bullet}) und Anilino (Ano^{\bullet})

Die Strukturen der in diesem Abschnitt bzgl. ihrer angeregten Zustände gründlich untersuchten „open-shell“ Molekülradikale Phenoxid (Pox^{\bullet}), Phenyl (Pyl^{\bullet}) und Anilino (Ano^{\bullet}) sind in Abb. 4.2 dargestellt und das Benzyl-Radikal (Bz^{\bullet}) nebst dreier methylsubstituierter Derivate bestehend aus dem *ortho*-Methylbenzyl-Radikal ($oMBz^{\bullet}$), dem *meta*-Methylbenzyl-Radikal ($mMBz^{\bullet}$) und dem *para*-Methylbenzyl-Radikal ($pMBz^{\bullet}$) sind in Abb. 4.3 zu sehen. Es sind alles neutrale, aromatische Radikale, für die verwertbare experimentelle Daten vorhanden sind [120–127]. Die Unterscheidung zu den geladenen Radikalen im letzten Abschnitt findet statt, weil die Spinkontamination im UHF Grundzustand deutlicher zu Tage tritt, die $\langle S^2 \rangle$ -Werte liegen hier zwischen 1.25 und 1.35. Der Grundzustand

ist jedoch nicht wesentlich spinkontaminiert und damit nutzbar für UADC, erst ein stark durch Quartettzustände kontaminierter Grundzustand mit einem $\langle S^2 \rangle$ -Wert größer als 2.25 wäre nicht sinnvoll (Quartett- $\langle S^2 \rangle = 3.75$).

Betrachten wir zuerst die Ergebnisse der UADC(2)-x- und EOM-CCSD-Rechnungen der in Abb. 4.2 dargestellten Moleküle, die in Tabelle 4.3 aufgelistet sind. *Pox*• ist C_{2v} -symmetrisch und besitzt die Symmetrie 2B_2 im Grundzustand. Um die gerechneten angeregten Zustände den experimentellen [125, 127] zuzuordnen, wurden sowohl Symmetrien als auch Oszillatorstärken der jeweiligen Zustände verglichen. UADC(2)-x liefert ein sehr gutes Ergebnis mit einer mittleren Abweichung von nur 0.10 eV zum Experiment, während EOM-CCSD mit 0.98 eV im Mittel wesentlich höhere Anregungsenergien berechnet. Trotzdem sind wie schon bei den geladenen Radikalen die relativen Energien der angeregten Zustände beider Methoden vergleichbar wie auch die Reihenfolge der Zustände und ihre Oszillatorstärken, jedenfalls im unteren Bereich bis zum siebten angeregten Zustand 1^2A_1 . Danach liegen die Zustände energetisch so dicht beisammen, dass es zu Vertauschungen der Reihenfolgen kommt, die allein durch minimal verschiedenen Einfluss an Doppeltanregungen in UADC(2)-x energetisch zum Tragen kommen können. Die Oszillatorstärken der Zustände 4^2B_2 und 5^2B_2 sind beim Vergleich der Methoden so unterschiedlich, weil in EOM-CCSD die Energiedifferenz der beiden Zustände schon so klein ist, dass von gestohlener Oszillatorstärke gesprochen werden kann. Das resultiert aus sich vermischenden Wellenfunktionen bei Zuständen gleicher Symmetrie. In diesem Fall stiehlt der 4^2B_2 -Zustand Oszillatorstärke beim 5^2B_2 -Zustand, in UADC(2)-x ist das nicht der Fall.

Das ebenfalls C_{2v} -symmetrische *Pyl*•-Radikal in seinem 2A_1 Grundzustand weist eine Besonderheit in der Orbitalstruktur auf. Das einfach besetzte α -Orbital („singly occupied molecular orbital“ (SOMO)) des UHF Grundzustands korrespondiert mit dem HOMO-2 („highest occupied molecular orbital“), die Orbitale HOMO und HOMO-1 sind doppelt besetzt und höher in ihrer Energie. Das SOMO hat n -Orbitalcharakter, übereinstimmend mit früheren Studien, die dann vom n -Radikalcharakter von *Pyl*• sprechen [128, 129] im Gegensatz zum erwartbaren Charakter eines π -Radikals. Die Ergebnisse zu den Anregungsenergien sind auch hier für UADC(2)-x sehr gut mit einer mittleren absoluten Abweichung von 0.26 eV von den experimentellen Werten [123, 124], EOM-CCSD weicht um 1.30 eV ab, ist also mehr als 1 eV nach oben verschoben. Die größte Abweichung ist hier sowohl bei UADC(2)-x als auch bei EOM-CCSD für den Zustand 2^2A_1 ermittelt worden, womöglich auch begründet durch Probleme bei der Messung von angeregten Zuständen mit schwacher Intensität (bzw. kleiner Oszillatorstärke). Der enorme Unterschied zwischen den UADC(2)-x und EOM-CCSD-Ergebnissen lässt sich erneut durch starken Einfluss an Doppeltanregungen erklären, die wie schon erwähnt mit EOM-CCSD energetisch überschätzt werden, z.B. besteht der 4^2A_1 -Zustand in UADC(2)-x aus 95% Doppeltanregungen, resultierend ist eine enorme Energiedifferenz zu EOM-CCSD von 2.32 eV festzustellen.

Für das *Ano*•-Radikal lässt sich aufgrund spärlich vorhandener experimenteller Daten kein sinnvoller Vergleich zwischen Experiment [120] und Theorie anstellen. Allein der Vergleich zwischen UADC(2)-x und EOM-CCSD ist machbar. Hier zeigt sich das bekannte Bild von 0.85 – 1.48 eV Energiedifferenz zwischen den jeweiligen angeregten Zuständen. Die ermittelten mittleren Abweichungen zu den wenigen experimentellen Daten passen

Tab. 4.3: Vertikale Anregungsenergien der Radikale Phenoxid (Pox^\bullet), Phenyl (Pyl^\bullet) und Anilino (Ano^\bullet) in eV (Oszillatorstärken in Klammern).

Zustand	UADC(2)-x	EOM-CCSD	Expt.
$Pox^\bullet, \langle S^2 \rangle = 1.2975$, GS: 1^2B_2			
1^2B_1	0.995 (0)	1.626 (0)	1.10 ^a
1^2A_2	2.119 (0.004)	3.023 (0.005)	1.98 ^a
2^2B_2	3.109 (0.011)	4.056 (0.015)	3.12 ^{a,b}
3^2B_2	4.044 (3e-4)	5.132 (0.001)	-
2^2A_2	4.395 (0.066)	5.321 (0.065)	4.20 ^{a,b}
2^2B_1	4.454 (0)	5.911 (0)	-
1^2A_1	4.927 (4e-4)	6.041 (2e-4)	-
3^2B_1	4.969 (0)	5.705 (0)	-
3^2A_2	5.015 (1e-5)	6.579 (0.003)	-
4^2B_2	5.035 (0.008)	6.271 (0.128)	-
2^2A_1	5.417 (9e-4)	6.515 (3e-5)	-
3^2B_1	5.434 (0)	6.943 (0)	-
5^2B_2	5.450 (0.344)	6.456 (0.171)	5.18 ^{a,b}
$\Delta\omega_{max}$	0.260	1.266	
$ \Delta\omega , \overline{\Delta\omega}$	0.142, 0.096	0.978, 0.978	
σ	0.094	0.280	
$Pyl^\bullet, \langle S^2 \rangle = 1.2492$, GS: 1^2A_1			
1^2B_2	2.886 (5e-4)	3.736 (8e-4)	2.34 ^c , 2.43 ^d
1^2A_2	3.074 (0)	4.236 (0)	-
2^2A_1	3.739 (1e-5)	5.370 (1e-6)	3.13 ^c
3^2A_1	4.083 (5e-6)	4.487 (5e-6)	-
1^2B_1	4.105 (6e-4)	5.248 (4e-4)	4.20 ^c
2^2B_1	4.308 (0.002)	5.665 (0.002)	4.32 ^c
2^2A_2	4.698 (0)	5.648 (0)	-
2^2B_2	4.962 (0.003)	5.823 (0.005)	4.75 ^c , 5.27 ^d
4^2A_1	5.451 (9e-5)	7.869 (0.021)	-
3^2B_1	5.749 (0.012)	6.529 (0.006)	5.86 ^d
3^2B_2	6.055 (6e-4)	7.791 (4e-4)	-
$\Delta\omega_{max}$	0.609	2.240	
$ \Delta\omega , \overline{\Delta\omega}$	0.264, 0.192	1.295, 1.295	
σ	0.252	0.531	
$Ano^\bullet, \langle S^2 \rangle = 1.3312$, GS: $1^2A''$			
$2^2A''$	2.278 (0.002)	2.763 (0.002)	-
$1^2A'$	2.618 (3e-5)	3.575 (0.003)	-
$2^2A'$	2.831 (0.023)	3.761 (0.018)	3.10 / - ^e
$3^2A'$	3.936 (0.003)	4.973 (0.003)	-
$4^2A'$	4.404 (0.022)	5.319 (0.060)	4.03 / 4.12 ^e
$5^2A'$	4.910 (0.001)	6.371 (6e-4)	-
$\Delta\omega_{max}$	0.374	1.289	
$ \Delta\omega , \overline{\Delta\omega}$	0.321, 0.053	0.975, 0.975	
σ	0.075	0.444	

^a Ref. [125]: UV-VIS- und IR-Polarisationsspektroskopie in Gasphase^b Ref. [127]: „cavity ring-down“-Spektroskopie in Gasphase^c Ref. [123]: UV-Absorptionsspektrum in Gasphase^d Ref. [124]: Elektronenabsorptionsspektrum in Gasphase^e Ref. [120]: Elektronenabsorptionsspektrum in Gasphase bzw. Cyclohexan

trotzdem ins bisherige Schema.

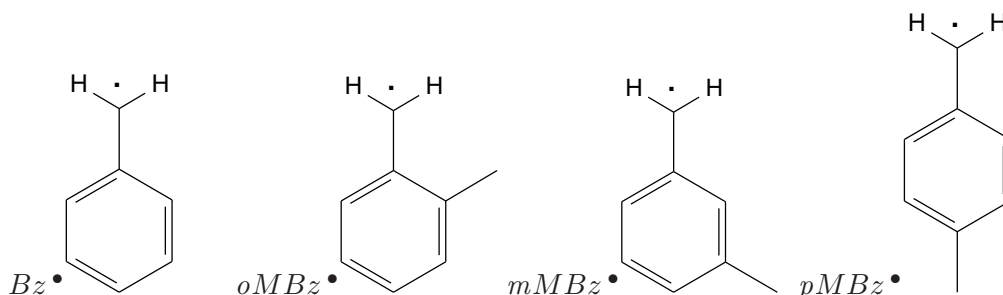


Abb. 4.3: Strukturen der Radikale Benzyl ($Bz\bullet$), *ortho*-Methylbenzyl ($oMBz\bullet$), *meta*-Methylbenzyl ($mMBz\bullet$) und *para*-Methylbenzyl ($pMBz\bullet$)

Die Ergebnisse der weiteren vier Radikale aus Abb. 4.3 sind in Tabelle 4.4 zu finden. $Bz\bullet$ ist C_{2v} -symmetrisch, seine einfach methylsubstituierten Derivate $oMBz\bullet$, $mMBz\bullet$ und $pMBz\bullet$ haben C_s -Symmetrie. Erwartungsgemäß zeigen die angeregten Zustände dieser vier Moleküle Ähnlichkeiten untereinander. Sie folgen dem gleichen Trend bzgl. des Vergleichs der Theorie mit dem Experiment [121, 122, 126], nämlich dass UADC(2)-x die Ergebnisse der Experimente knapp überschätzt (im Mittel 0.35 eV) und EOM-CCSD noch weitere 0.9 eV darüber liegt (im Mittel 1.24 eV). Die Zuweisung der experimentellen Werte zu den gerechneten Energien über die dazugehörigen Oszillatorstärken ist sehr eindeutig. Die einzige Ausnahme bildet hier der tiefste angeregte Zustand von $mMBz\bullet$, da die Oszillatorstärken der Zustände $2^2A''$ und $3^2A''$ ähnlich sind. Es spielt aber für diese Untersuchung keine Rolle, da sowohl in UADC(2)-x (2.82 und 2.89 eV) als auch in EOM-CCSD (3.82 und 3.76 eV) die Anregungsenergien ebenfalls ähnlich sind. Auch hier gilt wieder, dass die Anregungsenergien beider Methoden zu vergleichbaren Spektren führen wie das Experiment, nur jeweils um einen noch zu bestimmenden Wert verschoben.

Die Testrechnungen mit UADC(2)-x zusammenfassend, ist die mittlere Abweichung der Energien von den angegebenen Experimenten für alle 11 ausgewählten Moleküle im Durchschnitt bei 0.32 eV ein gutes Resultat. Für geladene Radikale werden die Anregungsenergien hauptsächlich leicht unterschätzt, für neutrale Radikale liegen sie meistens etwas über den experimentellen Werten. Die maximalen Abweichungen sind von 0.53 eV unter dem Experiment und 0.61 eV darüber im absolut vertretbaren Rahmen. Ob der $\langle S^2 \rangle$ -Wert des UHF Grundzustandes mit den Energien der angeregten Zustände korreliert ist, lässt sich ohne weitere Untersuchung nicht sagen. Auf jeden Fall sollte eine Stabilitätsanalyse des Grundzustands angestrebt werden, um das Misslingen der UADC-Rechnung schon im Vorfeld zu verhindern. EOM-CCSD zeigt im Mittel eine Abweichung von 0.95 eV von den Experimenten und überschätzt immer die Anregungsenergien. Bei UADC(2)-x erkennt man eine höhere Genauigkeit, da dessen Anregungsenergien manchmal sogar mehr als 1 eV niedriger als EOM-CCSD liegen und trotzdem noch über dem experimentellen Wert.

Tab. 4.4: Vertikale Anregungsenergien des Benzylradikals (Bz^\bullet) und der drei methylsubstituierten Derivate *ortho*-($oMBz^\bullet$), *meta*-($mMBz^\bullet$) und *para*-Methylbenzyl ($pMBz^\bullet$) in eV (Oszillatorstärken in Klammern).

Zustand	UADC(2)-x	EOM-CCSD	Expt.
$Bz^\bullet, \langle S^2 \rangle = 1.3022$, GS: 1^2B_1			
2^2B_2	2.877 (0.002)	3.756 (0.003)	2.68 ^a , 2.78 ^b , 2.76 ^c
1^2A_2	2.899 (1e-4)	3.896 (2e-4)	-
3^2B_2	3.926 (2e-5)	4.947 (5e-5)	-
2^2A_2	4.400 (0.068)	5.253 (0.056)	3.90 ^a , 4.07 ^b , 3.91 ^c
3^2A_2	4.810 (7e-4)	6.176 (9e-4)	-
4^2B_2	4.851 (9e-5)	6.329 (0.030)	-
5^2B_2	5.315 (0.488)	6.136 (0.411)	4.82 ^a , 4.90 ^b , 4.81 ^c
$\overline{\Delta\omega_{max}}$	0.500	1.353	
$ \overline{\Delta\omega} , \overline{\Delta\omega}$	0.405, 0.405	1.295, 1.295	
σ	0.161	0.071	
$oMBz^\bullet, \langle S^2 \rangle = 1.3033$, GS: $2^2A''$			
$2^2A''$	2.788 (0.002)	3.807 (0.001)	-
$3^2A''$	2.850 (0.001)	3.682 (0.004)	2.60 ^a
$4^2A''$	3.912 (7e-5)	4.934 (2e-4)	-
$5^2A''$	4.319 (0.094)	5.166 (0.074)	3.83 ^a
$6^2A''$	4.786 (2e-4)	6.171 (0.002)	-
$7^2A''$	4.836 (7e-4)	6.293 (0.054)	-
$8^2A''$	5.212 (0.343)	6.011 (0.320)	4.73 ^a
$\overline{\Delta\omega_{max}}$	0.489	1.336	
$ \overline{\Delta\omega} , \overline{\Delta\omega}$	0.407, 0.407	1.233, 1.233	
σ	0.136	0.134	
$mMBz^\bullet, \langle S^2 \rangle = 1.3057$, GS: $1^2A''$			
$2^2A''$	2.818 (0.002)	3.759 (0.005)	2.62 ^a
$3^2A''$	2.892 (0.002)	3.824 (4e-4)	-
$4^2A''$	3.814 (8e-6)	4.831 (9e-4)	-
$5^2A''$	4.289 (0.073)	5.168 (0.056)	3.85 ^a
$6^2A''$	4.750 (5e-4)	6.102 (0.024)	-
$6^2A''$	4.844 (0.003)	6.311 (0.009)	-
$7^2A''$	5.295 (0.424)	6.138 (0.384)	4.71 ^a
$\overline{\Delta\omega_{max}}$	0.585	1.428	
$ \overline{\Delta\omega} , \overline{\Delta\omega}$	0.432, 0.432	1.317, 1.317	
σ	0.157	0.112	
$pMBz^\bullet, \langle S^2 \rangle = 1.3032$, GS: $1^2A'$			
$2^2A'$	2.829 (0.002)	3.704 (0.003)	-
$1^2A''$	2.873 (2e-4)	3.875 (9e-5)	2.66 ^a
$3^2A'$	3.920 (5e-6)	4.933 (8e-4)	3.84 ^a
$2^2A''$	4.333 (0.071)	5.181 (0.052)	4.35 ^a
$4^2A''$	4.744 (0.006)	6.100 (0.003)	-
$3^2A'$	4.776 (1e-4)	6.255 (0.044)	-
$4^2A'$	5.182 (0.622)	5.997 (0.508)	4.68 ^a
$\overline{\Delta\omega_{max}}$	0.502	1.317	
$ \overline{\Delta\omega} , \overline{\Delta\omega}$	0.203, 0.195	1.114, 1.114	
σ	0.215	0.210	

^a Ref. [122]: Fluoreszenzspektren in Ethanol bei 77K ^c Ref. [126]: „cavity ring-down“-Spektroskopie in Gasphase^b Ref. [121]: „pulse radiolysis“-Experimente in Formiat

Kapitel 5

Eigenschaften angeregter Zustände von Polyenen, Polyenradikalkationen und Polyenylnradikalen

Zuerst wurde ADC(2) für die Berechnung angeregter Zustände von „closed-shell“ Molekülen verwendet, die schon lange für ihre niedrig liegenden Doppeltanregungen bekannt sind [35], nämlich die linearen *all-trans*-Polyene (vgl. Abb. 5.1 a)) [130]. Anschließend wurden mit UADC(2) die Radikale der Polyenkationen und der Polyenyle (vgl. Abb. 5.1 b) und c)) auf den Doppeltanregungscharakter ihrer angeregten Zustände hin untersucht [131]. Da sie strukturell den Polyenen sehr ähnlich sind, lässt sich auch hier mindestens ein niedrig liegender, doppelt angeregter Zustand vermuten. Verglichen werden unsere Daten mit Berechnungen anderer Methoden (vgl. Abschnitt 1.2) und experimentellen Werten, die mittels Molekülspektroskopie gemessen wurden. Die EOM-CCSD-Daten wurden von uns für jedes Molekül zusätzlich selbst errechnet, da zum Teil keine Vergleichsdaten in der Literatur zu finden waren und so ein konsistentes Bild mit den ADC- und UADC-Daten erstellt werden konnte.

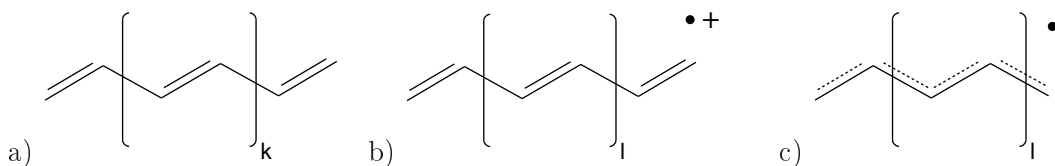


Abb. 5.1: Strukturen von a) linearen *all-trans*-Polyenen, $k = 0, 1, \dots, 6$, b) *all-trans*-Polyenradikalkationen und c) *all-trans*-Polyenylnradikalen, $l = 0, 1, \dots, 5$

Ein Vergleich von errechneten Daten mit Messwerten ist möglich, dabei sind jedoch die Unterschiede der Methoden zu beachten. Zum einen sind bei einem Experiment die Reinheit des zu messenden Stoffes bzw. der Einfluss verschiedener Lösungsmittel zu berücksichtigen, zum anderen spielen die äußeren Bedingungen wie z. B. Temperaturschwankungen keine unerhebliche Rolle. Bei unseren Rechenmethoden wird in Gasphase am absoluten

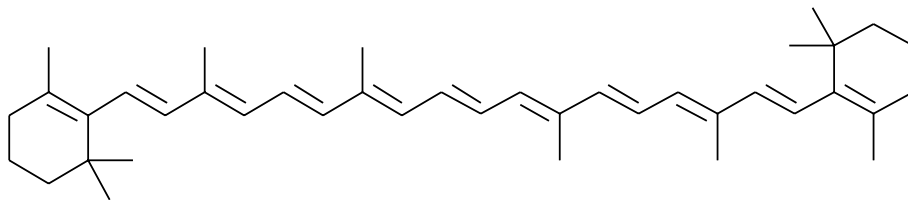


Abb. 5.2: Struktur von β -Karotin

Nullpunkt bei 0 Kelvin gerechnet. Trotz dieser Unterschiede wird ein Vergleich mit experimentellen Daten durchgeführt.

Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels werden die mit ADC(2)-x und UADC(2)-x ermittelten Anregungsenergien in Bezug auf ihre Anzahl an konjugierten Doppelbindungen für längere Molekülketten extrapoliert, um Aussagen über die Energien und Strukturen der angeregten Zustände von Karotinoiden (z.B. β -Karotin in Abb. 5.2 mit 11 konjugierten Doppelbindungen) ableiten zu können, für die Polyene als Modellsystem dienen. Dabei werden zwei Extrapolationsmodelle verglichen und die Resultate diskutiert.

5.1 Geometrien

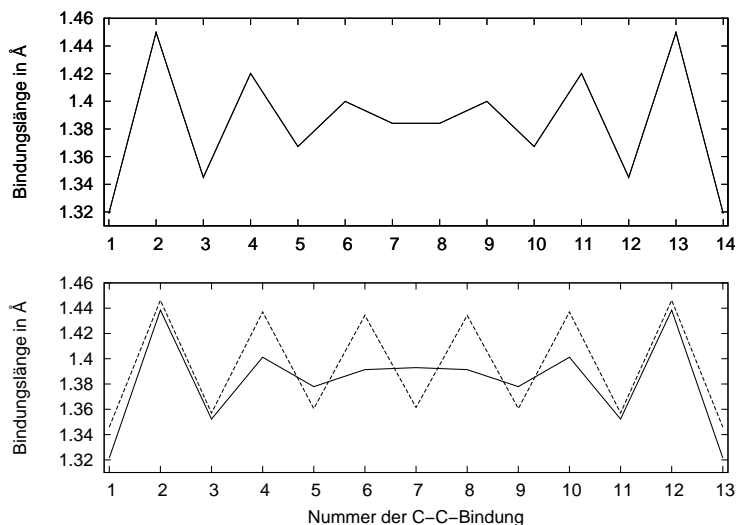


Abb. 5.3: Graphische Darstellung der mit MP2/6-31G* berechneten Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen des Polyenylradikals $C_{15}H_{17}^{\bullet}$ (oben), dem Polyenradikalkation $C_{14}H_{16}^{\bullet+}$ (—) und dem Polyene $C_{14}H_{16}$ (\cdots) (unten).

Grundlage jeder Berechnung angeregter Zustände ist eine Geometrieoptimierung. Für die linearen *all-trans*-Polyene wurden die Strukturen für den Grundzustand mit Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) [77] beim Basissatz 6-31G* optimiert. Dazu reicht dieser Basissatz aus, da der Fokus hier nicht auf exakten Strukturen liegt und die minimalen strukturellen Änderungen bzgl. sehr großer Basissätze für die Berechnung der

niedrigsten angeregten Zustände nicht relevant sind [132]. Bei der unten angestregten Basissatzstudie geht es nur um das Verhalten der angeregten Zustände und Anregungsenergien bzgl. der Basis. Die Polyene und Polyenradikalkationen sind C_{2h} -symmetrisch mit den Symmetriegruppen A_g , B_g , A_u und B_u . Der Grundzustand der Polyene ist 1^1A_g , bei den Polyenkationen wechselt die Symmetrie zwischen 1^2B_g bei gerader Anzahl an konjugierten Doppelbindungen und 1^2A_u bei ungerader Anzahl. Bei den Polyenen bezeichnet zusätzlich ein + oder – als Index die Symmetrie oder Antisymmetrie der Linearkombination entarteter Konfigurationen [133], das heißt statt der Linearkombination aus besetzten Orbitalen i und j und unbesetzten Orbitalen a und b zu $i \rightarrow a$ und $j \rightarrow b$ findet man die Linearkombination $i \rightarrow b$ und $j \rightarrow a$. Oft werden die angeregten Zustände der Polyene auch als ionisch oder kovalent bezeichnet (Valenzbindungstheorie), was äquivalent zu + bzw. – ist [50]. Der Grundzustand der Polyene ist demnach kovalent ($1^1A_g^-$).

Die Polyenylradikale sind C_{2v} -symmetrisch (Symmetriegruppen A_1 , A_2 , B_1 und B_2). Wie bei den Polyenradikalkationen wechselt die Symmetrie des Grundzustands zwischen 1^2A_2 bei gerader Anzahl an konjugierten Doppelbindungen und 1^2B_1 bei ungerader Anzahl.

Betrachtet man die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen der mit MP2 und 6-31G*-Basis optimierten Strukturen in Abb. 5.3, erwartet man, dass die Polyenradikalkationen sich nur wenig von den Polyenen unterscheiden. Obwohl sie nur ein Elektron weniger besitzen, verschieben sich die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen zur Mitte des Moleküls hin, so dass eine Charakterisierung dieser Bindungen als Einfach- oder Doppelbindung über die Bindungslänge aufgrund der positiven Ladung nicht mehr möglich ist. Beim Polyenylradikal sieht man eine nicht ganz so starke Verschiebung der Bindungslängen verglichen mit Polyen und Polyenradikalkation. Nur die Längen der Bindungen 6, 7, 8 und 9 verändern sich, beim Polyenradikalkation waren es die Bindungen mit den Nummern 4 – 10. Das deutet auf eine Lokalisierung des Radikals in der Mitte des Moleküls hin.

5.2 Basissatzstudie

Um die Abhängigkeit der Anregungsenergien vom Basissatz in ADC(2) und UADC(2) zu ermitteln, wurde eine Basissatzstudie für die ersten drei angeregten Zustände vom 1, 3, 5-*trans*-Hexatrien (C_6H_8) mit ADC(2) und EOM-CCSD und vom 1, 3, 5-*trans*-Hexatrienradikalkation ($C_6H_8^{\bullet+}$) und vom 2, 4-*trans*-Pentadienylradikal ($C_5H_7^{\bullet}$) mit UADC(2) und EOM-CCSD durchgeführt. Dabei wurden die Basissätze kontinuierlich vergrößert. Dass angeregte Zustände ihre Reihenfolge tauschen, wenn man ADC(2)-s bzw. UADC(2)-s mit ADC(2)-x bzw. UADC(2)-x vergleicht, ist nicht vom Basissatz abhängig, sondern vom Einfluss der Doppeltanregungen auf die entsprechenden angeregten Zustände.

Wie man in Tabelle 5.1 sieht, bleibt die Reihenfolge der angeregten Zustände bei C_6H_8 bei beiden ADC(2)-Schemata jeweils gleich. Die Abstände der Anregungsenergien zueinander verringern sich bei ADC(2)-s für $1^1B_u^+$ und $1^1B_u^-$ von 2.4 zu 2.0 eV, bei ADC(2)-x für $2^1A_g^-$ und $1^1B_u^+$ von 1.5 auf 1.1 eV. Der $1^1B_u^-$ -Zustand zeigt den größten Energieunterschied in den Anregungen mit zunehmender Basissatzgröße (1 eV bei ADC(2)-s und 0.5 eV bei ADC(2)-x).

Für $C_6H_8^{\bullet+}$ sind die Reihenfolge der angeregten Zustände und die Entwicklung des energetischen Abstands zum Grundzustand in UADC(2) unproblematisch, denn die Energien sinken um maximal 0.27 eV bei steigender Basissatzgröße, der Abstand der Zustände in UADC(2)-s bleibt untereinander konstant. In UADC(2)-x liegen die Zustände 2^2B_g und 2^2A_u sehr dicht zusammen und tauschen ab dem Basissatz 6-31G* die Reihenfolge, was auch für größere Basissätze so bestehen bleibt. Das lässt die Wahl eines kleineren Basissatzes als 6-31G* nicht mehr zu.

Tab. 5.1: Anregungsenergien der drei Moleküle C_6H_8 , $C_6H_8^{\bullet+}$ und $C_5H_7^{\bullet}$ berechnet mit ADC(2), UADC(2) und EOM-CCSD in verschiedenen Basissätzen.

	Zustand	3-21G	6-31G	6-31G*	6-311G*	cc-pVTZ
1,3,5- <i>trans</i> -Hexatrien (C_6H_8)						
ADC(2)-s	$1^1B_u^+$	5.98	5.87	5.59	5.43	5.36
	$2^1A_g^-$	7.29	7.16	6.99	6.86	6.75
	$1^1B_u^-$	8.35	8.16	7.96	7.73	7.31
ADC(2)-x	$2^1A_g^-$	4.08	3.99	4.05	4.08	4.07
	$1^1B_u^-$	5.39	5.26	5.10	4.93	4.86
	$1^1B_u^+$	5.57	5.44	5.25	5.23	5.15
EOM-CCSD	$1^1B_u^+$	6.46	6.34	5.99	5.80	5.61
	$2^1A_g^-$	6.61	6.54	6.75	6.72	6.70
	$1^1B_u^-$	7.64	7.51	7.65	7.54	7.38
1,3,5- <i>trans</i> -Hexatrien-Radikalkation ($C_6H_8^{\bullet+}$)						
UADC(2)-s	1^2B_g	2.86	2.84	2.79	2.76	2.73
	2^2B_g	3.76	3.71	3.70	3.68	3.66
	2^2A_u	4.37	4.33	4.22	4.20	4.16
UADC(2)-x	1^2B_g	1.73	1.68	1.59	1.57	1.54
	2^2B_g	3.10	3.04	2.98	2.95	2.91
	2^2A_u	3.17	3.09	2.95	2.95	2.90
EOM-CCSD	1^2B_g	2.56	2.53	2.54	2.54	2.53
	2^2B_g	3.87	3.83	3.85	3.83	3.77
	2^2A_u	4.03	3.99	3.94	3.94	3.97
2,4- <i>trans</i> -Pentadienylradikal ($C_5H_7^{\bullet}$)						
UADC(2)-s	1^2A_2	4.24	4.20	4.02	3.93	3.84
	2^2B_1	5.59	5.51	5.35	5.25	5.14
	2^2A_2	6.33	6.22	5.87	5.68	5.48
UADC(2)-x	1^2A_2	2.51	2.44	2.34	2.31	2.26
	2^2B_1	3.85	3.75	3.66	3.64	3.57
	3^2B_1	4.84	4.74	4.63	4.58	4.51
EOM-CCSD	1^2A_2	3.28	3.24	3.28	3.27	3.22
	2^2B_1	4.79	4.70	4.70	4.67	4.60
	3^2B_1	6.23	6.15	6.01	5.81	6.05

Bei $C_5H_7^{\bullet}$ ist das UADC(2)-x-Ergebnis sehr zufriedenstellend, da keine Vertauschung angeregter Zustände zu beobachten ist bei Erhöhung der Anzahl an Basisfunktionen. Die

Anregungsenergien sinken konsistent um ca. 0.4 eV. In UADC(2)-s ist der dritte angeregte Zustand ein weiterer 2A_2 -Zustand im Gegensatz zu 2B_1 bei UADC(2)-x. Die Energie dieses Zustands sinkt um 0.85 eV ab, verglichen mit den Energien der anderen Zustände, die nur um 0.3 eV abfallen. Der 2A_2 -Zustand ist aber immer noch weit genug vom darunter liegenden 2B_1 -Zustand entfernt, als dass ein Positionstausch bei noch größerer Basis zu erwarten wäre.

EOM-CCSD zeigt für die „open-shell“ Moleküle ein fast konstantes Verhalten der Anregungsenergien mit einem Absinken der Energien um maximal 0.19 eV. Die Ergebnisse beim C_6H_8 -Molekül sind etwas seltsamer. Der $1^1B_u^+$ - und der $1^1B_u^-$ -Zustand werden (stark) stabilisiert (Energieabnahme um 0.85 und 0.26 eV). Der vermeintlich doppelt angeregte Zustand $2^1A_g^-$ steigt sogar leicht in der Anregungsenergie.

Zusammenfassend lässt sich erkennen, dass die Anregungsenergien beginnend beim 6-31G*-Basissatz noch bis zum hier größtmöglichen cc-pVTZ-Basissatz im Durchschnitt um 0.15 eV sinken, bei C_6H_8 um 0.24 eV, bei $C_6H_8^{\bullet+}$ um 0.06 eV und bei $C_5H_7^{\bullet+}$ um 0.16 eV. Die beiden einzigen dicht beieinander liegenden angeregten Zustände von $C_6H_8^{\bullet+}$ haben schon ihre Reihenfolge getauscht. Zusätzliche diffuse Funktionen („+“) wurden nicht hinzugefügt, da energetisch niedrig liegende Rydbergzustände hier nicht erwartet werden, begründet durch die hauptsächlich von $\pi\pi^*$ -Anregungen geprägten Spektren. Der Rechenaufwand für einen größeren (diffuseren) Basissatz als 6-31G* ist also unverhältnismäßig. Außerdem ist bekannt, dass ADC schon für relativ kleine Basissätze gute Resultate liefert [31, 34].

5.3 Angeregte Zustände

5.3.1 Polyene

Für die sechs ersten angeregten Zustände der *all-trans*-Polyene von 1,3-*trans*-Butadien bis 1,3,5,7,9,11,13,15-*trans*-Hexadekaoktaen mit der allgemeinen Strukturformel $C_{2n}H_{2n+2}$, wobei n die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen bezeichnet, wurden mit ADC(2)-s und ADC(2)-x die Anregungsenergien ω_m und die Übergangsdipolmomente vom Grundzustand T_{m0} berechnet, die dann mit Gleichung (2.19) die angegebenen Oszillatorstärken ergeben. Zum Vergleich wurden auch mit EOM-CCSD Anregungsenergien und Oszillatorstärken für die Zustände $1^1B_u^+$, $2^1A_g^-$, $1^1B_u^-$, $4^1A_g^-$ und $5^1A_g^-$ ermittelt und in den Tabellen 5.2 und 5.3 neben Ergebnissen von anderen Methoden und Experimenten aufgelistet.

Da ADC(2) in seinen beiden Schemata „strict“(s) und „extended“(x) in der Lage ist, die Relevanz von Doppeltanregungen bei angeregten Zuständen zu bestimmen [130], wurden auch hier beide Schemata gerechnet. Wie erwartet sieht man deutliche Unterschiede bei den Ergebnissen von ADC(2)-s und ADC(2)-x. Ist der Doppeltanregungscharakter stark, vergrößert sich der Abstand der Anregungsenergien bei ADC(2)-x und ADC(2)-s auf über 2 eV, da die störungstheoretische Behandlung erster Ordnung der Doppeltanregungen in ADC(2)-x bei großem Einfluss zu einer starken Absenkung der Anregungsenergien führt.

Tab. 5.2: Vertikale Anregungsenergien der ersten drei angeregten Zustände der linearen *all-trans*-Polyene $C_{2n}H_{2n+2}$, $n = 2, 3, \dots, 8$, in eV (Oszillatorstärken in Klammern).

n	ADC(2)-s	ADC(2)-x	CASCI ^a	CASSCF ^b	CASPT2 ^c	EOM-CCSD	Expt.
Anregung in $1^1B_u^+$							
2	6.793 (0.886)	6.309 (0.810)	6.21 ^b	7.73	6.23	7.113 (0.782)	5.73 ^{d,e} ,5.91 ^f
3	5.599 (1.412)	5.107 (1.263)	5.25	7.06	5.01	5.986 (1.232)	4.93 ^e
4	4.851 (1.952)	4.363 (1.684)	4.57	6.62	4.42	5.276 (1.699)	4.16 ^g ,4.38 ^h ,4.60 ⁱ
5	4.336 (2.488)	3.871 (1.703)	4.17	6.37		4.787 (2.164)	3.77 ^g ,3.98 ^h ,4.03 ⁱ
6	3.958 (3.012)	3.492 (2.606)	3.87			4.425 (2.620)	3.65 ^h ,3.75 ⁱ
7	3.678 (3.518)	3.216 (3.041)	3.60			4.158 (3.062)	3.46 ^h ,3.51 ⁱ
8	3.454 (4.014)	2.995 (3.444)	3.38			3.942 (3.496)	
Anregung in $2^1A_g^-$							
2	8.167 (0)	5.211 (0)	6.31 ^b	6.67	6.27	7.683 (0)	5.53 ^d ,5.68 ^k
3	7.001 (0)	4.058 (0)	5.10	5.64	5.19	6.755 (0)	4.26 ^k
4	6.143 (0)	3.324 (0)	4.26	5.16	4.38	6.093 (0)	3.59 ^h ,4.03 ⁱ
5	5.533 (0)	2.840 (0)	3.68	4.32		5.625 (0)	3.10 ^h ,3.39 ⁱ
6	5.082 (0)	2.497 (0)	3.19			5.275 (0)	2.73 ^h ,3.04 ⁱ
7	4.748 (0)	2.261 (0)	2.80			5.017 (0)	2.46 ^h ,2.75 ⁱ
8	4.483 (0)	2.075 (0)	2.50			4.814 (0)	
Anregung in $1^1B_u^-$							
2 ^l	-	-	-	-	-	-	-
3	7.974 (3e-4)	5.252 (0.013)	6.06	6.63	6.11	7.655 (0.001)	
4	7.315 (0.001)	4.469 (0.061)	5.30	6.25	5.70	7.100 (0.002)	
5	6.669 (0.002)	3.828 (0.497)	4.68	5.40		6.578 (0.003)	
6	6.143 (0.003)	3.356 (0.029)	3.98			6.154 (0.003)	
7	5.724 (0.004)	2.999 (0.008)	3.53			5.816 (0.004)	
8	5.378 (0.005)	2.715 (0.003)	3.10			5.543 (0.005)	

^a Ref. [134]

^b Ref. [50]

^c Ref. [46, 47]

^d Ref. [135]: Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur in Zyklohexan

^e Ref. [136]: UV Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur

^f Ref. [137]: UV Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur

^g Ref. [138]: UV Absorptionsspektrum in Argonmatrix

^h Ref. [139, 140]: Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln

ⁱ Ref. [141]: Absorptions- und Emissionsspektren bei Raumtemperatur in verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln

^j Ref. [142, 143]: Resonanz-Raman-Spektroskopie

^k Ref. [144]: Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektrum in Gasphase

^l Konfiguration bei Butadien nicht vorhanden

Der $1^1B_u^+$ -Zustand ist charakterisiert durch den $H \rightarrow L$ -Übergang und besitzt eine große Oszillatorstärke (H steht für HOMO (vgl. Abschnitt 4.2.2) und L für „lowest unoccupied molecular orbital“ (LUMO)). Bei ADC(2)-s ist dies der niedrigste angeregte Zustand. Der symmetrieverbotene $2^1A_g^-$ -Zustand wird in ADC(2)-s von der Linearkombination aus $H-1 \rightarrow L$ und $H \rightarrow L+1$ dominiert, bei ADC(2)-x ist die $H^2 \rightarrow L^2$ -Determinante die dominante Anregung. Die Anregungsenergie-differenz ist hier bei 2.5–3 eV, was $2^1A_g^-$ zum ersten angeregten Zustand bei ADC(2)-x macht. Ähnlich verhält es sich auch beim Anregungs-

charakter für die Zustände $1^1B_u^-$ und $4^1A_g^-$. Die bei ADC(2)-s im ADC-Vektor größten Einzelanregungsamplituden $H-2 \rightarrow L$ und $H \rightarrow L+2$ bzw. $H-3 \rightarrow L$ verlieren in ADC(2)-x ihre Spitzenposition an die Amplituden $H, H-1 \rightarrow L^2$ bzw. $(H-1)^2 \rightarrow L^2$.

Tab. 5.3: Vertikale Anregungsenergien der angeregten Zustände 4 – 6 der *all-trans*-Polyene $C_{2n}H_{2n+2}$, $n = 2, 3, \dots, 8$, in eV.

n	ADC(2)-s	ADC(2)-x	andere
Anregung in $3^1A_g^-$			CASCI ^b
2 ^a	-	-	-
3	-	7.236	8.25
4	-	6.143	7.02
5	-	5.298	6.06
6	-	4.653	5.12
7	-	4.161	4.47
8	-	3.766	3.99
Anregung in $4^1A_g^-$			EOM-CCSD
2 ^a	-	-	-
3 ^a	-	-	-
4	7.811	5.229	7.592
5	7.430	4.687	7.259
6	6.934	4.161	6.849
7	6.507	3.728	6.488
8	6.131	3.368	6.181
Anregung in $5^1A_g^-$			EOM-CCSD
2	9.512	9.052	9.611
3	8.048	7.515	8.315
4	7.012	6.463	7.353
5	6.257	5.712	6.652
6	5.682	5.146	6.115
7	5.235	4.708	5.695
8	4.871	4.352	5.351

^a Konfiguration bei Butadien bzw. Hexatrien nicht vorhanden ^b Ref. [134]

als 1 eV, CASPT2 ca. 0.7 – 0.9 eV und MRMP bei 0.6 – 0.8 eV.

Zusammenfassend lässt sich die Reihenfolge der ersten sechs angeregten Zustände der Polyene in ADC(2)-x kurz darstellen. Der erste angeregte Zustand ist $2^1A_g^-$, der zweite bis Oktatetraen $1^1B_u^+$. Ab Dekapentaen liegt der $1^1B_u^-$ -Zustand mit der Hauptanregung $H-1, H \rightarrow L^2$ niedriger, was sich durch seinen zunehmenden Doppeltanregungscharakter mit wachsender Kettenlänge erklären lässt. Bei den CASCI-Rechnungen findet der Wechsel erst bei Tetradekaheptaen statt. Der vierte angeregte Zustand ist $3^1A_g^-$, der fünfte $4^1A_g^-$ und der sechste $5^1A_g^-$. Je länger die Polyene werden, desto mehr π -Orbitale kommen hinzu und

Der $3^1A_g^-$ -Zustand ist, wie in Tabelle 5.3 schon zu erkennen ist, ein rein aus Doppeltanregungen bestehender Zustand. Dadurch wird er mit Methoden wie EOM-CCSD und ADC(2)-s nicht gefunden. Die Anregungen $(H-1)^2 \rightarrow L^2$, $H^2 \rightarrow (L+1)^2$, $H, H-2 \rightarrow L^2$ und $H^2 \rightarrow L, L+2$ haben eine gleichwertige Gewichtung.

Der $5^1A_g^-$ -Zustand ist charakterisiert durch die gleichen Einfachanregungen wie der $2^1A_g^-$ -Zustand, nur sind hier die Amplituden der Doppeltanregungen klein, wodurch der Zustand schon mit ADC(2)-s sehr gut beschrieben wird. Energetisch rangiert er oberhalb aller anderen berechneten angeregten Zustände und fällt nur wenig ab.

Vergleicht man die Werte von ADC(2)-x mit den experimentellen Werten [135–144] aus Tabelle 5.2 für die angeregten Zustände $1^1B_u^+$ und $2^1A_g^-$, ist eine Abweichung von maximal 0.3 eV unterhalb der Messdaten aus [139, 140] festzustellen. Die anderen Messwerte sind unterschiedlich in ihrer Differenz zu ADC(2)-x, vor allem bei Hexatrien und Butadien sind es bis zu 0.45 eV über dem Messwert. Die Anregungsenergien der anderen Methoden liegen über den experimentellen Werten, CASSCF mehr

wie schon beim $4^1A_g^-$ -Zustand zu sehen ist, der erst ab Oktatetraen in dieser Konfiguration vorhanden ist, kommt bei Dekapentaen mit 5.202 eV der nächste doppelt angeregte Zustand hinzu, der diesmal eine B_u^- -Konfiguration aufweist ($2^1B_u^-$ -Zustand) und dessen Energie bei Hexadekaoktaen schon zu 3.994 eV abgesunken ist. Da die Energieabstände der bereits vorhandenen angeregten Zustände zudem nicht konstant bleiben, folgt im Abschnitt 5.5 eine Untersuchung der Anregungen hinsichtlich längerer Polyene mittels Extrapolation.

Beim Vergleich der Oszillatorstärken in Tabelle 5.2 zwischen ADC(2)-x und EOM-CCSD fällt die sehr gute Übereinstimmung für den $1^1B_u^+$ -Zustand auf. Nur bei Dekapentaen ($n = 5$) ist der Wert im ADC(2)-x etwas zu niedrig. Betrachtet man zusätzlich die Werte für den $1^1B_u^-$ -Zustand, fällt auf, dass hier ein viel zu hoher Wert auftaucht. Das lässt sich durch die Nähe der Anregungsenergien erklären ($\omega_{1^1B_u^-} - \omega_{1^1B_u^+} = 0.043$ eV). Es tritt der Effekt der gestohlenen Oszillatorstärke auf, d.h. addiert man die Oszillatorstärken der beiden Zustände ($1.703 + 0.497 = 2.200$), erhält man in der Summe einen realistischen Wert, wobei dem $1^1B_u^-$ -Zustand normalerweise nur ein kleiner Bruchteil zuzufle (vgl. auch mit den Oszillatorstärken der EOM-CCSD-Rechnungen).

5.3.2 Polyenradikalkationen

Als Vergleich zu den Polyenen kann man sich die Molekülorbitale in Abbildung 5.4 des Polyens $C_{14}H_{16}$ und des dazu gehörenden Kations $C_{14}H_{16}^{\bullet+}$ anschauen. Da das Kation eine ungerade Anzahl an Elektronen aufweist, gibt es zwei Sätze von Orbitalen, die α - und die β -Orbitale (Abb. 5.4 *b* und *c*). Eine Ähnlichkeit ist nicht zu übersehen, denn die Anzahl der lokalisierten Orbitalwolken ist in allen drei Bildern (*a*, *b* und *c*) gleich, konstant um eins abnehmend von 9 für das LUMO+1-Orbital bis zu 5 im HOMO-2 bzw. HOMO-1-Orbital.

Eine Verschiebung der Orbitalenergien von ca. 5 eV ins Negative hat stattgefunden. Außerdem entspricht z.B. die Größenverteilung der LUMO-Wolke aus *b* eher der SOMO-Wolke aus *c*, weil diese beiden Orbitale ja auch den jeweils niedrigsten unbesetzten Orbitalen entsprechen.

Aus dem Vergleich der Orbitale und der Bindungslängen in Abbildung 5.3 kann man verschiedene Vermutungen zum Doppeltanregungscharakter der angeregten Zustände der Polyenradikalkationen anstellen. Aufgrund des verloren gegangenen eindeutigen Wechsels zwischen Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen lässt der Einfluss an niedrig liegenden Doppeltanregungen nach. Liegt wegen der zentralen Positionierung des radikalischen Charakters also ein Schwerpunkt auf Einfachanregungen? Der Vergleich der Molekülorbitale zeigt soviel Übereinstimmung zwischen den Polyenen und den entsprechenden Kationen, dass bei den Radikalkationen ein ähnliches Verhalten bzgl. angeregter Zustände wie bei den Polyenen zu erwarten ist?

Um diese Fragen zu klären, sind in Tabelle 5.4 die niedrigsten fünf angeregten Zustände der Polyenradikalkationen erfasst, gerechnet mit UADC(2) und EOM-CCSD und im Vergleich mit anderen Methoden (die semi-empirische Methode „Pariser-Parr-Pople“ (PPP) [145], CASSCF [146], „multi-reference Møller-Plesset“ (MRMP) [146] und CASPT2 [147]) und Experimenten [148–151].

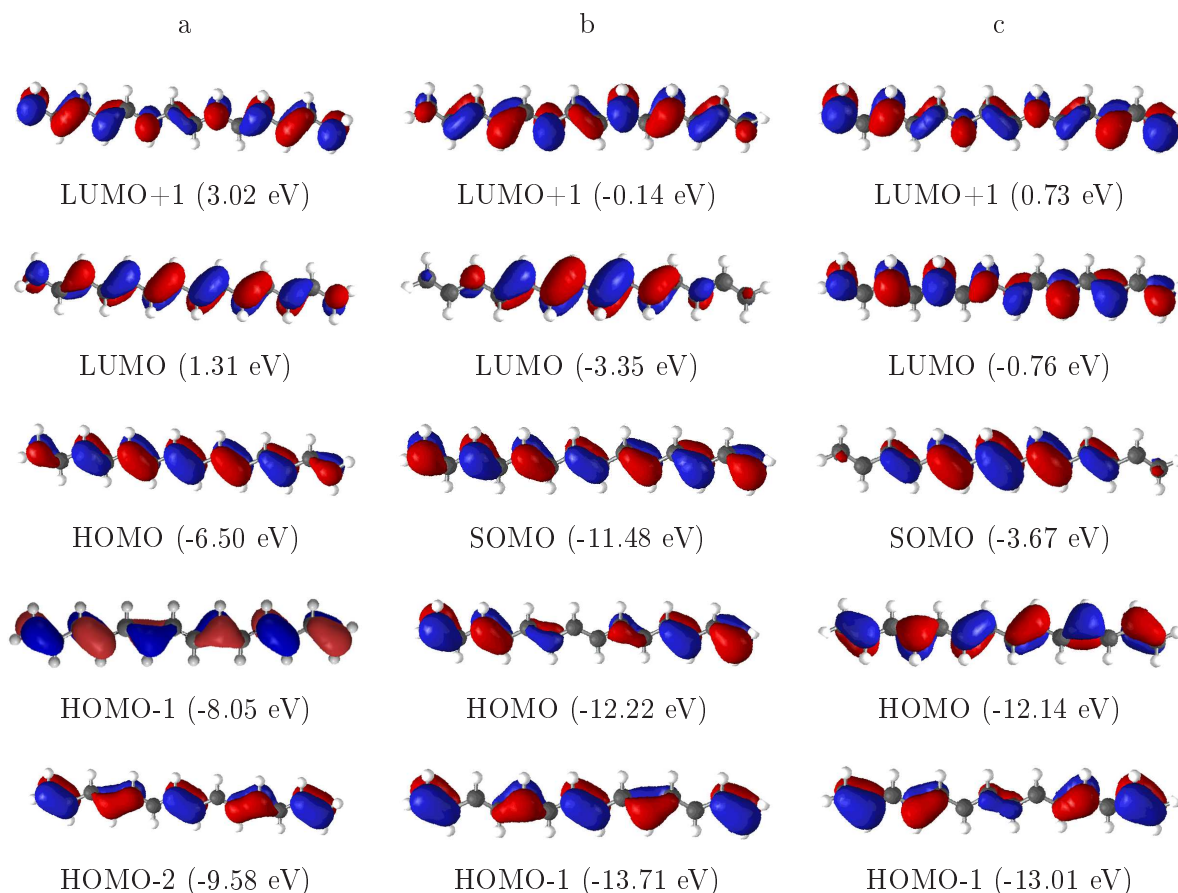


Abb. 5.4: Vergleich der Molekülorbitale und ihrer Energien vom Polyen $C_{14}H_{16}$ (a) und den α -Orbitalen (b) und β -Orbitalen (c) des Polyen-Radikalkations $C_{14}H_{16}^{\bullet+}$

Der erste angeregte Zustand $1^2A_u/1^2B_g$ steht für die Anregung $H_\beta \rightarrow S_\beta$ und $S_\alpha \rightarrow L_\alpha$, der zweite angeregte Zustand $2^2A_u/2^2B_g$ besteht aus der umgekehrten Linearkombination der genannten Hauptanregungen des ersten angeregten Zustands. Die Energiedifferenzen der UADC(2)-Schemata deuten auf überwiegend Einfachanregungen hin, die bei der Charakterisierung dieser angeregten Zustände wichtig sind. Denn der erste und dritte, sowie der fünfte angeregte Zustand ($1^2A_u/1^2B_g$, $2^2B_g/2^2A_u$ und $3^2A_u/3^2B_g$) zeigen eine mittlere Energiedifferenz von ca. 1 eV zwischen UADC(2)-s und -x, die für Doppeltanregungen zu gering ist. Der Abstand beim zweiten angeregten, optisch stark erlaubten Zustand ist mit ca. 0.7 eV am geringsten und somit der wahrscheinlich am wenigsten an zweifach angeregte Übergänge gekoppelte Zustand. Nur beim vierten Zustand ($3^2B_g/3^2A_u$) ist die UADC(2)-s/-x-Energiedifferenz so groß wie bei den klassischen doppelt angeregten Zuständen der Polyene (um 2 eV), die Hauptanregungen sind $H-1_\beta \rightarrow S_\beta$, gefolgt von $H_\beta, S_\alpha \rightarrow S_\beta, L_\alpha$ und $H_\alpha \rightarrow L_\alpha$. Die beiden Einfachanregungen definieren in umgekehrter Reihenfolge den dritten angeregten Zustand. Der fünfte und letzte angeregte Zustand unserer UADC(2)-Rechnungen kombiniert sich aus $H-2_\beta \rightarrow S_\beta$ und $H-1_\alpha \rightarrow L_\alpha$.

Tab. 5.4: Vertikale Anregungsenergien der Polyenradikalkationen $C_{2n}H_{2n+2}^{\bullet+}$ mit $n = 2, 3, \dots, 7$ in eV. Die jeweils erste Symmetrie im angeregten Zustand steht für eine gerade Anzahl konjugierter Doppelbindungen ($n = 2, 4, 6$), die zweite entsprechend für eine ungerade Anzahl (Oszillatorstärken in Klammern).

n	UADC(2)-s	UADC(2)-x	PPP ^a	CASSCF ^b	MRMP ^b	CASPT2 ^c	EOM-CCSD	Expt.
Anregung in $1^2A_u/1^2B_g$								
2	3.229 (0.035)	1.907 (0.015)	-	2.57	2.43	2.47	2.867 (0.025)	2.32 ^d , 2.30 ^e
3	2.807 (0.039)	1.603 (0.017)	1.81	2.11	1.98	1.98	2.540 (0.033)	1.92 ^d , 1.96 ^f
4	2.509 (0.031)	1.367 (0.014)	1.49	1.83	1.69	1.66	2.291 (0.041)	1.67 ^d , 1.65 ^g
5	2.289 (0.017)	1.193 (0.010)	1.26	1.61	1.43		2.116 (0.044)	
6	2.121 (0.016)	1.061 (0.006)					1.986 (0.051)	
7	1.984 (0.094)	0.959 (0.005)					1.891 (0.053)	
Anregung in $2^2A_u/2^2B_g$								
2	4.701 (0.635)	3.942 (0.537)	-	5.07	4.16	4.23	4.749 (0.545)	4.20 ^d , 4.00 ^e
3	3.726 (0.991)	3.002 (0.806)	3.05	4.06	3.32	3.37	3.851 (0.943)	3.27 ^d , 3.40 ^f
4	3.128 (1.301)	2.413 (1.003)	2.55	3.43	2.88	2.86	3.277 (1.342)	2.77 ^d , 3.00 ^g
5	2.704 (1.565)	2.000 (1.151)	2.19	2.89	2.46		2.861 (1.721)	
6	2.395 (1.750)	1.696 (1.228)					2.549 (2.066)	
7	2.168 (1.769)	1.464 (1.563)					2.304 (2.388)	
Anregung in $2^2B_g/2^2A_u$								
2 ^h	-	-	-	-	-	-	-	-
3	4.245 (0)	2.969 (0)	3.15	3.57	3.36		3.943 (0)	
4	3.754 (0)	2.518 (0)	2.71	3.22	3.01	2.88	3.542 (0)	2.97 ^d
5	3.365 (0)	2.173 (0)	2.33	2.87	2.61		3.208 (0)	
6	3.057 (0)	1.902 (0)					2.947 (0)	
7	2.799 (0)	1.685 (0)					2.739 (0)	
Anregung in $3^2B_g/3^2A_u$								
2	5.895 (0)	3.711 (0)					5.488 (0)	
3	5.295 (0)	3.435 (0)					5.196 (0)	
4	4.665 (0)	3.128 (0)					4.781 (0)	
5	4.151 (0)	2.871 (0)					4.435 (0)	
6	3.724 (0)	2.636 (0)					4.133 (0)	
7	3.366 (0)	2.408 (0)					3.864 (0)	
Anregung in $3^2A_u/3^2B_g$								
2 ^h	-	-					-	
3	5.075 (6e-7)	4.136 (3e-8)					6.026 (0.001)	
4	4.894 (2e-4)	3.659 (7e-4)					4.606 (0.003)	3.90 ^g
5	4.441 (3e-4)	3.242 (1e-4)					4.240 (0.002)	
6	4.073 (0.002)	2.885 (0.002)					3.898 (0.002)	
7	3.767 (0.005)	2.580 (0.023)					3.605 (0.002)	

^a Ref. [145] ^d Ref. [148]: Elektronenabsorptionsspek-

^b Ref. [146] tren in Gasphase

^c Ref. [147] ^e Ref. [149]: Photodissoziationsspektrum

^f Ref. [150]: Photodissoziationsspektrum

^g Ref. [151]: Interpretation des Photoionisationspektrums in Ref. [152]

^h Konfiguration bei Butadien nicht vorhanden

UADC(2)-s zeigt durchgehend mindestens um 0.5 eV höhere Anregungsenergien als alle anderen Methoden und Experimente. EOM-CCSD liegt konsistent 0.5 eV über den Experimenten, während CASSCF wie UADC(2)-s mit Abständen zwischen 0.2 und 0.8 eV darüber liegt. UADC(2)-x liegt konsistent ca. 0.3 eV unter den Ergebnissen der Experimente, unterschätzt die Anregungsenergien aber methodenbedingt systematisch um ca. 0.3 eV für schwach doppelt angeregte Zustände. Die Ergebnisse der semiempirischen PPP-Methode liegen nur um ca. 0.2 eV unterhalb der experimentellen Energien. Die Anregungsenergien der Methoden MRMP und CASPT2 entsprechen genau denen der spektroskopischen Experimente.

5.3.3 Polyenyle

Abschließend sind die Ergebnisse der UADC(2)- und EOM-CCSD-Rechnungen in Tabelle 5.5 zu den Polyenylradikalen zu erörtern. Da hier keine experimentellen Daten vorliegen und auch nur für den ersten angeregten Zustand in Tabelle 5.6 gerechnete Vergleichsdaten aus [153, 154] vorhanden sind, können nur die Ergebnisse der Anregungsenergien von UADC(2) und EOM-CCSD analysiert werden. Außerdem bereitet das größte „open-shell“ Molekül der gesamten Studie, $C_{15}H_{17}^{\bullet}$, beim 6-31G*-Basissatz schon leichte Probleme bzgl. Speicherkapazität und Konvergenzgeschwindigkeit, so dass oft nur Daten mit dem kleineren Basissatz 6-31G erreicht werden konnten. Diese Ergebnisse deuten auf den gleichen Trend wie schon vorher gesehen, die absoluten Energien sind aber beispielsweise für eine Extrapolation nicht brauchbar.

Die Ergebnisse in Tabelle 5.5 zusammenfassend, gilt für die Reihenfolge der Anregungsenergien der drei verwendeten Methoden fast ausschließlich $E_{\text{UADC}(2)\text{-s}} > E_{\text{EOM-CCSD}} > E_{\text{UADC}(2)\text{-x}}$ bezüglich der ersten fünf angeregten Zustände. Die Energiedifferenz der ersten drei angeregten Zustände $1^2B_1/1^2A_2$, $2^2A_2/2^2B_1$ und $2^2B_1/2^2A_2$ in UADC(2)-s und UADC(2)-x bleibt konstant bei ca. 1.7 eV, d.h. der Einfluss von Doppeltanregungen ist etwa gleich groß. Die Hauptanregungen der ersten drei angeregten Zustände im Vergleich zu den Polyenradikalkationen stimmen nur teilweise überein.

Die erste Anregung wird wie bei den Kationen bestimmt durch die Linearkombination $H_{\beta} \rightarrow S_{\beta}$ und $S_{\alpha} \rightarrow L_{\alpha}$, die zweite ($2^2A_2/2^2B_1$) jedoch ist mit dem kombinierten Übergang $H \rightarrow L$ (α und β) und $H-1_{\beta} \rightarrow S_{\beta}$ eher mit dem $2^2B_g/2^2A_u$ -Zustand (dritte Anregung der Kationen) gleichzusetzen. Unerwarteter Weise folgt nicht der angeregte Zustand mit der umgekehrten Linearkombination der ersten Anregung, sondern erst noch der Übergang aus $H-2_{\beta} \rightarrow S_{\beta}$, $H-1 \rightarrow L$ und $H \rightarrow L+1$ (für α und β).

Der vierte angeregte Zustand $3^2B_1/3^2A_2$ ist schließlich der an dritter Stelle erwartete, optisch stark erlaubte Übergang, was man auch anhand der kleinen Differenz der UADC(2)-Schemata mit nur ungefähr 0.75 eV erkennen kann. Die fünfte Anregung wird dominiert von Doppeltanregungen, denn der Unterschied in den Anregungsenergien der UADC(2)-Schemata steigt auf ca. 2.45 eV. Tatsächlich sind die an der Hauptanregung beteiligten Orbitale $H_{\beta}, S_{\alpha} \rightarrow S_{\beta}, L_{\alpha}$, gefolgt von $H-1_{\beta} \rightarrow S_{\beta}$.

Tab. 5.5: Vertikale Anregungsenergien der Polyenylnradikale $C_{2n+1}H_{2n+3}^\bullet$ mit $n = 2, 3, \dots, 7$ in eV. Die jeweils erste Symmetrie im angeregten Zustand steht für eine gerade Anzahl konjugierter Doppelbindungen ($n = 2, 4, 6$), die zweite entsprechend für eine ungerade Anzahl (Oszillatorstärken in Klammern).

n	UADC(2)-s	UADC(2)-x	EOM-CCSD
Anregung in $1^2B_1/1^2A_2$			
2	4.041 (0.010)	2.356 (0.002)	3.282 (0.003)
3	3.691 (0.008)	2.044 (0.003)	2.946 (0.003)
4	3.481 (0.011)	1.865 (0.001)	2.733 (0.002)
5	3.349 (0.010)	1.746 (9e-4)	2.587 (0.002)
6	3.249 (0.010)	1.655 (8e-4)	2.485 (0.002)
7	3.194 (0.011)	1.602 (5e-4) ^b	2.409 (0.002)
Anregung in $2^2A_2/2^2B_1$			
2	5.367 (3e-5)	3.679 (2e-8)	4.701 (3e-7)
3	4.753 (6e-5)	3.167 (9e-4)	4.201 (4e-7)
4	4.328 (2e-5)	2.763 (6e-7)	3.759 (2e-7)
5	4.031 (2e-5)	2.462 (1e-6)	3.428 (2e-7)
6	3.803 (1e-5)	2.233 (1e-6)	3.181 (1e-7)
7	3.652 (3e-5)	2.076 (- ^c)	2.991 (1e-7)
Anregung in $2^2B_1/2^2A_2$			
2		- ^a	-
3	5.809 (9e-5)	4.123 (0.002)	5.172 (0.006)
4	5.271 (9e-5)	3.722 (3e-4)	4.763 (0.039)
5	4.843 (0.006)	3.299 (3e-4)	4.331 (0.002)
6	4.501 (0.001)	2.951 (8e-4)	3.975 (0.001)
7	4.440 (0.006) ^b	2.783 (6e-4) ^b	3.686 (0.002)
Anregung in $3^2B_1/3^2A_2$			
2	5.889 (0.981)	5.133 (0.828)	6.007 (0.895)
3	5.169 (1.408)	4.413 (1.162)	5.276 (1.359)
4	4.708 (1.711)	3.956 (1.422)	4.781 (1.868)
5	4.396 (1.998)	3.644 (1.646)	4.428 (2.287)
6	4.168 (2.312)	3.416 (1.863)	4.166 (2.728)
7	4.012 (2.195)	3.258 (2.812) ^b	3.964 (3.167)
Anregung in $3^2A_2/3^2B_1$			
2	7.104 (3e-5)	4.640 (3e-6)	6.321 (3e-7)
3	6.528 (1e-5)	4.322 (5e-4)	5.911 (3e-7)
4	6.162 (2e-4)	4.117 (9e-10)	5.446 (2e-7)
5	5.809 (0.002)	3.949 (2e-9)	5.109 (3e-7)
6	5.472 (0.008)	3.862 (5e-8)	4.727 (2e-8)
7	5.070 (0.004) ^b	3.956 ^b (- ^c)	4.382 (2e-9)

^a Konfiguration bei Butadien nicht vorhanden

^b Wert der kleineren Basis 6-31G

^c Rechnung abgebrochen

Die EOM-CCSD-Ergebnisse liegen im Vergleich zu den UADC(2)-x-Daten 0.7-1.7 eV darüber und bis auf den $3^2B_1/3^2A_2$ konstant 0.7 eV unter den UADC(2)-s-Energien.

Allein der vierte angeregte Zustand $3^2B_1/3^2A_2$ zeigt eine Veränderung, denn UADC(2)-s und EOM-CCSD liegen energetisch gleichauf. Diese Abweichung weist auf einen Einfluss von Doppeltanregungen im EOM-CCSD-Verfahren hin, der in erster störungstheoretischer Ordnung auch vorhanden sein sollte. Das heißt, bei wenig oder keinem Doppeltanregungscharakter bleiben die EOM-CCSD-Anregungsenergien konstant, bei steigendem Doppeltanregungscharakter werden sie bis zu 1 eV abgesenkt, jedoch nicht so stark wie bei UADC(2)-x. Geht man beim ersten, schwach doppelt angeregten Zustand von einer energetischen Unterschätzung der Anregungsenergien mit UADC(2)-x von ca. 0.3 eV aus, stimmen die Daten mit den Ergebnissen aus den CASPT3- und MRCI-Rechnungen in Tabelle 5.6 sehr gut überein. Dabei ist ebenfalls zu bemerken, dass die VBCISD-Ergebnisse sehr wenig von den UADC(2)-x-Daten abweichen.

Tab. 5.6: Vertikale Anregungsenergien des $1^2B_1/1^2A_2$ -Zustands der Polyenylnradikale in eV berechnet mit CASPT3, MRCI und VBCISD

n	CASPT3 ^b	MRCI ^b	VBCISD ^b
2	2.66	2.66	2.47
3	2.19	2.19	2.03
4	1.87	1.86	1.73
5 ^a	1.63	1.61	1.59
6 ^a			1.44

^a Ergebnisse mit „Valence Bond“-Basissatz

^b Ref. [153, 154]

5.4 Doppeltanregungscharakter

Den Doppeltanregungscharakter kann man bei ADC- bzw. UADC-Rechnungen nicht nur wie oben bereits geschehen über die sich ändernden Differenzen der Anregungsenergien der beiden Schemata „strict“ und „extended“ abschätzen, sondern auch direkt die Einträge des ADC-Eigenvektors, die sogenannten Amplituden, auswerten. Diese zu bevorzugende Methode führt zu exakten Aussagen über den Doppeltanregungscharakter. Im p/h -Block stehen alle Werte ungleich null für den entsprechenden Einfluss der damit zusammenhängenden Einfachanregung. Summiert man die Quadrate dieser Einträge und multipliziert mit 100, erhält man direkt den prozentualen Anteil an einfachen Anregungen. Die Differenz zu 100% gibt dann direkt den Anteil an doppelten Anregungen wieder, da keine weiteren, höheren Anregungen mehr berücksichtigt werden.

Vergleicht man nun bei den drei untersuchten Molekülgruppen den Einfluss von Doppeltanregungen, der aus den Eigenvektoren resultiert, mit der oben schon vorgenommenen Schätzung aus den Anregungsenergieunterschieden für die niedrigsten angeregten Zustände, bekommt man eine sehr gute Übereinstimmung. Bei den Polyenen ist der Einfluss von Doppeltanregungen insgesamt sehr hoch, denn schon der erste angeregte Zustand ($2^1A_g^-$) ist mit über 70% deutlich doppelt angeregt, der zweite ($1^1B_u^-$) und fünfte ($4^1A_g^-$) liegen ab sieben konjugierten Doppelbindungen ($C_{14}H_{16}$) bei 70% Doppeltanregungscharakter, Tendenz weiter steigend. Der $1^1B_u^+$ -Zustand wird mit weniger als 15% kaum von Doppeltanregungen beeinflusst, ebenso mit ca. 17% der $5^1A_g^-$ -Zustand. Der rein durch Doppeltanregungen charakterisierte $3^1A_g^-$ -Zustand besteht von Anfang an aus 80% doppelten

Anregungen, Tendenz langsam abnehmend. Der nur kurz im Text erwähnte $2^1B_u^-$ -Zustand hat bei $C_{16}H_{18}$ schon 68% an Doppeltanregungen zu verzeichnen.

Bei den Radikalkationen der Polyene haben alle Zustände, bis auf den $2^2A_u/2^2B_g$ 22% bis 24% Doppeltanregungscharakter, der $3^2B_g/3^2A_u$ -Zustand sogar mehr als 35%, Tendenz fallend. Am schwächsten beeinflusst durch Doppeltanregungen ist wie bei den Polyenen der symmetrisch stark erlaubte, hier zweite angeregte Zustand $2^2A_u/2^2B_g$ mit ca. 15%.

Bei den Polyenylradikalen ist eine ähnliche Beobachtung wie bei den Polyenradikalkationen zu machen: Der stark erlaubte, hier vierte angeregte Zustand $3^2B_1/3^2A_2$ besteht zu 88% aus Einfachanregungen, gefolgt von den ersten drei angeregten Zuständen mit weniger als 75%. Erst der fünfte angeregte Zustand hat signifikanten Doppeltanregungscharakter mit über 50%.

Das bestätigt die Vermutungen, die man allein aus den Differenzen der Anregungsenergien der beiden ADC(2)- bzw. UADC(2)-Schemata herleiten konnte. Weiterhin ist zu erkennen, dass Doppeltanregungen für die untersuchten Moleküle eine wichtige Rolle spielen, allein die angeregten Zustände der Polyene werden ohne Doppeltanregungen komplett falsch beschrieben.

5.5 Extrapolation

Um eine Aussage über angeregte Zustände z.B. längerer Polyene (mehr als zehn konjugierte Doppelbindungen) treffen zu können, ohne explizit deren angeregte Zustände berechnen zu müssen, verwendet man ein Extrapolationsmodell, das den weiteren Verlauf der Anregungsenergien darstellen soll. Bei der Auswahl des Modells sollte nicht zu unbedacht vorgegangen werden, da sonst die resultierenden Ergebnisse nicht interpretierbar sind oder zu falschen Schlüssen führen können.

Für Polyene und deren Radikalderivate erfolgt die Extrapolation der Anregungsenergien $E_i(x)$ mit Hilfe des hierfür erprobten Kastenpotentials („particle in a box“-Modell)

$$E_i(x) = \frac{a}{L_i(x)^2 - b} + c, \quad i = 1, 2, 3, \quad (5.1)$$

wobei $L_i(x) = m_i x + b_{i,0}$ eine lineare Funktion zur Beschreibung der Länge der Polyene ist, abhängig von x , der Anzahl Kohlenstoffatome. Die Steigung m_i und die Abzisse $b_{i,0}$ erhält man mittels linearer Regression aus den Abständen des ersten und letzten Kohlenstoffatoms. Dann ergeben sich für die Polyene ($L_1(x)$), die Polyenradikalkationen ($L_2(x)$) und die Polyenylradikale ($L_3(x)$) die drei Geradengleichungen

$$L_1(x) = 2.458 x - 1.213, \quad (5.2)$$

$$L_2(x) = 2.410 x - 1.152 \quad (5.3)$$

$$\text{und } L_3(x) = 2.448 x - 0.017. \quad (5.4)$$

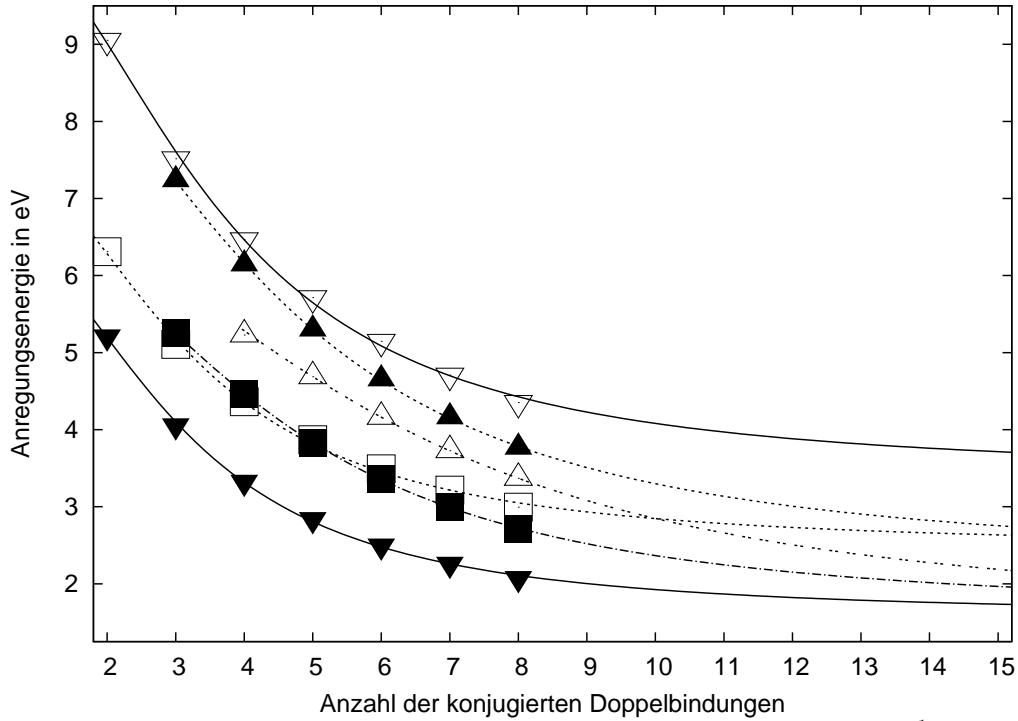


Abb. 5.5: Fit der sechs energetisch niedrigsten angeregten Zustände der Polyene: $2^1A_g^-$ (\blacktriangledown), $1^1B_u^+$ (\square), $1^1B_u^-$ (\blacksquare), $3^1A_g^-$ (\triangle), $4^1A_g^-$ (\blacktriangle) und $5^1A_g^-$ (∇)

Die drei Parameter a , b und c aus Gleichung (5.1) werden anschließend mit der „least-squares“-Methode gefittet. Dabei gibt der Wert des Parameters c Aufschluss über die Anregungsenergie des betrachteten angeregten Zustands für unendlich lange Moleküle.

Bei den ADC(2)-x-Ergebnissen der *all-trans*-Polyene sind sechs angeregte Zustände extrapoliert worden und in Abbildung 5.5 für bis zu 15 konjugierte Doppelbindungen ($C_{30}H_{32}$) dargestellt. Dabei sind im weiteren Verlauf der Anregungsenergien der angeregten Zustände Vertauschungen von Zuständen bzgl. der Reihenfolge zu erkennen. Bis

Tab. 5.7: Gefittete Parameter a , b und c für angeregte Zustände der Polyene, Polyenradikalkationen und Polyenylradikale.

Zustand	a	b	c
Polyene			
$2^1A_g^-$	202 ± 12	-42.2 ± 3.0	1.584 ± 0.049
$1^1B_u^-$	484 ± 12	-95.3 ± 2.5	1.612 ± 0.026
$3^1A_g^-$	658 ± 29	-95.0 ± 4.5	2.273 ± 0.064
$1^1B_u^+$	228 ± 23	-46.0 ± 5.1	2.463 ± 0.085
Polyenradikalkationen			
$1^2A_u/1^2B_g$	97 ± 7	-64.0 ± 4.3	0.656 ± 0.023
$2^2A_u/2^2B_g$	268 ± 18	-93.0 ± 4.9	0.903 ± 0.077
$2^2B_g/2^2A_u$	173 ± 21	-43.6 ± 7.3	0.903 ± 0.052
Polyenylradikale			
$1^2B_1/1^2A_2$	57 ± 4	-37.9 ± 3.7	1.435 ± 0.016
$2^2A_2/2^2B_1$	220 ± 5	-76.5 ± 1.9	1.481 ± 0.015
$2^2B_1/2^2A_2$	580 ± 0	-150.7 ± 0.0	1.365 ± 0.000

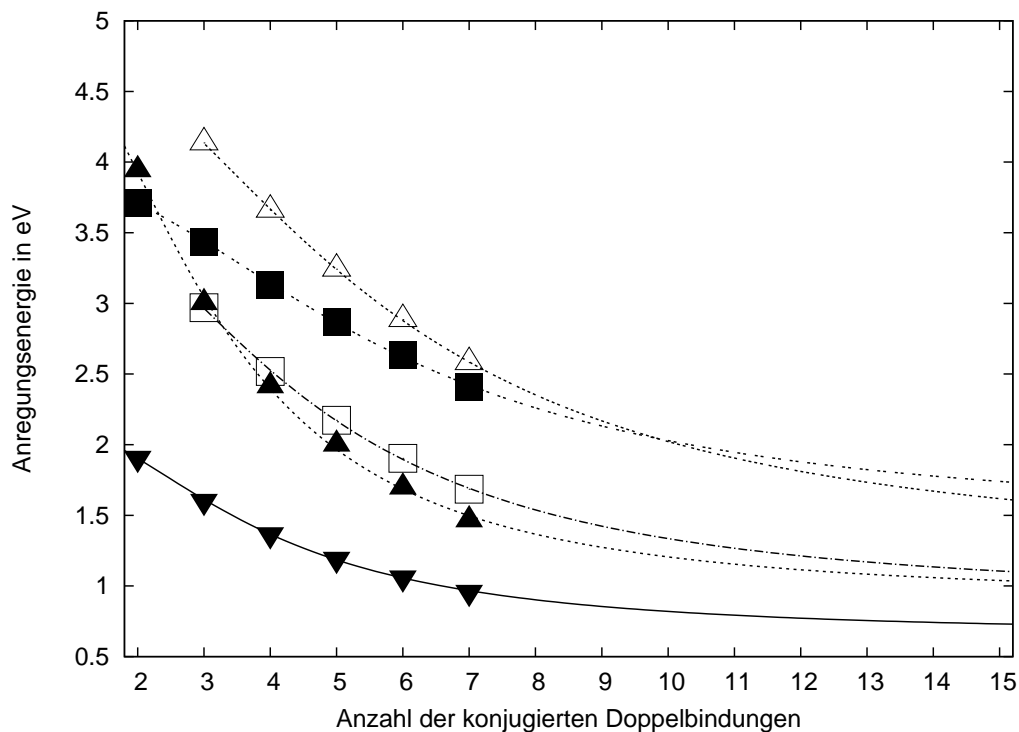


Abb. 5.6: Fit der fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände der Polyenradikalkationen: $1^2A_u/1^2B_g$ (▼), $2^2A_u/2^2B_g$ (▲), $2^2B_g/2^2A_u$ (□), $3^2B_g/3^2A_u$ (■) und $3^2A_u/3^2B_g$ (△)

$C_{20}H_{22}$ liegt noch der $1^1B_u^+$ -Zustand niedriger als der $3^1A_g^-$ -Zustand, bei $C_{38}H_{40}$ (nicht mehr in der Grafik zu sehen) unterbietet auch der $4^1A_g^-$ -Zustand den $1^1B_u^+$ -Zustand. Korrigiert man den Parameter c in Tabelle 5.7 aufgrund einer Unterschätzung der Anregungsenergien von 0.5 eV bei stark doppelt angeregten Zuständen der Polyene ($2^1A_g^-$, $1^1B_u^-$ und $3^1A_g^-$) und lässt den $1^1B_u^+$ -Zustand unverändert, erhält man die Reihenfolge $2^1A_g^- < 1^1B_u^- < 1^1B_u^+ < 3^1A_g^-$. Der stark erlaubte $1^1B_u^+$ -Zustand behauptet also seine dritte Position, wenn auch nur knapp über den beiden tiefer liegenden angeregten Zuständen (Differenz: 0.189 eV bzw. 0.161 eV). Der Extrapolationsfehler für die Polyene ist maximal für die Parameter a und b bei $1^1B_u^+$ mit $\pm 10\%$ und $\pm 11\%$ und für c bei $5^1A_g^-$ mit $\pm 3.8\%$.

Betrachtet man den Fit für die Polyenradikalkationen in Abbildung 5.6, ist hier keine Veränderung der Reihenfolge der Zustände zu erkennen, obwohl sich der $2^2A_u/2^2B_g$ - und der $2^2B_g/2^2A_u$ -Zustand sehr nahe kommen. Bei der Betrachtung der Parameter c sind ihre Werte zwar gleich, aber der $2^2B_g/2^2A_u$ -Zustand hat schwachen Doppeltanregungscharakter, was zu einer Energiekorrektur um ungefähr 0.3 eV nach oben führt. Dann ist der Abstand wieder groß genug zum einfach angeregten, optisch stark erlaubten $2^2A_u/2^2B_g$ -Zustand. Somit sind die ersten beiden angeregten Zustände spektroskopisch messbar, wobei der zweite die wesentlich größere Oszillatorstärke hat. Der Extrapolationsfehler ist in diesem Fall für a maximal bei $\pm 13\%$ im $3^2A_u/3^2B_g$ -Zustand und für b und c bei $\pm 11\%$ bzw.

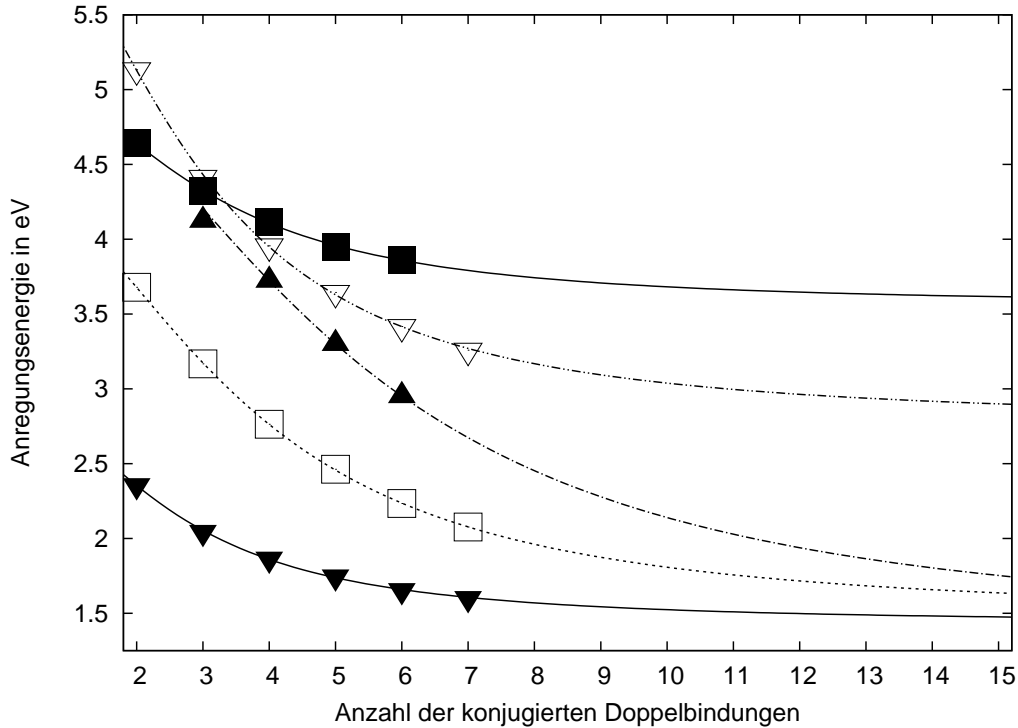


Abb. 5.7: Fit der fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände der Polyenylradikale: $1^2B_1/1^2A_2$ (▼), $2^2A_2/2^2B_1$ (□), $2^2B_1/2^2A_2$ (▲), $3^2B_1/3^2A_2$ (▽) und $3^2A_2/3^2B_1$ (■)

8.5% im $2^2B_g/2^2A_u$ -Zustand.

Bei der Extrapolation der Polyenylradikale in Abbildung 5.7 liegt der Fokus auf den drei untersten angeregten Zuständen $1^2B_1/1^2A_2$, $2^2A_2/2^2B_1$ und $2^2B_1/2^2A_2$. Ihre Energiekurven laufen kontinuierlich aufeinander zu. Der $2^2B_1/2^2A_2$ -Zustand ist mit dem $2^2A_2/2^2B_1$ -Zustand bei $C_{45}H_{47}^\bullet$ energetisch gleichauf und mit dem $1^2B_1/1^2A_2$ -Zustand bei $C_{71}H_{73}^\bullet$ (beide nicht mehr in der Grafik zu sehen). Eine Verschiebung der Anregungsenergiekurven im Diagramm aufgrund verschiedenen Doppeltanregungscharakters findet hier nicht statt, da alle drei niedrigsten angeregten Zustände gleiche Anteile an Doppeltanregungen haben. Der Extrapolationsfehler beläuft sich für die Parameter a , b und c maximal auf $\pm 11\%$, $\pm 12.5\%$ (beide bei $3^2B_1/3^2A_2$) bzw. $\pm 1.25\%$ (bei $3^2A_2/3^2B_1$).

Als Extrapolationsmodell wird in der Literatur noch ein anderer Ansatz aus [155]

$$E(x) = c + (E(x_0) - c)e^{-a(x_0-1)}, \quad (5.5)$$

verwendet, bei dem x_0 und $E(x_0)$ ein Wertepaar aus gerechneten oder gemessenen Daten darstellen und a und c die Extrapolationsparameter sind. c steht wie oben für die Anregungsenergie unendlich langer Moleküle. Das oben genannte Wertepaar ist zu verstehen als Kombination aus der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen (x_0) des erwähnten Korrespondenzmoleküls und der Anregungsenergie des betrachteten angeregten Zustands dieses Moleküls. Also nimmt man als Korrespondenz ein Molekül, das schon so lang ist, dass es

für alle betrachteten angeregten Zustände eine Anregungsenergie liefert (bei unseren Ergebnissen böte sich Oktatetraen an, also wäre $x_0 = 4$) und für den $2^1A_g^-$ -Zustand ist dann $E(x_0) = 3.324$ eV (vgl. Tabelle 5.2). Die Anwendung dieses Modells auf *all-trans*-Polyene in [134] mit $x_0 = 3$ zeigt vergleichbare Ergebnisse für die Zustände $2^1A_g^-$, $1^1B_u^+$ und $1^1B_u^-$ mit unserem Extrapolationsmodell, wobei die Werte für c ca. 0.5 eV niedriger sind und der $1^1B_u^-$ -Zustand als erster angeregter Zustand resultiert. Das Wertepaar x_0 und $E(x_0)$ kann die Extrapolation stark beeinflussen, was zu der Frage führt, wie das Ergebnis in [134] mit $x_0 > 3$ aussähe. Zu dieser Frage wird in [134] jedoch keine Stellung genommen.

Kapitel 6

Dipol- und Übergangsdipolmomente angeregter Zustände

In diesem Kapitel werden erste Ergebnisse der Implementierung der ISR als ISR/ADC aus Kapitel 3 in QCHEM [110] präsentiert. Konsistent zu zweiter Ordnung Störungstheorie in ADC(2) ist hierfür die Dichtekorrektur zweiter Ordnung aus Gleichung (B.36) realisiert worden.

Im ersten Abschnitt werden Dipolmomente angeregter Zustände von kleinen Molekülen mit ISR/ADC berechnet und zur Verifizierung der Implementierung der Methode in QCHEM mit anderen theoretischen als auch experimentellen Daten verglichen. Im zweiten Teil wird die Verwendung der Übergangsdipolmomente zwischen den angeregten Zuständen für die Berechnung von Zwei-Photonen-Anregungsspektren motiviert.

6.1 Dipolmomente von angeregten Zuständen

Wir haben die Dipolmomente angeregter Zustände von den Molekülen Wasser, Anilin (AN), *para*-Nitroanilin (PNA) und *para*-Aminobenzoesäure (PABA) (vgl. Abb. 6.1) mit ISR/ADC(2) berechnet und mit anderen Daten aus Theorie [33, 156–158] und Experiment [159–165] verglichen. Dazu haben wir experimentelle und auch optimierte Strukturen, je nach Vergleichsquelle, im ISR/ADC-Programm verwendet. Für Wasser ist die Struktur durch die experimentellen Daten $R_{OH} = 0.957\text{Å}$ und $\angle_{HOH} = 104.5^\circ$ festgelegt worden, die Strukturen der drei in Abbildung 6.1 gezeigten Moleküle wurden mit MP2 und dem Basissatz 6-31G* mittels Geometrie-Optimierung berechnet.

6.1.1 Basissatzstudie an Wasser

Zuerst wurde für Wasser eine Basissatzstudie durchgeführt, um den Effekt von diffusen Funktionen (+) und Polarisation (*) im Basissatz zu ergründen. Dabei wurde mit dem Basissatz 6-31G begonnen und sukzessiv um Polarisation und diffuse Funktionen erweitert

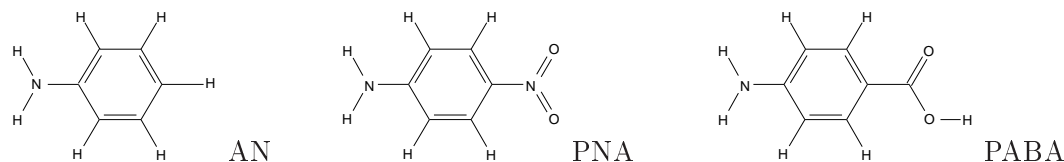


Abb. 6.1: Strukturen der Moleküle Anilin (AN) und *para*-Nitroanilin (PNA) und *para*-Aminobenzoessäure (PABA)

(Tabellen **A** und **B** in Tabelle 6.1). Wie man deutlich erkennt, gibt es starke Veränderungen der Dipolmomente und Anregungsenergien der angeregten Zustände beim Hinzufügen von Polarisation bzw. diffusen Funktionen zum Basissatz 6-31G. Die erste Polarisation (von 6-31G bzw. 6-31++G zu 6-31G* bzw. 6-31++G*) bewirkt ein Ansteigen der Dipolmomente, die zweite Polarisation (von 6-31G* bzw. 6-31++G* zu 6-31G** bzw. 6-31++G**) nimmt fast keinen Einfluss mehr. Das Hinzufügen erster diffuser Funktionen (von 6-31G bzw. 6-31G** zu 6-31+G bzw. 6-31+G**) bewirkt eine inkonsistente Verschiebung nach unten und oben (Einträge mit Fußnote deuten auf eine Verschiebung ins Negative hin, also eine Richtungsänderung des Dipols.), die durch das zweite „+“ kompensiert wird. Resultierend sind die Änderungen der Dipole in diesem Teil der Untersuchung nach Erweiterung auf die Basis 6-31++G* nicht mehr signifikant.

In Teil **C** von Tabelle 6.1 wurde mit dem korrelationskonsistent polarisierten Basissatz cc-pVTZ begonnen und um spezielle Rydberg-Funktionen erweitert („ryd“). Die erste Erweiterung um Rydberg-Funktionen bewirkt für fast alle Werte eine starke Verbesserung verglichen mit den Werten der größten Basis d-aug-cc-pVTZ. Ursprünglich werden Rydberg-Funktionen nur benutzt, um die Wechselwirkungen eines Elektrons auf einem Orbital mit sehr großem Radius mit dem Molekül zu berücksichtigen. Für Wasser wäre dies nicht notwendig, der Effekt dieser Funktionen auf angeregte Zustände und Dipolmomente ist aber positiv im Sinne der Ergebnisentwicklung, da der Basissatz natürlich größer und somit genauer ist. Die Erhöhung der Anzahl der diffusen Funktionen („(d-)aug“ für „(doubly-)augmented“) zeigt den gleichen Effekt wie schon bei 6-31G bei Addition von diffusen Funktionen. Die Kombination aus Rydberg- und diffusen Funktionen („ryd-aug“) ist nahezu wirkungslos. Da sich mehrere Dipolmomente angeregter Zustände zum größten betrachteten Basissatz d-aug-cc-pVTZ noch signifikant ändern, wird dieser Basissatz zur weiteren Berechnung von Dipolmomenten gewählt.

6.1.2 Dipolmomente mit ISR/ADC(2)

Wasser

In der Tabelle 6.2 sind ISR-Rechnungen für Dipolmomente angeregter Zustände von Wasser im Vergleich mit anderen Rechnungen und Messdaten dargestellt. Dabei wurde für Wasser in Tabelle 6.2 der Basissatz d-aug-cc-pVTZ verwendet. Für das Grundzustands-Dipolmoment, experimentell bei 1.85 Debye [164, 166, 167], ist bei den ADC(2)-Rechnungen der Wert des MP2-Dipolmoments mit GAUSSIAN 03 [168] berechnet worden, da QCHEM

Tab. 6.1: Basissatzstudie an Wasser mit ISR/ADC(2)-s für Dipolmomente (in Debye) der drei symmetrisch verschiedenen, niedrigsten angeregten Singlet- und Triplet-Zustände (vertikale Anregungsenergien in eV in Klammern).

A Basis	6-31G	6-31+G	6-31G*	6-31+G*
$1^1A_1(S_0)$	-2.63	-2.74	-2.22	-2.33
$1^1B_1(S_1)$	0.30 (8.33)	0.56 (7.75)	0.57 (8.63)	0.70 (8.04)
$1^1A_2(S_2)$	0.10 (10.64)	1.60 ^a (10.35)	0.40 (10.83)	1.40 ^a (10.47)
$2^1A_1(S_3)$	0.76 (10.79)	0.64 (10.01)	0.97 (11.36)	0.73 (10.54)
$1^3B_1(T_1)$	0.41 (7.57)	0.52 (7.14)	0.69 (7.90)	0.67 (7.44)
$1^3A_2(T_2)$	0.23 (10.14)	1.17 ^a (9.96)	0.54 (10.37)	0.99 ^a (10.12)
$1^3A_1(T_3)$	0.80 (9.77)	0.90 (9.39)	0.99 (10.30)	1.03 (9.90)

B Basis	6-31++G	6-31G**	6-31++G*	6-31+G**	6-31++G**
$1^1A_1(S_0)$	-2.73	-2.18	-2.32	-2.29	-2.29
$1^1B_1(S_1)$	0.78 (6.64)	0.58 (8.61)	0.93 (6.88)	0.70 (8.04)	0.94 (6.89)
$1^1A_2(S_2)$	0.13 (8.38)	0.41 (10.79)	0.41 (8.56)	1.36 ^a (10.49)	0.41 (8.58)
$2^1A_1(S_3)$	0.96 (8.80)	0.98 (11.29)	1.08 (9.33)	0.74 (10.50)	1.09 (9.30)
$1^3B_1(T_1)$	0.82 (6.29)	0.70 (7.87)	0.98 (6.54)	0.68 (7.44)	0.99 (6.55)
$1^3A_2(T_2)$	0.29 (8.24)	0.57 (10.33)	0.58 (8.43)	0.93 ^a (10.14)	0.59 (8.45)
$1^3A_1(T_3)$	1.21 (8.43)	1.03 (10.26)	1.33 (8.94)	1.04 (9.87)	1.36 (8.92)

C Basis	X	ryd- X	aug- X	ryd-aug- X	d-aug- X
$1^1A_1(S_0)$	-2.02	-2.01	-1.98	-1.98	-1.98
$1^1B_1(S_1)$	0.58 (7.95)	1.53 (7.22)	1.20 (7.21)	1.48 (7.21)	1.49 (7.20)
$1^1A_2(S_2)$	0.63 (9.96)	0.99 (8.86)	0.59 (8.86)	1.02 (8.86)	1.13 (8.84)
$2^1A_1(S_3)$	0.90 (10.40)	0.98 (9.34)	1.20 (9.53)	0.97 (9.35)	0.11 (9.36)
$1^3B_1(T_1)$	0.74 (7.41)	1.53 (6.89)	1.34 (6.88)	1.51 (6.89)	1.53 (6.88)
$1^3A_2(T_2)$	0.82 (9.67)	1.26 (8.75)	0.88 (8.75)	1.28 (8.75)	1.44 (8.72)
$1^3A_1(T_3)$	1.09 (9.73)	1.74 (9.19)	1.72 (9.16)	1.84 (9.17)	1.82 (9.15)

^a z-Richtung des Dipolmoments negativ wie im Grundzustand^b **X** ist die cc-pVTZ-Basis

diese Funktion nicht beinhaltet.

Experimentelle Werte für Dipolmomente angeregter Zustände von Wasser sind in der Literatur nicht zu finden, deshalb können hier nur Ergebnisse von theoretischen Methoden verglichen werden [156–158]. Beim Vergleich der ISR/ADC(2)-s- und ISR/ADC(2)-x-Ergebnisse selbst sind nur kleine Änderungen (weniger als 0.35 Debye) in den Dipolmomenten der angeregten Zustände zu finden. Ausnahme ist der S_3 -Zustand, bei dem eine Änderung von über 0.7 Debye auftritt. Das hängt direkt mit der Veränderung der Einträge im $2p/2h$ -Block des ADC(2)-x-Eigenvektors in erster Ordnung zusammen, die in ADC(2)-s nur in nullter Ordnung vorhanden sind. Vergleicht man die anderen Werte mit ISR/ADC(2), kann man eine grobe Übereinstimmung der Methoden untereinander festhalten. Als Resultat ist zu bemerken, dass die ersten drei Singlet- als auch Triplet-Anregungen einen ähnlichen Dipolmoment aufweisen (1.1 – 1.9 Debye) bis auf die schon

Tab. 6.2: Dipolmomente von Wasser in Debye mit Vergleichswerten aus der Literatur (vertikale Anregungsenergien in eV in Klammern).

H₂O	ISR/ADC(2)-s	ISR/ADC(2)-x	CASPT2 ^a	CCSD ^b	MRCCSD ^c	Expt.
S_0	-1.85	-1.85	-1.85	-1.86	-1.82	-1.85 ^d
S_1	1.49 (7.20)	1.16 (6.90)	1.79 (7.29)	1.84 (7.67)	1.68 (7.52)	- (7.5 ^e)
S_2	1.13 (8.84)	1.02 (8.66)	1.68 (8.97)	1.70 (9.42)	1.13 (9.43)	- (9.1 ^f)
S_3	0.12 (9.36)	0.85 (9.17)		1.32 (9.93)	1.32 (9.99)	- (9.7 ^e)
S_4	-3.95 (9.40)	-3.60 (9.29)		-4.30 (10.07)		
T_1	1.53 (6.88)	1.35 (6.56)	1.43 (6.81)		1.42 (7.21)	- (7.2 ^f)
T_2	1.44 (8.72)	1.39 (8.53)	1.60 (8.59)		1.09 (9.32)	- (8.9 ^f)
T_3	1.83 (9.15)	1.77 (8.85)			1.89 (9.57)	- (9.3 ^f)

^a Ref. [156]: d-aug-cc-pVQZ-Basissatz^d Ref. [164]: Stark-Effektmessungen^b Ref. [157]: d-aug-cc-pVQZ-Basissatz^e Ref. [165]: Absorptionsspektrum in Vakuum^c Ref. [158]: polarisierter Sadlej-Basissatz (5s3p2d für O und 3s2p für H)^f Ref. [163]: Elektronenstoßanregungen

erwähnte Ausnahme des S_3 bei ISR/ADC(2).

Auffällig sind die unterschiedlichen Abweichungen der Anregungsenergien beim Vergleich der angewandten Methoden mit den experimentellen Daten, denn die MRCCSD-Energien sind exakt für S_1 und T_1 , für CCSD und die weiteren angeregten Zustände von MRCCSD liegen die Ergebnisse 0.2–0.3 eV über den experimentellen Anregungsenergien aus [163, 165], die CASPT2- und ADC(2)-Ergebnisse liegen 0.2–0.4 eV unter den Messwerten. Die höheren Werte, die wir auch schon in unseren EOM-CCSD-Rechnungen für angeregte Zustände in den Kapiteln 4 und 5 gesehen haben, resultieren wahrscheinlich aus der Grundzustandskorrektur, die beim CCSD-Schema schon in dritter Ordnung Störungstheorie (vgl. Tabelle 2.1) eingebracht wird. Abschließend kann man festhalten, dass die ISR/ADC(2)-s-Ergebnisse am besten mit denen der MRCCSD-Rechnungen übereinstimmen, der Rechenaufwand von ISR/ADC(2)-s als „single reference“ Methode aber geringer ist.

Die Moleküle PNA, AN und PABA

Die Ergebnisse für ISR/ADC(2) in Tabelle 6.3 werden mit Messdaten aus verschiedenen Experimenten [159–162] und anderen Rechnungen [33, 159] verglichen. Hier wurde in ISR/ADC(2) für PNA ein 6-31G*-Basissatz verwendet, für AN und PABA ein 6-31G**-Basissatz. Die doppelten Angaben im Grundzustands-Dipolmoment beziehen sich zum einen auf die z -Komponente des Dipolvektors (erster Wert) und zum anderen auf dessen Gesamtlänge in allen drei Raumrichtungen (zweiter Wert).

Vergleicht man bei PNA die ISR/ADC(2)-Ergebnisse mit den DEM/ADC(2)-s-Daten und den Experimenten, stellt man fest, dass für den S_1 und den S_2 die ADC(2)-x-Ergebnisse sehr gut zu den DEM/ADC(2)-s-Ergebnissen passen und die Messdaten für S_3 und T_3 ebenfalls besser mit den ADC(2)-x-Werten übereinstimmen als jeweils die Werte von ISR/ADC(2)-s und DEM/ADC(2)-s. DEM steht hier für „Dyson expansion method“ [33],

Tab. 6.3: Dipolmomente von PNA, AN und PABA in Debye mit Vergleichswerten aus der Literatur

	ISR2-s ^a	ISR2-x ^a	andere	Expt.
PNA		DEM2-s ^b		
S_0	6.57/6.57		-/7.6	6.2 ^c
S_1	0.70	4.57	4.9	
S_2	0.30	5.11	5.1	
S_3	14.44	12.91	17.0	12.46-13.35 ^d
S_4	11.12	12.57	9.0	
T_1	5.18	6.77	4.9	
T_2	5.33	8.40	4.5	
T_3	10.22	10.57	11.7	10.9-14.7 ^c
T_4	5.41	8.75	5.2	
AN		Cis ^e		
S_0	0.97/1.59		0.97/1.59	1.13 ^f
S_1	2.27	1.20	2.87	2.80 ^f
S_2	4.28	4.15	-	
PABA		Cis ^e		
S_0	-2.75/3.24		-/3.71	3.32 ^e
S_1^g	2.68	10.13	4.48	4.45 ^e
S_2^g	6.81	8.24	-	

^a Abkürzung zu ISR/ADC(2)-s/-x

^b Ref. [33]: DEM/ADC(2)-s-Rechnungen mit 6-31G*-Basissatz

^c Ref. [162]: Photoanregung in Benzol und Dioxan

^d Ref. [160]: Thermochromischer Effekt in Elektronenabsorptionsspektren

^e Ref. [159]: Cis-Rechnungen mit 6-31G**-Basis und Stark-Effektmessungen

^f Ref. [161]: Stark-Effektmessungen

^g Bei ADC(2)-s und -x sind die angeregten Zustände in der Reihenfolge vertauscht: der S_1 wird zum S_3 und der S_2 zum S_1 .

einer Näherung mittels eines Iterationsverfahren für die Dichtekorrektur zweiter Ordnung, die von unserer Korrektur nach Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung abweicht, aber genauer und auch wesentlich aufwändiger ist. Beim direkten Vergleich der beiden ADC(2)-s-Datenreihen (DEM/ADC(2)-s und ISR/ADC(2)-s) fallen die Zustände S_1 und S_2 als einzige aus der Reihe, die anderen Werte liegen dicht beieinander.

Für AN und PABA ist bei den berechneten Dipolmomenten mit Cis [159], unserer Methode ISR/ADC(2)-s und den Messdaten aus [159, 161] eine große Übereinstimmung vorhanden, sowohl im Grundzustand als auch für den S_1 . Die ISR/ADC(2)-x-Ergebnisse tendieren meist zu wesentlich höheren Werten. Ob die Unterschiede zwischen den ISR/ADC(2)-s- und den Cis-Werten für die Dipolmomente angeregter Zustände mit der zweiten Ordnung Störungstheorie zusammenhängen, lässt sich durch ISR/ADC(1)-Rechnungen leicht überprüfen, da diese störungstheoretisch äquivalent mit Cis-Ergebnissen sind. Dabei ergeben sich die Werte von 2.24 Debye für den S_1 von AN und bei PABA 5.47 und 4.84 Debye für den S_1 und den S_2 bei derselben Basis und Geometrie wie in [159]. Das ist eine Abweichung von 2 – 2.8 Debye zu ISR/ADC(2)-s, das heißt die zweite Ordnung Störungstheorie nimmt

noch Einfluss auf die Amplitude der Dipolmomente angeregter Zustände.

Diese ersten Berechnungen mit ISR/ADC für Dipolmomente zeigen insgesamt sehr gut nutzbare Ergebnisse, die mit wenig Rechenaufwand erzielt werden können. Die Wahl des Basissatzes ist nicht unerheblich, vor allem im Hinblick auf diffuse Funktionen, wie im ersten Abschnitt dieses Kapitels zu erkennen ist.

6.2 Übergangsdipolmomente zwischen angeregten Zuständen

Die Übergangsdipolmomente zwischen angeregten Zuständen können verwendet werden, um festzustellen, ob ein Übergang zwischen angeregten Zuständen optisch erlaubt ist, also überhaupt stattfinden kann. Mit diesen Informationen können resonante Zwei-Photonen-Anregungsspektren („resonant two-photon absorption“ (r-TPA)) berechnet werden, denn aus der Kopplung zweier Übergangsdipolmomente ergibt sich die Anregbarkeit durch zwei Photonen in einen höheren angeregten Zustand, der durch ein Photon nicht erreicht werden kann („one photon forbidden“). Dazu benutzt man üblicherweise den Summe-über-die-Zustände-Ansatz („sum over states“ (SOS)) mit der Matrix [169–171]

$$S_{\alpha\beta}^f = 2 \sum_J \left[\frac{\langle \Phi_0 | \hat{\mu}_\alpha | \tilde{\Psi}_J \rangle \langle \tilde{\Psi}_J | \hat{\mu}_\beta | \tilde{\Psi}_f \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{\mu}_\beta | \tilde{\Psi}_J \rangle \langle \tilde{\Psi}_J | \hat{\mu}_\alpha | \tilde{\Psi}_f \rangle}{2\omega_J - \omega_f} \right], \quad (6.1)$$

wobei α und β für die drei Raumrichtungen des Dipoloperators $\hat{\mu}$ stehen und die Summe über alle „intermediate states“ $|\tilde{\Psi}_J\rangle$ gebildet wird, den HF-Grundzustand $|\Phi_0\rangle$ und den Endzustand $|\tilde{\Psi}_f\rangle$ eingeschlossen.

Für die ISR von ADC gibt es noch einen direkteren Ansatz

$$S_{\alpha\beta}^f = \left[F_\alpha^\dagger (\mathbf{M} - 0.5\omega_f)^{-1} \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{y}_f - \frac{\hat{\mu}_\alpha T_{0f,\beta}}{0.5\omega_f} \right] + (\alpha \leftrightarrow \beta), \quad (6.2)$$

mit \mathbf{M} , \mathbf{y}_f und ω_f als bekannte Größen der ADC-Eigenwertgleichung (2.16). F_α ist der Vektor der „intermediate state“-Übergangsdipolmomente $T_{I0,\alpha} = \langle \tilde{\Psi}_I | \hat{\mu}_\alpha | \Psi_0 \rangle$ und $\tilde{\mathbf{B}}$ steht für die ISR des Operators $\hat{\mu}_\beta$. Wegen zusätzlicher Iterationsschritte zur Lösung der neuen Eigenwertgleichung wurde dieser Ansatz von uns bisher nicht realisiert.

Deshalb formen wir mit Hilfe der Gleichungen (2.18) und (3.6) den SOS-Term aus (6.1) zu

$$S_{\alpha\beta}^f = 2 \sum_J \left[\frac{T_{0J,\alpha} \tilde{T}_{fJ,\beta} + T_{0J,\beta} \tilde{T}_{fJ,\alpha}}{2\omega_J - \omega_f} \right] \quad (6.3)$$

um. Ist $\alpha = \beta$, vereinfacht sich der Term erneut zu

$$S_{\alpha\alpha}^f = 4 \sum_J \left[\frac{T_{0J,\alpha} \tilde{T}_{fJ,\alpha}}{2\omega_J - \omega_f} \right]. \quad (6.4)$$

Außerdem gilt

$$S_{\alpha\beta}^f = S_{\beta\alpha}^f \quad (6.5)$$

Die im Raum gemittelte r-TPA [172] ist dann gegeben durch

$$\delta_{\text{r-TPA}}^f = \sum_{\alpha,\beta} [p S_{\alpha\alpha}^f S_{\beta\beta}^{f*} + q S_{\alpha\beta}^f S_{\alpha\beta}^{f*} + r S_{\alpha\beta}^f S_{\beta\alpha}^{f*}]. \quad (6.6)$$

In linear polarisiertem Licht sind die Vorfaktoren p, q und r gleich 2. Dann lässt sich mit den Gleichungen (6.4) und (6.5) $\delta_{\text{r-TPA}}^f$ in zwei vereinfachten Termen

$$\delta_{\text{r-TPA}}^f = 6 \sum_{\alpha} [S_{\alpha\alpha}^f S_{\alpha\alpha}^{f*}] \quad \text{für } \alpha = \beta \quad (6.7)$$

$$\text{und } \delta_{\text{r-TPA}}^f = 2 \sum_{\alpha,\beta} [S_{\alpha\alpha}^f S_{\beta\beta}^{f*} + 2S_{\alpha\beta}^f S_{\alpha\beta}^{f*}] \quad \text{für } \alpha \neq \beta \quad (6.8)$$

zusammenfassen. Erste Ergebnisse zu diesem Ansatz sind in [173] zu finden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Überblick der Ergebnisse

Die Entwicklung neuer und Verbesserung bestehender Methoden zur theoretischen Beschreibung molekularer Systeme ist eine der wichtigsten Aufgaben der theoretischen Chemie, vor allem zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände zur Simulation von Spektren. Das Ziel dieser Arbeit ist in diesem Zusammenhang die Weiterentwicklung des algebraisch-diagrammatischen Konstruktionsverfahrens, einer Methode zur Berechnung elektronisch angeregter Zustände, und die Bereitstellung effizienter Computerprogramme zum theoretischen Studium optischer Eigenschaften von „open-shell“ Molekülen. Im Vordergrund stehen hierbei die physikalisch richtige Beschreibung von ladungstrennten Zuständen und solchen mit hohem Doppeltanregungscharakter. Verbesserte theoretische Methoden sind notwendig, da die zu berechnenden Systeme häufig für eine Beschreibung mit vorhandenen hochgenauen *ab initio* Methoden zu groß sind. Einfachere, durchführbare Methoden wie z.B. semi-empirische oder DFT-basierte Methoden, die es erlauben, sehr große Molekülsysteme mit mehr als 100 Atomen zu beschreiben, weisen häufig große, nicht vorhersagbare Fehler auf. Experimente im Forschungsgebiet angeregter Zustände von Molekülen finden spektroskopisch statt und erfordern auf der anderen Seite eine Unterstützung durch zuverlässige theoretische Voraussagen. Die Weiterentwicklung der Theorie ist also auch im allgemeinen Interesse der Chemie, Biologie und der anderen Naturwissenschaften.

Teil I dieser Arbeit umfasst die Theorie, während in Teil II deren Anwendung auf ausgewählte Systeme zu finden ist. Nach einer allgemeinen Einführung in die Problematik und grundlegenden Methoden der Quantenchemie in Kapitel 1, wurde im ersten Teil von Kapitel 2 die Methode zur Berechnung angeregter Zustände und ihrer Eigenschaften vorgestellt, auf der diese Arbeit basiert, nämlich das algebraisch-diagrammatische Konstruktionsverfahren ADC. Dies ist abgeleitet vom Polarisationspropagator aus der Greens-Funktionentheorie. Die Herleitung in Abschnitt 2.1 wurde komplettiert durch einen Vergleich mit anderen Methoden für die Berechnung angeregter Zustände. Dabei sind Eigenschaften von ADC zu betonen, die es von den anderen Methoden unterscheidet. Zum einen werden in ADC alle angeregten Zustände energetisch zuverlässig beschrieben, das heißt

Rydberg-, Ladungstransfer- und doppelt angeregte Zustände findet man im Anregungsspektrum an der richtigen Position. Andererseits ist die Methode eine der schnellsten zur Beschreibung doppelt angeregter Zustände (z.B. bei Polyenen) und eignet sich, deren Relevanz im Spektrum zu ermitteln. Denn die beiden Schemata ADC(2)-s und ADC(2)-x unterscheiden sich in der störungstheoretischen Behandlung doppelt angeregter Zustände um eine Ordnung, ADC(2)-s beschreibt sie in nullter Ordnung, ADC(2)-x in erster. Im nächsten Abschnitt 2.2 folgten die ausführlichen Gleichungen des ADC-Verfahrens für unseren Computercode. Kapitel 2 wurde abgeschlossen durch die Gleichungen der Erweiterung von ADC zur Behandlung von „open-shell“ Molekülen auf UADC in Abschnitt 2.3. Damit lassen sich nun angeregte Zustände aller Moleküle berechnen, für die rechnerische Kosten von $\mathcal{O}(N^6)$ nicht zu teuer sind, wobei N die Anzahl der Basisfunktionen ist.

Kapitel 3 umfasste die Beschreibung der „intermediate state representation“ (ISR), die zur Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände dient und die theoretische Herleitung des UADC-Verfahrens erlaubt. Diese Herleitung wurde in Abschnitt 3.3 kurz dargestellt, nachdem das grundsätzliche Konzept einer ISR in Abschnitt 3.1 vorgestellt wurde und die erforderlichen Formeln zur Bildung der ISR-Matrix in Abschnitt 3.2 dargestellt wurden. Mit der ISR-Methode lassen sich Eigenschaften angeregter Zustände schnell (rechnerischer Aufwand von $\mathcal{O}(N^5)$) ermitteln, da der Hauptschritt im ADC-Verfahren bereits vollzogen wurde. Auch hier wurde eine Erweiterung für „open-shell“ Moleküle allein durch Unterscheidung des Spins in den Definitionsgleichungen vorgenommen. Die resultierenden Gleichungen für die sogenannte UISR-Matrix wurden dann in Abschnitt 3.4 aufgeführt.

Am Anfang von Teil II in Kapitel 4 steht die Untersuchung der Genauigkeit und Zuverlässigkeit des neu entwickelten UADC-Verfahrens. Dabei wurden elf verschiedene, mittelgroße, aromatische Moleküle ausgewählt, zu denen in der Literatur auch experimentelle Daten zu Vergleichszwecken zu finden waren. Das Ergebnis ist sehr überzeugend, so dass diese Erweiterung zu UADC, die rechnerisch nur minimal aufwändiger ist als ADC (zusätzlicher Faktor < 10), eine wesentliche Weiterentwicklung in diesem theoretischen Zweig darstellt.

Kapitel 5 zeigt eine erste Anwendung von UADC auf größere Moleküle und stellt die Eigenschaft der Bestimmung von doppelt angeregten Zuständen von ADC und UADC noch einmal heraus. Der Vergleich der Polyene mit ihren „open-shell“ Partnern, den Polyenradikalkationen und den neutralen Polyenylnradikalen, zeigte, dass der Einfluss der Doppeltanregungen in den Radikalen kleiner ist, für eine exakte Beschreibung der angeregten Zustände ist er jedoch nicht zu vernachlässigen. In Abschnitt 5.5 dieses Kapitels wurden dann mit dem „Teilchen-im-Kasten“-Modell die angeregten Zustände von langkettigen Polyenen, Polyenradikalkationen und Polyenylnradikalen extrapoliert, die den konjugierten π -Systemen von Karotinoiden als Modellsysteme dienen. Die Beschreibung der Polyene bestätigte die experimentellen Vorhersagen zu Karotinoiden.

Eine erste Anwendung der ISR bezüglich der Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände ist mit der Berechnung von Dipolmomenten angeregter Zustände in Kapitel 6 durchgeführt worden. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit anderen Methoden und Messergebnissen. Eine weitere Anwendung der ISR ist die Berechnung von resonanten Zwei-Photonen-Absorptionsspektren, mit deren Hilfe spektroskopisch „dunkle“

Zustände detektiert werden können. Die zur Berechnung notwendigen Übergangsdipolmomente zwischen angeregten Zuständen aus der ISR wurden dazu in einer sogenannten „sum-over-states“ Näherung verwendet. Eine mögliche andere Berechnung über einen geschlossenen Ausdruck mit Hilfe der ADC-Näherung ist noch nicht implementiert.

7.2 Zukünftige Projekte

Die Implementierung der ADC-Gleichungen für „open-shell“ Moleküle (UADC(2)-x) in das quantenchemische Programmpaket Q-CHEM wurde im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt. Sowohl der Vergleich mit den Experimenten bei unseren Testrechnungen in Kapitel 4 hat sehr gute Resultate geliefert, als auch die Rechnungen in Kapitel 5 zu den Polyen-Radikalkationen und den Polyenylradikalen, deren Ergebnisse dann mit anderen Rechenmethoden für angeregte Zustände verglichen werden konnten. Dabei sind zum einen zuverlässig Anregungsenergien mit einer Abweichung von maximal 0.5 eV berechnet worden, der gleichen maximalen Abweichung, die schon das „closed-shell“ Pendant ADC(2)-x aufweist. Zum anderen wurden auch die Übergangsdipolmomente vom Grundzustand zu den angeregten Zuständen sehr genau bestimmt. Bezüglich Doppeltanregungen sind ADC und UADC die wahrscheinlich schnellsten theoretischen Methoden, die sich auch durch Vergleich der beiden Schemata „strict“ und „extended“ zur Auffindung von doppelt angeregten Zuständen eignen.

Die in Kapitel 6 zu einem ersten Test für die Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände herangezogene, neu implementierte ISR zeigt bereits vielversprechende Ergebnisse für Dipol- und Übergangsdipolmomente angeregter Zustände. Sie sollte ebenfalls um ihren „open-shell“ Partner UISR erweitert werden, dessen zu implementierende Gleichungen schon in Kapitel 3 in voller Länge dargestellt sind. Die zweckmäßige Verwendung der Übergangsdipolmomente zwischen den angeregten Zuständen zur Berechnung von Zwei-Photonen-Absorptionsspektren wird eine gefragte Anwendung sein, da in den zugrunde liegenden ADC-Vektoren z.B. doppelt angeregte Zustände korrekt beschrieben wurden.

Das limitierende Problem von ADC bzgl. Rechenzeit und Molekülgröße ist der relativ hohe Aufwand mit Blick auf Rechenzeit und Speicherplatz, der z.B. bei ADC(2)-x bzw. UADC(2)-x mit $\mathcal{O}(N^6)$ anwächst (N ist die Anzahl der Basisfunktionen). Um den Aufwand zu verringern, wurde ein Lokalisierungsmodell bezogen auf die Wechselwirkungen der Molekülorbitale [174] implementiert. Weitere Möglichkeiten, dem entgegen zu wirken, sind die Nutzung der „resolution of the identity“ (RI) Näherung und die Parallelisierung des Programmcodes. Wieviel schneller so eine Parallelisierung sein kann, hängt nicht nur vom System ab, sondern auch davon, ob sich der zeitaufwändigste Schritt, hier die Davidson-Iteration, vernünftig auf mehrere Prozessoren verteilen lässt, ohne dass die Zeit für die Datenübermittlung an die einzelnen Prozessoren den Gewinn wieder relativiert.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass das Potenzial von ADC-basierten Methoden noch lange nicht ausgeschöpft ist. Wir haben einen Anfang gemacht, indem eine effiziente Programmierung der Gleichungen für ADC(2) vorgenommen wurde. Parallel dazu haben wir die Gleichungen für die Erweiterungen UADC(2) und ISR zur Programmie-

rung weiterentwickelt und nebst einer Symmetrie-Verarbeitungsroutine [175] dann ebenfalls in QCHEM realisiert. Die Stärken unserer Methode sind zum einen die richtige Behandlung von Ladungstransfer-, Rydberg- und doppelt angeregten Zuständen und zum anderen der einfache Zugang zu Eigenschaften von angeregten Zuständen, die enorm wichtig für das gesamte Forschungsgebiet der Spektroskopie sind. Auf beiden Ebenen sollte der Fortschritt nicht Halt machen. Das schon in Definitionsgleichungen existierende ADC(3) sollte in Programmcode umgesetzt werden, um noch vorhandene Defizite von ADC(2) bzgl. Anregungsenergie-Korrekturen zu kompensieren. Dabei ist die Erweiterung zu UADC(3) in einem nächsten Schritt möglich.

Ein letzter Aspekt mit Entwicklungspotenzial sei hier genannt, die Diskussion über die in der ISR verwendete Dichtekorrektur in zweiter Ordnung Møller-Plesset Störungstheorie. Eine Implementierung der in dieser Arbeit hergeleiteten dritten Ordnung (vgl. $\rho^{(3)}$ mit den Gleichungen (A.40)-(A.45)) ist aufwändig, jedoch für eine konsistente störungstheoretische Beschreibung mit ADC(3) unausweichlich. Oder gibt es doch eine Alternative, diesen Term zu beschreiben oder zu umgehen? Die in Abschnitt 6.1.2 schon erwähnte Alternative, die „Dyson expansion method“ (DEM), kommt nicht in Betracht. Denn sie ist im Vergleich zu $\rho^{(3)}$ nicht weniger aufwändig, da ein zusätzliches Iterationsverfahren mit den gleichen Kosten wie das jeweilige ADC-Verfahren selbst implementiert werden müsste.

Anhang A

Dichtekorrektur für die ISR

Um möglichst einfach eine Korrektur der Dichte für den r -ten angeregten Zustand zu erhalten, ist die Anwendung der Störungstheorien von Rayleigh und Schrödinger [75, 76] und von Møller und Plesset [77] hervorragend geeignet. Für den Grundzustand wurden diese Theorien schon in Abschnitt 1.1.2 dargestellt. Hier werden die Korrekturen für Energie und Wellenfunktion im Grundzustand bis zu dritter Ordnung Störungstheorie allgemein hergeleitet. Danach widme ich mich der Dichtekorrektur an sich, indem ich die gerade erst erzielten Ergebnisse zur Energie- und Wellenfunktionskorrektur benutze.

A.1 Störungstheorie für den Grundzustand

Für jede Gleichung (1.34)-(1.36) aus Abschnitt 1.1.2 wird die Projektion wie in (1.38) durchgeführt. Dann erhält man nach und nach die entsprechenden Korrekturen für weitere Energien und Wellenfunktionen bis zu dritter Ordnung

$$\begin{aligned} E_{r'}^{(0)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(2)} \rangle + \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(1)} \rangle &= E_r^{(0)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(2)} \rangle + E_r^{(1)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(1)} \rangle + E_r^{(2)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(0)} \rangle \\ \Rightarrow |\Psi_r^{(2)}\rangle &= \sum_{r'', r' \neq r} |\Psi_{r'}^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})} \\ &\quad - \sum_{r' \neq r} |\Psi_{r'}^{(0)}\rangle \frac{\langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2} \end{aligned} \tag{A.1}$$

$$\begin{aligned}
& E_r^{(0)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(3)} \rangle + \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(2)} \rangle \\
&= E_r^{(0)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(3)} \rangle + E_r^{(1)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(2)} \rangle + E_r^{(2)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(1)} \rangle + E_r^{(3)} \langle \Psi_r^{(0)} | \Psi_r^{(0)} \rangle \\
\Rightarrow & E_r^{(3)} = \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(2)} \rangle \\
&= \sum_{r'', r' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})} \\
&\quad - \sum_{r' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2} \tag{A.2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& E_{r'}^{(0)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(3)} \rangle + \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(2)} \rangle \\
&= E_r^{(0)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(3)} \rangle + E_r^{(1)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(2)} \rangle + E_r^{(2)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(1)} \rangle + E_r^{(3)} \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \Psi_r^{(0)} \rangle \\
\Rightarrow & | \Psi_r^{(3)} \rangle = - \sum_{r'', r' \neq r} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \frac{\langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2} \\
&\quad - \sum_{r'', r' \neq r} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \frac{\langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle | \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle |^2}{(E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2} \\
&\quad - \sum_{r'', r' \neq r} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \frac{\langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})^2 (E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})} \\
&\quad + \sum_{r' \neq r} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \frac{\langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle | \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle |^2}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^3} \\
&\quad + \sum_{r''', r'', r' \neq r} | \Psi_{r'''}^{(0)} \rangle \frac{\langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'''}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})} \tag{A.3}
\end{aligned}$$

A.2 Dichtekorrektur

Diese allgemeinen Ausdrücke der Störungstheorie verwendet man für die Berechnung der Dichtekorrektur des n -ten angeregten Zustands durch

$$\rho_{r,pq} = \langle \Psi_r | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r \rangle. \tag{A.4}$$

Dazu setzt man für $\langle \Psi_r |$ bzw. $|\Psi_r\rangle$ alle möglichen Korrekturen der Wellenfunktion ein. Betrachtet werden hier die Ergebnisse bis zur dritten Ordnung.

$$\rho_{r,pq}^{(0)} = \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle \quad (\text{A.5})$$

$$\rho_{r,pq}^{(1)} = \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(1)} \rangle + \langle \Psi_r^{(1)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle \quad (\text{A.6})$$

$$\rho_{r,pq}^{(2)} = \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(2)} \rangle + \langle \Psi_r^{(1)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(1)} \rangle + \langle \Psi_r^{(2)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \rho_{r,pq}^{(3)} &= \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(3)} \rangle + \langle \Psi_r^{(1)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(2)} \rangle \\ &+ \langle \Psi_r^{(2)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(1)} \rangle + \langle \Psi_r^{(3)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Verwendet man die Resultate aus den Gleichungen (1.38), (A.1) und (A.3), erhält man die Ausdrücke

$$\rho_{r,pq}^{(1)} = \sum_{r' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle + \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle}{E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}} \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} \rho_{r,pq}^{(2)} &= \sum_{r', r'' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})} \\ &+ \sum_{r', r'' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})} \\ &+ \sum_{r', r'' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})} \\ &- \sum_{r' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2} \\ &- \sum_{r' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Für $\rho_{r,pq}^{(3)}$ werden aus Gründen der Übersichtlichkeit die vier Terme aus (A.8) einzeln aufgeführt:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(3)} \rangle = & - \sum_{r', r'' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2 (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})} \\
& - \sum_{r', r'' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \left| \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \right|^2}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2 (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})} \\
& - \sum_{r', r'' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})^2} \\
& + \sum_{r', r'', r''' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r'''}^{(0)})} \\
& + \sum_{r' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \left| \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \right|^2}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^3}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_r^{(1)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(2)} \rangle = & \sum_{r', r'', r''' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r'''}^{(0)})} \\
& - \sum_{r', r'' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})^2}
\end{aligned} \tag{A.12}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_r^{(2)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(1)} \rangle = & \sum_{r', r'', r''' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r'''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r'''}^{(0)})} \\
& - \sum_{r', r'' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2 (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})}
\end{aligned} \tag{A.13}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_r^{(3)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle = & - \sum_{r', r'' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2 (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})} \\
& - \sum_{r', r'' \neq r} \frac{|\langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle|^2 \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^2 (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})} \\
& - \sum_{r', r'' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)})^2} \\
& + \sum_{r', r'', r''' \neq r} \frac{\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r''}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r''}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r''}^{(0)}) (E_r^{(0)} - E_{r'''}^{(0)})} \\
& + \sum_{r' \neq r} \frac{|\langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_r^{(0)} \rangle|^2 \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{r'}^{(0)} \rangle \langle \Psi_{r'}^{(0)} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Psi_r^{(0)} \rangle}{(E_r^{(0)} - E_{r'}^{(0)})^3}.
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Als nächstes wird $|\Psi_r^{(0)}\rangle$ mit der Grundzustandsdeterminante $|\Phi_0\rangle$ identifiziert und $|\Psi_s^{(0)}\rangle$, $s = r', r'', r''' \neq r$ mit einfach, doppelt usw. angeregten Determinanten ($|\Phi_i^a\rangle, |\Phi_{ij}^{ab}\rangle, \dots$), wie schon geschehen in Abschnitt 1.1.2. Das setzt man in die Gleichungen für $\rho_{r,pq}^{(m)}$, $m = 1, 2, 3$, ein, um Korrekturen für die Grundzustandsdichte ($n = 0$) zu erhalten. Dabei fallen die gleichen Determinanten weg wie schon in Abschnitt 1.1.2. Damit ergeben sich im Folgenden Dichtekorrekturen für zunächst noch beliebige Indizes p und q .

$$\rho_{pq}^{(1)} = 0, \tag{A.15}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{pq}^{(2)} = & \sum_{\substack{ia, jb, \\ kc}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_i^a \rangle \langle \Phi_i^a | \hat{V} | \Phi_{jk}^{bc} \rangle \langle \Phi_{jk}^{bc} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{jk}^{bc} \rangle \langle \Phi_{jk}^{bc} | \hat{V} | \Phi_i^a \rangle \langle \Phi_i^a | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_0 \rangle}{(\varepsilon_a - \varepsilon_i) (\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \\
& + \sum_{\substack{ia, jb, \\ kc, ld}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_{kl}^{cd} \rangle \langle \Phi_{kl}^{cd} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j) (\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_k - \varepsilon_l)}
\end{aligned} \tag{A.16}$$

und

$$\rho_{pq}^{(3)} = 2 \left[- \sum_{\substack{ia,jb, \\ kc}} \left(\frac{1}{(\varepsilon_a - \varepsilon_i)} + \frac{1}{(\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \right) \frac{\langle \Phi_0 | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_i^a \rangle \langle \Phi_i^a | \hat{V} | \Phi_{jk}^{bc} \rangle \langle \Phi_{jk}^{bc} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{(\varepsilon_a - \varepsilon_i) (\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \right] \quad (\text{A.17})$$

$$+ \sum_{\substack{ia,jb, \\ kc,ld}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_i^a \rangle \langle \Phi_i^a | \hat{V} | \Phi_j^b \rangle \langle \Phi_j^b | \hat{V} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle \langle \Phi_{kl}^{cd} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{(\varepsilon_a - \varepsilon_i) (\varepsilon_b - \varepsilon_j) (\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_k - \varepsilon_l)} \quad (\text{A.18})$$

$$+ \sum_{\substack{ia,jb, \\ kc,ld, \\ me}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_i^a \rangle \langle \Phi_i^a | \hat{V} | \Phi_{jk}^{bc} \rangle \langle \Phi_{jk}^{bc} | \hat{V} | \Phi_{lm}^{de} \rangle \langle \Phi_{lm}^{de} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{(\varepsilon_a - \varepsilon_i) (\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_j - \varepsilon_k) (\varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \quad (\text{A.19})$$

$$+ \sum_{\substack{ia,jb, \\ kc,ld, \\ me,nf}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_i^a \rangle \langle \Phi_i^a | \hat{V} | \Phi_{jkl}^{bcd} \rangle \langle \Phi_{jkl}^{bcd} | \hat{V} | \Phi_{mn}^{ef} \rangle \langle \Phi_{mn}^{ef} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{(\varepsilon_a - \varepsilon_i) (\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k) (\varepsilon_e + \varepsilon_f - \varepsilon_m - \varepsilon_n)} \quad (\text{A.20})$$

$$+ \sum_{\substack{ia,jb, \\ kc,ld, \\ me}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_k^c \rangle \langle \Phi_k^c | \hat{V} | \Phi_{lm}^{de} \rangle \langle \Phi_{lm}^{de} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j) (\varepsilon_c - \varepsilon_k) (\varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \quad (\text{A.21})$$

$$+ \sum_{\substack{ia,jb, \\ kc,ld, \\ me,nf, \\ og}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_{klm}^{cde} \rangle \langle \Phi_{klm}^{cde} | \hat{V} | \Phi_{no}^{fg} \rangle \langle \Phi_{no}^{fg} | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j) (\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m) (\varepsilon_f + \varepsilon_g - \varepsilon_n - \varepsilon_o)} \right]. \quad (\text{A.22})$$

Schließlich werden die Terme noch bezüglich p und q ausgewertet, indem man jedes Integral separat mit Hilfe des sogenannten „normal ordering“ der zweiten Quantisierung auswertet. Da für die ISR nur die Dichtekorrektur des Grundzustands mit $p \in \{\text{besetzte Orbitale}\}$ und $q \in \{\text{virtuelle Orbitale}\}$ erforderlich ist, fallen noch einige Terme weg. Die einzelnen Integrale ergeben

$$\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{pq \in \text{occ.}} \langle pq || pq \rangle, \quad (\text{A.23})$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_i^a \rangle = \delta_{pi} \delta_{qa}, \quad (\text{A.24})$$

$$\langle \Phi_i^a | \hat{V} | \Phi_j^b \rangle = \langle ja || bi \rangle - \frac{1}{2} \sum_{pq} \langle pq || pq \rangle \delta_{ij} \delta_{ab}, \quad (\text{A.25})$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = \langle ij || ab \rangle, \quad (\text{A.26})$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_{jk}^{bc} \rangle &= \delta_{ab} \delta_{ij} \delta_{pk} \delta_{qc} + \delta_{ac} \delta_{ij} \delta_{pk} \delta_{qb} + \delta_{ab} \delta_{ik} \delta_{pj} \delta_{qc} + \delta_{ac} \delta_{ik} \delta_{pj} \delta_{qb} \\ &= 4\delta_{pi} \delta_{qa}, \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

$$\langle \Phi_i^a | \hat{V} | \Phi_{jk}^{bc} \rangle = -\langle bi || jk \rangle \delta_{ac} + \langle ci || jk \rangle \delta_{ab} - \langle bc || ka \rangle \delta_{ij} + \langle bc || ja \rangle \delta_{ik}, \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | \hat{V} | \Phi_{jkl}^{bcd} \rangle &= \delta_{ij} (\delta_{ab} \langle cd || jk \rangle - \delta_{ac} \langle bd || jk \rangle + \delta_{ad} \langle bc || kl \rangle) \\ &\quad + \delta_{ik} (-\delta_{ab} \langle cd || jl \rangle + \delta_{ac} \langle bd || jl \rangle - \delta_{ad} \langle bc || jl \rangle) \\ &\quad + \delta_{il} (\delta_{ab} \langle cd || jk \rangle - \delta_{ac} \langle bd || jk \rangle + \delta_{ad} \langle bc || jk \rangle), \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{V} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle &= (\delta_{ac} \delta_{bd} - \delta_{ad} \delta_{bc}) \cdot \\ &\quad \sum_p (\delta_{il} \langle kp || jp \rangle - \delta_{ik} \langle lp || jp \rangle + \delta_{jk} \langle ip || lp \rangle - \delta_{jl} \langle ip || kp \rangle) \\ &\quad + (\delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk}) \cdot \\ &\quad \sum_p (\delta_{ac} \langle bp || dp \rangle - \delta_{ad} \langle bp || cp \rangle + \delta_{bd} \langle ap || cp \rangle - \delta_{bc} \langle ap || dp \rangle) \\ &\quad - 2 \left[\delta_{ac} (\delta_{ik} \langle bl || dj \rangle - \delta_{il} \langle bk || dj \rangle + \delta_{jl} \langle bk || di \rangle - \delta_{jk} \langle bl || di \rangle) \right. \\ &\quad - \delta_{ad} (\delta_{ik} \langle bl || cj \rangle - \delta_{il} \langle bk || cj \rangle + \delta_{jl} \langle bk || ci \rangle - \delta_{jk} \langle bl || ci \rangle) \\ &\quad - \delta_{bc} (\delta_{ik} \langle al || dj \rangle - \delta_{il} \langle ak || dj \rangle + \delta_{jl} \langle ak || di \rangle - \delta_{jk} \langle al || di \rangle) \\ &\quad + \delta_{bd} (\delta_{ik} \langle al || cj \rangle - \delta_{il} \langle ak || cj \rangle + \delta_{jl} \langle ak || ci \rangle - \delta_{jk} \langle al || ci \rangle) \\ &\quad \left. + (\delta_{ad} \delta_{bc} - \delta_{ac} \delta_{bd}) \langle ij || kl \rangle + (\delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jl}) \langle ab || cd \rangle \right], \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_q | \Phi_{klm}^{cde} \rangle = 36\delta_{pi} \delta_{qa} \quad (\text{A.31})$$

und

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ijk}^{abc} | \hat{V} | \Phi_{lm}^{de} \rangle &= (\delta_{ad} \delta_{be} - \delta_{ae} \delta_{bd}) \cdot \\ &\quad \left\{ \sum_p \left[(\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) \langle cp || kp \rangle \right. \right. \\ &\quad - (\delta_{il} \delta_{km} - \delta_{im} \delta_{kl}) \langle cp || jp \rangle + (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) \langle cp || ip \rangle \left. \right] \\ &\quad + 2 \left[\delta_{il} \langle cm || jk \rangle - \delta_{im} \langle cl || jk \rangle + \delta_{jm} \langle cl || ik \rangle \right. \\ &\quad \left. \left. - \delta_{jl} \langle cm || ik \rangle + \delta_{kl} \langle cm || ij \rangle - \delta_{km} \langle cl || ij \rangle \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

$$- (\delta_{ad}\delta_{ce} - \delta_{ae}\delta_{cd}) (b \leftrightarrow c \text{ in (A.32)}) \quad (\text{A.33})$$

$$+ (\delta_{bd}\delta_{ce} - \delta_{be}\delta_{cd}) (a \leftrightarrow c \text{ in (A.32)}) \quad (\text{A.34})$$

$$+ (\delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl}) 2 \left[\delta_{ad} \langle bc||ek \rangle - \delta_{ae} \langle bc||dk \rangle + \delta_{be} \langle ac||dk \rangle \right. \\ \left. - \delta_{bd} \langle ac||ek \rangle + \delta_{cd} \langle ab||ek \rangle - \delta_{ce} \langle ab||dk \rangle \right] \quad (\text{A.35})$$

$$- (\delta_{il}\delta_{km} - \delta_{im}\delta_{kl}) (j \leftrightarrow k \text{ in (A.35)}) \quad (\text{A.36})$$

$$+ (\delta_{jl}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{kl}) (i \leftrightarrow k \text{ in (A.35)}). \quad (\text{A.37})$$

Die Dichtekorrekturen zweiter und dritter Ordnung sind demnach

$$\rho_{ia}^{(2)} = \frac{2}{\varepsilon_a - \varepsilon_i} \left[\sum_{kc,l} t_{ka,lc} ((kc|li) - (ki|lc)) - \sum_{kc,d} ((ad|kc) - (ac|kd)) t_{ic,kd} \right. \\ \left. - \sum_{\bar{l}c,k} t_{ka,\bar{l}c} (ki|\bar{l}c) + \sum_{\bar{k}d,c} (ac|\bar{k}d) t_{ic,\bar{k}d} \right] \quad (\text{A.38})$$

und

$$\rho_{ia}^{(3)} = \frac{2}{\varepsilon_a - \varepsilon_i} \sum_{r=1}^6 \rho_{ia}^{(3,r)} \quad (\text{A.39})$$

mit den Termen

$$\rho_{ia}^{(3,1)} = \sum_{xy \in \text{occ.}} ((xx|yy) - (xy|yx)) \cdot \\ \left\{ \left(\frac{2}{(\varepsilon_a - \varepsilon_i)} + \frac{1}{(\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \right) 2 \sum_{jb,c} ((ab|jc) - (ac|jb)) t_{bi,cj} \right. \\ \left. - \left(\frac{2}{(\varepsilon_a - \varepsilon_i)} + \frac{1}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \right) 2 \sum_{jb,k} ((ij|bk) - (ik|bj)) t_{aj,bk} \right\}, \quad (\text{A.40})$$

$$\rho_{ia}^{(3,2)} = 4 \sum_{jb} ((ab|ji) - (ai|jb)) \left(\sum_{kc,d} \frac{t_{jc,kd} ((bc|kd) - (bd|kc))}{(\varepsilon_b - \varepsilon_j)} - \sum_{kc,l} \frac{t_{bk,cl} ((jk|cl) - (jl|ck))}{(\varepsilon_b - \varepsilon_j)} \right), \quad (\text{A.41})$$

$$\rho_{ia}^{(3,3)} = 8 \sum_{jb,k} ((ij|bk) - (ik|bj)) \cdot \\ \left\{ 2 \sum_{\substack{l, \\ x \in \text{occ.}}} \frac{T_{aj,bl} ((kl|xx) - (kx|lx))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \right. \\ \left. + \sum_{\substack{c, \\ x \in \text{occ.}}} \frac{T_{bj,ck} ((ac|xx) - (ax|cx)) + T_{aj,ck} ((bc|xx) - (bx|cx))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \right.$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \sum_{cl} \frac{T_{bj,cl}((ac|lk) - (ak|lc)) - T_{aj,cl}((bc|lk) - (bk|lc))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \\
& + \left. \sum_{l,m} \frac{t_{al,bm}((jl|km) - (jm|kl))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} + \sum_{c,d} \frac{t_{ck,dj}((bc|ad) - (bd|ac))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \right\}, \tag{A.42}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{ia}^{(3,4)} & = 8 \sum_{jb,c} ((ab|jc) - (ac|jb)) \cdot \\
& \left\{ 2 \sum_{\substack{d, \\ x \in \text{occ.}}} \frac{T_{bi,dj}((cd|xx) - (cx|dx))}{(\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \right. \\
& + \sum_{\substack{k, \\ x \in \text{occ.}}} \frac{T_{bk,ci}((kj|xx) - (kx|jx)) - T_{bk,cj}((ki|xx) - (kx|ix))}{(\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \\
& + 2 \sum_{kd} \frac{T_{cd,kj}((bi|dk) - (bk|di)) - T_{cd,ki}((bj|dk) - (bk|dj))}{(\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \\
& \left. + \sum_{k,l} \frac{t_{ck,bl}((ik|jl) - (il|jk))}{(\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} + \sum_{d,e} \frac{t_{dj,ei}((bd|ce) - (be|cd))}{(\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} \right\}, \tag{A.43}
\end{aligned}$$

$$\rho_{ia}^{(3,5)} = 16 \left\{ \sum_{jb,kc,d} T_{ai,bj}((cb|dk) - (ck|db)) t_{cj,dk} - \sum_{jb,kc,l} T_{ai,bj}((jk|cl) - (jl|ck)) t_{bk,cl} \right\} \tag{A.44}$$

und

$$\begin{aligned}
\rho_{ia}^{(3,6)} & = 288 \sum_{jb,kc} ((bj|ck) - (bk|cj)) \cdot \\
& \left\{ \sum_{x \in \text{occ.}} \frac{T_{bj,ck}((ai|xx) - (ax|ix)) + 2T_{bi,cj}((ak|xx) - (ax|kx))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \right. \\
& + 2 \sum_{x \in \text{occ.}} \frac{T_{aj,bk}((ci|xx) - (cx|ix)) + 2T_{ai,bj}((ck|xx) - (cx|kx))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \\
& + 2 \sum_l \frac{T_{bi,cl}((aj|lk) - (ak|lj)) + 2T_{bj,cl}((ak|li) - (ai|lk))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \\
& + 4 \sum_l \frac{T_{ai,bl}((cj|lk) - (ck|lj)) + 2T_{aj,bl}((ck|li) - (ci|lk))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \\
& + 2 \sum_d \frac{T_{aj,dk}((bd|ci) - (bi|cd)) + 2T_{bj,dk}((cd|ai) - (ci|ad))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \\
& \left. + 4 \sum_d \frac{T_{ai,dj}((bd|ck) - (bk|cd)) + 2T_{bi,dj}((cd|ak) - (ck|ad))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k)} \right\}. \tag{A.45}
\end{aligned}$$

Die zum Teil sehr großen Vorfaktoren der einzelnen Terme werden noch durch die Einschränkung der Summierung mit der Indexreihenfolge ($a < b < c < \dots$ und $i < j < k < \dots$) stark reduziert.

Anhang B

Gleichungen für den „closed-shell“ Fall

Dieser Abschnitt zeigt die für den „closed-shell“ Fall stark reduzierbaren Gleichungen, die als erstes implementiert wurden. Die ausführlichen allgemeinen Gleichungen aus Abschnitt 2.3 lassen sich vereinfachen, da für „closed-shell“ Systeme gilt

$$t_{ia,jb} = t_{\overline{ia},jb} = t_{ia,\overline{jb}} = t_{\overline{ia},\overline{jb}}. \quad (\text{B.1})$$

Dabei häufen sich Terme mit $(2t_{pqrs} - t_{psrq})$, die beim Programmieren als Zwischenergebnisse („Intermediates“)

$$t_{ia,jb}^{\text{int}} := 2t_{ia,jb} - t_{ib,ja} \quad (\text{B.2})$$

$$\text{und } (ia|jb)^{\text{int}} := 2(ia|jb) - (ib|ja). \quad (\text{B.3})$$

gespeichert werden können. Schließlich wendet man noch die für ADC-Eigenvektoren für Singulett (s) und Triplett (t) verschiedenen Regeln

$$\text{Singulett: } y_{ia,jb} = y_{jb,ia}, \quad (\text{B.4})$$

$$y_{ia} = y_{\overline{ia}} =: y_{ia}^s, \quad (\text{B.5})$$

$$y_{ia,jb} = y_{\overline{ia},\overline{jb}} =: \frac{1}{2}(y_{ia,jb}^s - y_{ib,ja}^s) \quad (\text{B.6})$$

$$\text{und } y_{ia,\overline{jb}} = y_{\overline{ia},jb} =: \frac{1}{2}y_{ia,jb}^s; \quad (\text{B.7})$$

$$\text{Triplet:} \quad y_{ia} = -y_{\overline{ia}} =: y_{ia}^t, \quad (\text{B.8})$$

$$y_{iajb} =: \frac{1}{2} (y_{iajb}^t - y_{ibja}^t - y_{jaib}^t + y_{jbia}^t), \quad (\text{B.9})$$

$$y_{ia\overline{jb}} =: \frac{1}{2} (y_{iajb}^t - y_{jbia}^t), \quad (\text{B.10})$$

$$y_{\overline{ia}jb} =: -\frac{1}{2} (y_{iajb}^t - y_{jbia}^t) \quad (\text{B.11})$$

$$\text{und} \quad y_{\overline{ia}\overline{jb}} =: -\frac{1}{2} (y_{iajb}^t - y_{ibja}^t - y_{jaib}^t + y_{jbia}^t) \quad (\text{B.12})$$

auf alle Terme von \mathbf{M}^{res} (2.50)-(2.61) und \mathbf{f}^{res} (2.62)-(2.77) aus Abschnitt 2.3 an.

B.1 Für RHF vereinfachte ADC-Gleichungen

Um die Multiplikation der Matrix \mathbf{M} mit den Eigenvektoren \mathbf{y} zu optimieren, ist eine strukturelle Umordnung wie in Gleichung (B.17) nur für Terme außerhalb des $p/h-p/h$ -Blocks sinnvoll, da hier der Vektor \mathbf{y} aus mehreren Komponenten besteht (vgl. (B.6) und (B.9)-(B.12)).

B.1.1 Singulett

Für angeregte Zustände mit zwei ungepaarten Elektronen verschiedenen Spins (Singulett, $\hat{S}^2 = 0$) ergeben sich durch Zusammenfassen abschließend im $p/h-p/h$ -Block von \mathbf{M} die Terme

$$M_{ia,jb}^{(1),\text{res}} = (2(ai|jb) - (ab|ji)), \quad (\text{B.13})$$

$$M_{ia,jb}^{(2),A,\text{res}} = \frac{1}{2} \delta_{ij} \sum_{kc,l} \left[t_{ka,lc} (2(bk|cl) - (bl|ck)) + t_{kc,la} (2(bl|ck) - (bk|cl)) \right. \\ \left. + t_{kb,lc} (2(ak|cl) - (al|ck)) + t_{kc,lb} (2(al|ck) - (ak|cl)) \right], \quad (\text{B.14})$$

$$M_{ia,jb}^{(2),B,\text{res}} = \frac{1}{2} \delta_{ab} \sum_{kc,d} \left[t_{ic,kd} (2(cj|dk) - (ck|dj)) + t_{id,kc} (2(ck|dj) - (cj|dk)) \right. \\ \left. + t_{jc,kd} (2(ci|dk) - (ck|di)) + t_{jd,kc} (2(ck|di) - (ci|dk)) \right] \quad (\text{B.15})$$

$$\text{und} \quad M_{ia,jb}^{(2),C,\text{res}} = - \sum_{kc} \left[(2t_{ia,kc} - t_{ic,ka}) (2(bj|ck) - (bk|cj)) \right. \\ \left. + (2t_{jb,kc} - t_{jc,kb}) (2(ai|ck) - (ak|ci)) \right]. \quad (\text{B.16})$$

Die Multiplikation des $2p/2h$ -Blocks von \mathbf{M} mit dem $2p/2h$ -Block des ADC-Vektors \tilde{y} liefert

$$\begin{aligned}
& M_{ia,jbkc}^{\text{res}} \tilde{y}_{jbkc} + M_{ia,\bar{j}bkc}^{\text{res}} \tilde{y}_{\bar{j}bkc} + M_{ia,jb\bar{k}c}^{\text{res}} \tilde{y}_{jb\bar{k}c} \\
&= M_{ia,jbkc}^{\text{res}} \frac{1}{2} (\tilde{y}_{jbkc}^s - \tilde{y}_{jckb}^s) + M_{ia,\bar{j}bkc}^{\text{res}} \frac{1}{2} \tilde{y}_{jbkc}^s + M_{ia,jb\bar{k}c}^{\text{res}} \frac{1}{2} \tilde{y}_{jbkc}^s \\
&= \frac{1}{2} \left[\sum_{jb,k} \left((3(ji|kb) - 2(jb|ki)) \tilde{y}_{j^s akb}^s + (3(jb|ki) - 2(ji|kb)) \tilde{y}_{j^s bka}^s \right) \right. \\
&\quad \left. - \sum_{jb,c} \left((3(jb|ac) - 2(jc|ab)) \tilde{y}_{j^s bic}^s + (3(jc|ab) - 2(jb|ac)) \tilde{y}_{j^s cib}^s \right) \right]. \tag{B.17}
\end{aligned}$$

Analog zu den Einträgen in der ADC-Sekularmatrix verändern sich auch die Werte in den Vektoren \mathbf{f} der modifizierten Übergangsmomente zuerst im p/h -Block zu

$$f_{ia}^{(1),\text{res}} = - \sum_{jb} (2t_{ia,jb} - t_{ib,ja}) D_{jb} \tag{B.18}$$

und

$$f_{ia}^{(2),A,\text{res}} = -\frac{1}{2} \sum_c \left[\sum_{jb,k} t_{ja,kb} (2t_{jc,kb} - t_{jb,kc}) \right] D_{ci}, \tag{B.19}$$

$$f_{ia}^{(2),B,\text{res}} = -\frac{1}{2} \sum_k \left[\sum_{jb,c} t_{ib,jc} (2t_{jc,kb} - t_{jb,kc}) \right] D_{ak}, \tag{B.20}$$

$$f_{ia}^{(2),C,\text{res}} = \frac{1}{2} \sum_{kc} \left[\sum_{jb} (2t_{ia,jb} - t_{ib,ja}) (2t_{jb,kc} - t_{jc,kb}) \right] D_{ck} \tag{B.21}$$

und

$$f_{ia}^{(2,1),\text{res}} = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{\sum_{jb,c} t_{jb,kc} (2(ac|jb) - (ab|jc)) + t_{jc,kb} (2(ab|jc) - (ac|jb))}{(\varepsilon_a - \varepsilon_k)} D_{ki}, \tag{B.22}$$

$$f_{ia}^{(2,2),\text{res}} = \frac{1}{2} \sum_l \frac{\sum_{jb,k} t_{ja,kb} (2(jl|kb) - (jb|kl)) + t_{jb,ka} (2(jb|kl) - (jl|kb))}{(\varepsilon_a - \varepsilon_l)} D_{li}, \tag{B.23}$$

$$f_{ia}^{(2,3),\text{res}} = -\frac{1}{2} \sum_b \frac{\sum_{j,kc} t_{jb,kc} (2(ck|ij) - (cj|ik)) + t_{jc,kb} (2(cj|ik) - (ck|ij))}{(\varepsilon_b - \varepsilon_i)} D_{ab}, \tag{B.24}$$

$$f_{ia}^{(2,4),\text{res}} = \frac{1}{2} \sum_d \frac{\sum_{jb,c} t_{ib,jc} (2(bd|cj) - (bj|cd)) + t_{ic,jb} (2(bj|cd) - (bd|cj))}{(\varepsilon_d - \varepsilon_i)} D_{ad}, \tag{B.25}$$

$$f_{ia}^{(2,5),\text{res}} = \sum_{kc} \frac{\sum_{jb} (2t_{jb,kc} - t_{jc,kb}) (2(ai|jb) - (ab|ji))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_k)} D_{kc}, \quad (\text{B.26})$$

$$f_{ia}^{(2,6),\text{res}} = \sum_{kc} \frac{\sum_{jb} (2t_{ia,jb} - t_{ib,ja}) (2(bj|kc) - (bc|kj))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_k)} D_{kc}, \quad (\text{B.27})$$

$$f_{ia}^{(2,7),\text{res}} = - \sum_{kb} \frac{\sum_{jc} t_{ib,jc} (2(aj|kc) - (ac|kj)) + t_{ib,jc} (2(ac|kj) - (aj|kc))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_k)} D_{kb}, \quad (\text{B.28})$$

$$f_{ia}^{(2,8),\text{res}} = - \sum_{kb} \frac{\sum_{jc} t_{ja,kc} (2(bc|ji) - (bi|jc)) + t_{jc,ka} (2(bi|jc) - (bc|ji))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_k)} D_{kb}, \quad (\text{B.29})$$

$$f_{ia}^{(2,9),\text{res}} = \frac{1}{2} \sum_{jb} \frac{\sum_{cd} t_{ic,jd} (2(ac|bd) - (ad|bc)) + t_{id,jc} (2(ad|bc) - (ac|bd))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} D_{jb}, \quad (\text{B.30})$$

$$f_{ia}^{(2,10),\text{res}} = \frac{1}{2} \sum_{jb} \frac{\sum_{kl} t_{ka,lb} (2(ik|jl) - (il|jk)) + t_{ka,lb} (2(il|jk) - (ik|jl))}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)} D_{jb} \quad (\text{B.31})$$

und im $2p/2h$ -Block bleibt nur ein Term stehen, nämlich

$$f_{iajb}^{\text{res}} = -2 \left\{ \sum_k \left[(2t_{jb,ka} - t_{ja,kb}) D_{ki} + (2t_{ia,kb} - t_{ib,ka}) D_{kj} \right] - \sum_c \left[(2t_{ic,jb} - t_{ib,jc}) D_{ac} + (2t_{ia,jc} - t_{ic,ja}) D_{bc} \right] \right\}. \quad (\text{B.32})$$

B.1.2 Triplets

Bei den angeregten Triplett-Zuständen (zwei ungepaarte Elektronen mit gleichem Spin, $\hat{S}^2 = 2$) ändert sich im Vergleich zu den Singulets im p/h - p/h -Block nur der Term

$$M_{ia,jb}^{(2),C,\text{res},t} = \sum_{kc} \left[t_{ic,ka} (bk|cj) + t_{jc,kb} (ak|ci) \right]. \quad (\text{B.33})$$

Für die Vektoren der modifizierten Übergangsmomente ist nur der Term

$$f_{iajb}^{\text{res},t} = 2 \left\{ \sum_k \left[t_{ja,kb} D_{ki} + t_{ib,ka} D_{kj} \right] - \sum_c \left[t_{ib,jc} D_{ac} + t_{ic,ja} D_{bc} \right] \right\} \quad (\text{B.34})$$

zu denen im Singulett-Fall verschieden.

B.2 Für RHF vereinfachte ISR-Gleichungen

Wenn die ISR-Gleichungen für „closed-shell“-Rechnungen mit RHF-Grundzustand verwendet werden, kann wie schon in Abschnitt B.1 mit Gleichung (B.1) vereinfacht werden. Die zusätzlichen Terme nach Berücksichtigung aller Spin-Variationen sind schon in Abschnitt 3.4 aufgeführt worden. Zusammengefasst ergibt sich für $\mathbf{K}^{(2,1),\text{res}}$

$$\begin{aligned} K_{ia,jb}^{(2,1),\text{res}} &= K_{ia,jb}^{(2,1),\text{res}} \\ &= - \left\{ \delta_{ij} \delta_{bc} \sum_k \tilde{\rho}_{kc}^{(r),\text{res}} d_{ka} + \delta_{ab} \delta_{jk} \sum_c \tilde{\rho}_{kc}^{(r),\text{res}} d_{ic} \right\} + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b) \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

$$\text{mit } \tilde{\rho}_{kc}^{(2),\text{res}} = \frac{1}{(\varepsilon_c - \varepsilon_k)} \left[- \sum_{ld,m} (lk|md) (2t_{lc,md} - t_{mc,ld}) + \sum_{ld,e} (2t_{ke,ld} - t_{kd,le}) (ld|ce) \right] \quad (\text{B.36})$$

$$\text{und } \tilde{\rho}_{kc}^{(3),\text{res}} = \frac{1}{(\varepsilon_c - \varepsilon_k)} \sum_{r=1}^5 \rho_{kc}^{(3,r),\text{res}} \quad (\text{B.37})$$

Da der Term für $\tilde{\rho}_{kc}^{(3),\text{res}}$ etwas komplizierter ist, wird er hier in fünf Summanden unterteilt:

$$\begin{aligned} \rho_{kc}^{(3,1),\text{res}} &= \sum_{xy \in \text{occ.}} (2(xx|yy) - (xy|yx)) \cdot \\ &\quad \left\{ 2 \sum_{ld,e} \left(\frac{2t_{kd,le}}{(\varepsilon_c - \varepsilon_k)} + \frac{t_{kd,le}}{(\varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l)} \right) (2(le|cd) - (ld|ce)) \right. \\ &\quad \left. - 2 \sum_{ld,m} \left(\frac{2t_{lc,md}}{(\varepsilon_c - \varepsilon_k)} + \frac{t_{lc,md}}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \right) (2(kl|dm) - (km|dl)) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

$$\begin{aligned} \rho_{kc}^{(3,2),\text{res}} &= \sum_{ld,m} (kl|dm) \cdot \\ &\quad \left\{ \sum_{ne} \frac{(2t_{md,ne} - t_{me,nd})(2(lc|en) - (ln|ec)) + (2t_{lc,ne} - t_{le,nc})(2(md|en) - (mn|ed))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \right. \\ &\quad - \sum_{ne} \frac{t_{ld,ne}(2(ne|cm) - (nm|ce)) + t_{le,nd}(2(nm|ce) - (ne|cm))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\ &\quad + \sum_{ne} \frac{t_{mc,ne}(2(ne|dl) - (nl|de)) + t_{me,nc}(2(nl|de) - (ne|dl))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\ &\quad \left. + 2 \sum_{\substack{n, \\ x \in \text{occ.}}} \frac{(2t_{lc,nd} - t_{ld,nc})(2(mn|xx) - (mx|nx)) + (2t_{nc,md} - t_{nd,mc})(2(ln|xx) - (lx|nx))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -2 \sum_{\substack{e, \\ x \in \text{occ.}}} \frac{(2t_{le,md} - t_{ld,me})(2(ce|xx) - (cx|ex)) - (2t_{lc,me} - t_{le,mc})(2(de|xx) - (dx|ex))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\
& + 2 \sum_{n,o} \frac{t_{nc,od}(2(nl|om) - (nm|ol))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} + 2 \sum_{e,f} \frac{t_{me,fl}(2(de|cf) - (df|ce))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \} \quad (\text{B.39})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{kc}^{(3,3),\text{res}} &= 2 \sum_{ld} \left\{ (2t_{kc,ld} - t_{kd,lc}) - \frac{(2(kc|dl) - (kl|dc))}{(\varepsilon_d - \varepsilon_l)} \right\} \\
& \quad \left\{ \sum_{me,f} t_{le,mf}(2(mf|de) - (me|df)) - \sum_{me,n} t_{md,ne}(2(ml|ne) - (me|nl)) \right\} \quad (\text{B.40})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{kc}^{(3,4),\text{res}} &= \sum_{ld,e} (le|cd) \cdot \\
& \left\{ - \sum_{mf} \frac{(2t_{le,fm} - t_{lm,fe})(2(mf|kd) - (md|kf)) + (2t_{kd,fm} - t_{km,fd})(2(mf|le) - (me|lf))}{(\varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l)} \right. \\
& + \sum_{mf} \frac{t_{mk,ef}(2(lf|md) - (ld|mf)) + t_{mf,ek}(2(ld|mf) - (lf|md))}{(\varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l)} \\
& - \sum_{mf} \frac{t_{lm,fd}(2(kf|me) - (ke|mf)) + t_{ld,fm}(2(ke|mf) - (kf|me))}{(\varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l)} \\
& - 2 \sum_{\substack{m, \\ x \in \text{occ.}}} \frac{(2t_{kd,me} - t_{ke,md})(2(ml|xx) - (mx|lx)) - (2t_{md,le} - t_{me,ld})(2(mk|xx) - (mx|kx))}{(\varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l)} \\
& + 2 \sum_{\substack{f, \\ x \in \text{occ.}}} \frac{(2t_{kd,lf} - t_{kf,ld})(2(ef|xx) - (ex|fx)) + (2t_{le,kf} - t_{lf,ke})(2(df|xx) - (dx|fx))}{(\varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l)} \\
& \left. - 2 \sum_{m,n} \frac{t_{me,nd}(2(kn|lm) - (km|ln))}{(\varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l)} - 2 \sum_{f,g} \frac{t_{lf,kg}(2(dg|fe) - (de|fg))}{(\varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l)} \right\} \quad (\text{B.41})
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\rho_{kc}^{(3,5),\text{res}} &= \frac{20}{9} \sum_{ld,me} (dl|em) \cdot \\
& \left\{ \sum_{x \in \text{occ.}} \frac{(2t_{ld,me} - t_{le,md})(2(ck|xx) - (cx|kx)) + \frac{1}{2}(t_{kd,le} - 2t_{ke,ld})(2(cm|xx) - (cx|mx))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{x \in occ.} \frac{\frac{1}{2}(2t_{kd,me} - t_{ke,md})(2(cl|xx) - (cx|lx)) + (t_{lc,md} - 2t_{ld,mc})(2(ek|xx) - (ex|kx))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\
& + \sum_{x \in occ.} \frac{2(2t_{kc,ld} - t_{kd,lc})(2(em|xx) - (ex|mx)) + (2t_{kc,md} - t_{kd,mc})(2(el|xx) - (ex|lx))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\
& + \sum_n \frac{(2t_{ld,ne} - t_{le,nd})((kn|mc) - 2(kc|mn)) + t_{dk,ne}(2(mn|lc) - (mc|ln))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\
& + \sum_n \frac{(t_{md,ne} - 2t_{me,nd})((kn|lc) - 2(kc|ln)) - t_{nd,ke}((mn|lc) - 2(mc|ln))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\
& + 2 \sum_n \frac{(2t_{kc,nd} - t_{kd,nc})((mn|le) - 2(me|ln)) + (t_{lc,nd} - 2t_{ld,nc})(2(kn|me) - (ke|mn))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\
& + 2 \sum_n \frac{t_{mc,nd}((kn|le) - 2(ke|ln)) - t_{nc,md}(2(kn|le) - (ke|ln))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\
& + \sum_f \frac{(2t_{kc,lf} - t_{kf,lc})(2(me|fd) - (md|fe)) + t_{lc,mf}((ke|fd) - 2(kd|fe))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\
& + \sum_f \frac{(2t_{kc,mf} - t_{kf,mc})((le|fd) - 2(ld|fe)) - t_{mc,lf}(2(ke|fd) - (kd|fe))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\
& + 2 \sum_f \frac{(2t_{ld,mf} - t_{lf,md})(2(kc|fe) - (ke|fc)) + (t_{kd,lf} - 2t_{kf,ld})((mc|fe) - 2(me|fc))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \\
& + 2 \sum_f \frac{t_{kd,mf}(2(lc|fe) - (le|fc)) - t_{md,kf}((lc|fe) - 2(le|fc))}{(\varepsilon_c + \varepsilon_d + \varepsilon_e - \varepsilon_k - \varepsilon_l - \varepsilon_m)} \Bigg\}. \tag{B.42}
\end{aligned}$$

Die Komplexität dieses Terms legt eine andere Näherung nahe, da die Kosten und der Aufwand seiner Implementierung den Nutzen überwiegen könnten. Ein möglicher Ansatz ist z. B. die „Dyson expansion method“ (DEM) [176, 177].

Die übrigen Terme im p/h - p/h -Block von \mathbf{K}^{res} sind

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,2),\text{res}} & = -\frac{1}{2}\delta_{ij} \left\{ \sum_c \left[\sum_{k,ld} t_{kc,ld} (2t_{ka,ld} - t_{kd,la}) \right] d_{bc} \right\} + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b) \\
& = K_{ia,jb}^{(2,2),\text{res}} \tag{B.43}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,3),\text{res}} & = \delta_{ij} \sum_{kc,l} \left\{ \left[\sum_m (2t_{ma,lc} - t_{mc,la}) d_{km} \right] t_{kb,lc} + \left[\sum_m (2t_{mc,la} - t_{ma,lc}) d_{km} \right] t_{kc,lb} \right. \\
& \quad \left. - t_{ka,lc} \left[\sum_d (2t_{kb,ld} - t_{kd,lb}) d_{cd} \right] \right\} \\
& = K_{ia,jb}^{(2,3),\text{res}} \tag{B.44}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,4),\text{res}} &= \frac{1}{2} \delta_{ab} \left\{ \sum_{ld,c} (2t_{ic,ld} - t_{id,lc}) \left[\sum_k t_{kc,ld} d_{jk} \right] \right\} + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b) \\
&= K_{ia,jb}^{(2,4),\text{res}}
\end{aligned} \tag{B.45}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,5),\text{res}} &= -\delta_{ab} \sum_{kc,d} \left\{ t_{ic,kd} \left[\sum_e (2t_{je,kd} - t_{jd,ke}) d_{ce} \right] + t_{id,kc} \left[\sum_e (2t_{jd,ke} - t_{je,kd}) d_{ce} \right] \right. \\
&\quad \left. - (2t_{ic,kd} - t_{id,kc}) \left[\sum_l t_{jc,ld} d_{kl} \right] \right\} \\
&= K_{ia,jb}^{(2,5),\text{res}}
\end{aligned} \tag{B.46}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,6),\text{res}} &= \frac{1}{2} \sum_{kc} t_{ia,kc} \left[-\sum_l (2t_{lb,kc} - t_{lc,kb}) d_{jl} + \sum_d (2t_{jd,kc} - t_{jc,kd}) d_{bd} \right] \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{kc} t_{ic,ka} \left[-\sum_l (t_{lb,kc} - t_{lc,kb}) d_{jl} + \sum_d (t_{jd,kc} - t_{jc,kd}) d_{bd} \right] \\
&\quad + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b) \\
&= K_{ia,jb}^{(2,6),\text{res}}
\end{aligned} \tag{B.47}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,6),\text{res}} &= \frac{1}{2} \sum_{kc} t_{ia,kc} \left[-\sum_l (2t_{lb,kc} - t_{lc,kb}) d_{jl} + \sum_d (2t_{jd,kc} - t_{jc,kd}) d_{bd} \right] \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{kc} t_{ic,ka} \left[-\sum_l t_{lb,kc} d_{jl} + \sum_d t_{jd,kc} d_{bd} \right] \\
&\quad + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b) \\
&= K_{ia,jb}^{(2,6),\text{res}}
\end{aligned} \tag{B.48}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,7),\text{res}} &= \sum_{kc} t_{ia,kc} \left[-\sum_l (2t_{jb,lc} - t_{jc,lb}) d_{kl} + \sum_d (2t_{jb,kd} - t_{jd,kb}) d_{cd} \right] \\
&\quad - \sum_{kc} t_{ic,ka} \left[-\sum_l (t_{jb,lc} - t_{jc,lb}) d_{kl} + \sum_d (t_{jb,kd} - t_{jd,kb}) d_{cd} \right] \\
&= K_{ia,jb}^{(2,7),\text{res}}
\end{aligned} \tag{B.49}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jb}^{(2,7),\text{res}} &= \sum_{kc} t_{ia,kc} \left[-\sum_l (2t_{jb,lc} - t_{jc,lb}) d_{kl} + \sum_d (2t_{jb,kd} - t_{jd,kb}) d_{cd} \right] \\
&\quad - \sum_{kc} t_{ic,ka} \left[-\sum_l t_{jb,lc} d_{kl} + \sum_d t_{jb,kd} d_{cd} \right] \\
&= K_{ia,jb}^{(2,7),\text{res}}.
\end{aligned} \tag{B.50}$$

Der p/h - $2p/2h$ -Block von \mathbf{K} ($\tilde{K}_{ia,jbkc}^{\text{res}}$) lässt sich vorerst verkürzen zu

$$\begin{aligned}
K_{ia,jbkc}^{\text{res}} &= -\delta_{ab}\delta_{ij} \left[d_{kc} - \sum_{ld} (2t_{kc,ld} - t_{kd,lc}) d_{ld} \right] + \delta_{ab}\delta_{ik} \left[d_{jc} - \sum_{ld} (2t_{jc,ld} - t_{jd,lc}) d_{ld} \right] \\
&+ \delta_{ac}\delta_{ij} \left[d_{kb} - \sum_{ld} (2t_{kb,ld} - t_{kd,lb}) d_{ld} \right] - \delta_{ac}\delta_{ik} \left[d_{jb} - \sum_{ld} (2t_{jb,ld} - t_{jd,lb}) d_{ld} \right] \\
&- \delta_{ab} \sum_d (t_{jd,kc} - t_{jc,kd}) d_{id} - \delta_{ac} \sum_d (t_{jb,kd} - t_{jd,kb}) d_{id} \\
&- \delta_{ij} \sum_l (t_{lb,kc} - t_{lc,kb}) d_{la} - \delta_{ik} \sum_l (t_{lc,jb} - t_{lb,jc}) d_{la} \\
&= K_{ia,jbkc}^{\text{res}},
\end{aligned} \tag{B.51}$$

$$\begin{aligned}
K_{ia,jbkc}^{\text{res}} &= -\delta_{ac}\delta_{ik} \left[d_{jb} - \sum_{ld} (2t_{jb,ld} - t_{jd,lb}) d_{ld} \right] \\
&- \delta_{ac} \sum_d t_{jb,kd} d_{id} - \delta_{ik} \sum_l t_{lc,jb} d_{la} \\
&= K_{ia,jbkc}^{\text{res}}
\end{aligned} \tag{B.52}$$

und

$$\begin{aligned}
K_{ia,jbkc}^{\text{res}} &= -\delta_{ab}\delta_{ij} \left[d_{kc} - \sum_{ld} (2t_{kc,ld} - t_{kd,lc}) d_{ld} \right] \\
&- \delta_{ab} \sum_d t_{jd,kc} d_{id} - \delta_{ij} \sum_l t_{lb,kc} d_{la} \\
&= K_{ia,jbkc}^{\text{res}}.
\end{aligned} \tag{B.53}$$

Im schwach besetzten $2p/2h$ - $2p/2h$ -Block ($\tilde{K}_{iajb,kcld}^{\text{res}}$) stehen

$$\begin{aligned}
K_{iajb,kcld}^{\text{res}} &= \delta_{ik}\delta_{jl} (\delta_{bd}d_{ac} + \delta_{ac}d_{bd} - \delta_{bc}d_{ad} - \delta_{ad}d_{bc}) \\
&+ \delta_{ac}\delta_{bd} (\delta_{jk}d_{il} + \delta_{il}d_{jk} - \delta_{jl}d_{ik} - \delta_{ik}d_{jl}) \\
&= K_{iajb,kcld}^{\text{res}}
\end{aligned} \tag{B.54}$$

und

$$\begin{aligned}
K_{iajb,kcld}^{\text{res}} &= \delta_{ik}\delta_{jl} (\delta_{bd}d_{ac} + \delta_{ac}d_{bd}) \\
&+ \delta_{ac}\delta_{bd} (-\delta_{jl}d_{ik} - \delta_{ik}d_{jl}) \\
&= K_{iajb,kcld}^{\text{res}}.
\end{aligned} \tag{B.55}$$

B.2.1 Singulett

Die Terme zweiter Ordnung von \mathbf{K} (B.35), (B.43)-(B.50) werden wegen Termgleichheit ($K_{ia,jb} = K_{\overline{ia},\overline{jb}}$) mit einem Vorfaktor 2 versehen. Die Terme (B.47)-(B.50) können zusätzlich durch Zusammenfassung vereinfacht werden:

$$\begin{aligned}
& K_{ia,jb}^{(2,6),\text{res}} + K_{\overline{ia},\overline{jb}}^{(2,6),\text{res}} + K_{ia,jb}^{(2,7),\text{res}} + K_{\overline{ia},\overline{jb}}^{(2,7),\text{res}} \\
&= \sum_{kc} (2t_{ia,kc} - t_{ic,ka}) \cdot \\
& \left[\left\{ -\frac{1}{2} \sum_l (2t_{lb,kc} - t_{lc,kb}) d_{jl} + \frac{1}{2} \sum_d (2t_{jd,kc} - t_{jc,kd}) d_{bd} \right\} + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b) \right. \\
& \quad \left. - \sum_l (2t_{jb,lc} - t_{jc,lb}) d_{kl} + \sum_d (2t_{jb,kd} - t_{jd,kb}) d_{cd} \right]. \quad (\text{B.56})
\end{aligned}$$

Für die Terme des $p/h-2p/2h$ -Blocks und des $2p/2h-2p/2h$ -Blocks ist es wie für die ADC-Gleichungen sinnvoll, sie gleich bei der Multiplikation mit den ADC-Eigenvektoren \mathbf{y} und $\tilde{\mathbf{y}}$ mit (B.4)-(B.7) zu vereinfachen. Dann ergibt sich für $y_{ia} \cdot \tilde{K}_{ia,jbkc}^{\text{res}} \cdot \tilde{y}_{jbkc}$

$$\begin{aligned}
& y_{ia} \cdot K_{ia,jbkc}^{\text{res}} (\tilde{y}_{jbkc} + \tilde{y}_{\overline{jbkc}} + \tilde{y}_{j\overline{bkc}}) + y_{\overline{ia}} \cdot K_{\overline{ia},\overline{jbkc}}^{\text{res}} (\tilde{y}_{\overline{jbkc}} + \tilde{y}_{\overline{j\overline{bkc}}} + \tilde{y}_{\overline{j\overline{bkc}}}) \\
&= 2y_{ia}^s \left(K_{ia,jbkc}^{\text{res}} \frac{1}{2} (\tilde{y}_{jbkc}^s - \tilde{y}_{jckb}^s) + K_{\overline{ia},\overline{jbkc}}^{\text{res}} \frac{1}{2} \tilde{y}_{jbkc}^s + K_{ia,jbkc}^{\text{res}} \frac{1}{2} \tilde{y}_{jbkc}^s \right) \\
&= 2y_{ia}^s \left[- \sum_{jb} (d_{jb} - \sum_{ld} (2t_{jb,ld} - t_{jd,lb}) d_{ld}) (3\tilde{y}_{iajb}^s - 2\tilde{y}_{ibja}^s) \right. \\
& \quad \left. - \sum_{jb,k} \left(\sum_c t_{jb,kc} d_{ic} \right) (3\tilde{y}_{jbka}^s - 2\tilde{y}_{jakb}^s) - \sum_{jb,c} \left(\sum_k t_{jb,kc} d_{ka} \right) (3\tilde{y}_{jbic}^s - 2\tilde{y}_{jcib}^s) \right], \quad (\text{B.57})
\end{aligned}$$

wenn man auch die Gleichungen (B.4)-(B.7) anwendet. Für $y_{iajb} \cdot \tilde{K}_{iajb,kcld}^{\text{res}} \cdot \tilde{y}_{kcld}$ erhält man

$$\begin{aligned}
& y_{iajb} K_{iajb,kcld}^{\text{res}} \tilde{y}_{kcld} + y_{\overline{iajb}} K_{iajb,kcld}^{\text{res}} \tilde{y}_{\overline{kcld}} + y_{\overline{iajb}} K_{iajb,kcld}^{\text{res}} \tilde{y}_{\overline{kcld}} + y_{\overline{iajb}} K_{iajb,kcld}^{\text{res}} \tilde{y}_{\overline{kcld}} \\
&= 2 \left[\frac{1}{2} (y_{iajb}^s - y_{ibja}^s) K_{iajb,kcld}^{\text{res}} \frac{1}{2} (\tilde{y}_{kcld}^s - \tilde{y}_{kdlc}^s) \right] + 2 \left[\frac{1}{2} y_{iajb}^s K_{\overline{iajb},\overline{kcld}}^{\text{res}} \frac{1}{2} \tilde{y}_{kcld}^s \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[(y_{iajb}^s - y_{ibja}^s) K_{iajb,kcld}^{\text{res}} (\tilde{y}_{kcld}^s - \tilde{y}_{kdlc}^s) + y_{iajb}^s K_{\overline{iajb},\overline{kcld}}^{\text{res}} \tilde{y}_{kcld}^s \right] \\
&= y_{iajb}^s K_{iajb,kcld}^{\text{res}} (\tilde{y}_{kcld}^s - \tilde{y}_{kdlc}^s) + y_{iajb}^s K_{\overline{iajb},\overline{kcld}}^{\text{res}} \frac{1}{2} \tilde{y}_{kcld}^s \\
&= y_{iajb}^s \left[\sum_c d_{ac} (2.5 \tilde{y}_{icjb}^s - 2 \tilde{y}_{ibjc}^s) + \sum_c d_{bc} (2.5 \tilde{y}_{iajc}^s - 2 \tilde{y}_{icja}^s) \right. \\
&\quad \left. + \sum_k d_{ik} (2 \tilde{y}_{jakb}^s - 2.5 \tilde{y}_{jbka}^s) + \sum_k d_{jk} (2 \tilde{y}_{kaib}^s - 2.5 \tilde{y}_{kbia}^s) \right] \tag{B.58}
\end{aligned}$$

unter Anwendung der Gleichungen (B.54), (B.55) und (B.4)-(B.7).

B.2.2 Triplets

Die Terme zweiter Ordnung im p/h - p/h -Block von \mathbf{K} (B.35)-(B.50) erhalten wie im Singulett-Fall einen Vorfaktor 2. Die Terme (B.48) und (B.50) werden im Gegensatz zu den Singulets jeweils von (B.47) und (B.49) subtrahiert.

$$\begin{aligned}
& K_{ia,jb}^{(2,6),\text{res}} - K_{\overline{ia},\overline{jb}}^{(2,6),\text{res}} + K_{ia,jb}^{(2,7),\text{res}} - K_{\overline{ia},\overline{jb}}^{(2,7),\text{res}} \\
&= \sum_{kc} t_{ic,ka} \left[\left\{ -\frac{1}{2} \sum_l t_{kb,lc} d_{jl} + \frac{1}{2} \sum_d t_{jc,kd} d_{bd} \right\} + (i \leftrightarrow j, a \leftrightarrow b) \right. \\
&\quad \left. - \sum_l t_{jc,lb} d_{kl} + \sum_d t_{jd,kb} d_{cd} \right]. \tag{B.59}
\end{aligned}$$

Die Terme außerhalb des p/h - p/h -Blocks werden wie bei den Singulett gleich mit den Triplett ADC-Eigenvektoren \mathbf{y} und $\tilde{\mathbf{y}}$ multipliziert. Dann ergeben sich die beiden Terme

$$\begin{aligned}
& y_{ia} \left(K_{ia,jbkc}^{\text{res}} \tilde{y}_{jbkc} + K_{ia,\overline{jbkc}}^{\text{res}} \tilde{y}_{\overline{jbkc}} + K_{ia,jb\overline{kc}}^{\text{res}} \tilde{y}_{jb\overline{kc}} \right) \\
& \quad + y_{\overline{ia}} \left(K_{\overline{ia},jbkc}^{\text{res}} \tilde{y}_{jbkc} + K_{\overline{ia},\overline{jbkc}}^{\text{res}} \tilde{y}_{\overline{jbkc}} + K_{\overline{ia},jb\overline{kc}}^{\text{res}} \tilde{y}_{jb\overline{kc}} \right) \\
& = 2y_{ia}^t \left[K_{ia,jbkc}^{\text{res}} \frac{1}{2} (\tilde{y}_{jbkc}^t - \tilde{y}_{jckb}^t - \tilde{y}_{kbjc}^t + \tilde{y}_{kcjb}^t) \right. \\
& \quad \left. + K_{ia,\overline{jbkc}}^{\text{res}} \frac{1}{2} (\tilde{y}_{kcjb}^t - \tilde{y}_{jbkc}^t) + K_{ia,jb\overline{kc}}^{\text{res}} \frac{1}{2} (\tilde{y}_{jbbk}^t - \tilde{y}_{kcjb}^t) \right] \\
& = 2y_{ia}^t \left\{ - \sum_{jb} \left(d_{jb} - \sum_{ld} (2t_{jb,ld} - t_{jd,lb}) d_{ld} \right) (3\tilde{y}_{iajb}^t - 2\tilde{y}_{ibja}^t - 2\tilde{y}_{jaib}^t + \tilde{y}_{jbia}^t) \right. \\
& \quad - \sum_{jb,k} \left(\sum_c t_{jb,kc} d_{ic} \right) (3\tilde{y}_{kajb}^t - 2\tilde{y}_{kbja}^t - 2\tilde{y}_{jakb}^t + \tilde{y}_{jbka}^t) \\
& \quad \left. - \sum_{jb,c} \left(\sum_k t_{jb,kc} d_{ka} \right) (3\tilde{y}_{icjb}^t - 2\tilde{y}_{ibjc}^t - 2\tilde{y}_{jcib}^t + \tilde{y}_{jbic}^t) \right\}. \tag{B.60}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
& y_{iajb} K_{iajb,kcld}^{\text{res}} \tilde{y}_{kcld} + y_{\overline{iajb}} K_{\overline{iajb},kcld}^{\text{res}} \tilde{y}_{\overline{kcld}} + y_{\overline{ia}jb} K_{\overline{ia}jb,\overline{kcld}}^{\text{res}} \tilde{y}_{\overline{kcld}} + y_{ia\overline{jb}} K_{ia\overline{jb},kcld}^{\text{res}} \tilde{y}_{kcld} \\
& = 2 \left[\frac{1}{2} (y_{iajb}^t - y_{ibja}^t - y_{jaib}^t + y_{jbia}^t) K_{iajb,kcld}^{\text{res}} \frac{1}{2} (\tilde{y}_{kcld}^t - \tilde{y}_{kdlc}^t - \tilde{y}_{lckd}^t + \tilde{y}_{ldkc}^t) \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} (y_{iajb}^t - y_{jbia}^t) K_{\overline{ia}jb,\overline{kcld}}^{\text{res}} \frac{1}{2} (\tilde{y}_{kcld}^t - \tilde{y}_{ldkc}^t) \right] \\
& = y_{iajb}^t \left\{ \sum_c d_{ac} (5\tilde{y}_{icjb}^t - 4\tilde{y}_{ibjc}^t - 4\tilde{y}_{jcib}^t + 3\tilde{y}_{jbic}^t) \right. \\
& \quad + \sum_c d_{bc} (5\tilde{y}_{iajc}^t - 4\tilde{y}_{icja}^t - 4\tilde{y}_{jaic}^t + 3\tilde{y}_{jcia}^t) \\
& \quad + \sum_k d_{ik} (4\tilde{y}_{jakb}^t - 3\tilde{y}_{jbka}^t - 5\tilde{y}_{kajb}^t + 4\tilde{y}_{kbja}^t) \\
& \quad \left. + \sum_k d_{jk} (4\tilde{y}_{kaib}^t - 3\tilde{y}_{kbia}^t - 5\tilde{y}_{iakb}^t + 4\tilde{y}_{ibka}^t) \right\}. \tag{B.61}
\end{aligned}$$

Literaturverzeichnis

- [1] S. Grimme, *Rev. Comput. Chem.* **20**, 153 (2004).
- [2] P. Mathis (Hg.), *Photosynthesis: From Light to Biosphere*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
- [3] D.-P. Häder, *Photosynthese*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1999).
- [4] E. Runge und E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [5] M. E. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods*, Bd. I, S. 155, World Scientific, Singapore (1995).
- [6] A. Dreuw und M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **105**, 4009 (2005).
- [7] E. K. U. Gross und W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2850 (1985).
- [8] E. K. U. Gross und W. Kohn, *Adv. Quant. Chem.* **21**, 255 (1990).
- [9] R. van Leeuwen, *Int. J. Mod. Phys. B* **15**, 1969 (2001).
- [10] D. Hegarthy und M. A. Robb, *Mol. Phys.* **38**, 1795 (1979).
- [11] R. H. E. Eade und M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 362 (1981).
- [12] H. Nakatsuji und K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **68**, 2053 (1978).
- [13] O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 409 (1995).
- [14] C. Hättig und F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **113**, 5154 (2000).
- [15] O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **103**, 7429 (1995).
- [16] H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, T. Helgaker und A. S. de Meras, *J. Chem. Phys.* **106**, 1808 (1997).
- [17] A. Dreuw, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 2259 (2006).
- [18] A. L. Sobolewski und W. Domcke, *Eur. Phys. J. D* **20**, 369 (2002).

- [19] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux und C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2002).
- [20] A. L. Sobolewski und W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2763 (2004).
- [21] S. Grimme und M. Waletzke, *J. Chem. Phys.* **111**, 5645 (1999).
- [22] K. A. Seefeld, C. Plützer, D. Löwenich, T. Häber, L. R. K. Kleinermanns, J. Tatchen und C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3021 (2005).
- [23] C. M. Marian, D. Nolting und R. Weinkauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3306 (2005).
- [24] A. Damjanovic, H. M. Vaswani, P. Fromme und G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* **106**, 10251 (2002).
- [25] M. Dierksen und S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **120**, 3544 (2004).
- [26] M. Dierksen und S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **108**, 10225 (2004).
- [27] M. Garavelli, P. Celani, F. Bernardi, M. A. Robb und M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6891 (1997).
- [28] A. Migani, M. A. Robb und M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2804 (2003).
- [29] F. Blomgren und S. Larsson, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 704 (2003).
- [30] J. Schirmer, *Phys. Rev. A* **26**, 2395 (1982).
- [31] A. B. Trofimov, G. Stelter und J. Schirmer, *J. Chem. Phys.* **117**, 6402 (2002).
- [32] A. B. Trofimov, G. Stelter und J. Schirmer, *J. Chem. Phys.* **111**, 9982 (1999).
- [33] J. Schirmer und A. B. Trofimov, *J. Chem. Phys.* **120**, 11449 (2004).
- [34] A. B. Trofimov und J. Schirmer, *J. Phys. B* **28**, 2299 (1995).
- [35] B. S. Hudson, B. E. Kohler und K. Schulten, *Excited States*, Bd. VI, S. 1, Academic Press, New York (1982).
- [36] B. S. Hudson und B. E. Kohler, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 299 (1972).
- [37] B. S. Hudson und B. E. Kohler, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **25**, 437 (1974).
- [38] K. Schulten, I. Ohmine und M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **64**, 4422 (1976).
- [39] P. Tavan und K. Schulten, *Phys. Rev. B* **36**, 4337 (1987).
- [40] R. J. Cave und E. R. Davidson, *J. Phys. Chem. B* **91**, 4481 (1987).
- [41] R. J. Cave und E. R. Davidson, *J. Phys. Chem. B* **92**, 614 (1988).
- [42] G. Orlandi, F. Zerbetto und M. Z. Zgierski, *Chem. Rev.* **91**, 867 (1991).

- [43] W. J. Buma, B. E. Kohler und K. Song, *J. Chem. Phys.* **94**, 6367 (1991).
- [44] R. P. Krawczyk, K. Malscha, G. Hohlneicher, R. C. Gillen und W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 535 (2000).
- [45] K. B. Wiberg, A. E. de Oliveira und G. Trucks, *J. Phys. Chem. A* **106**, 4192 (2002).
- [46] L. Serrano-Andres, M. Merchan, I. Nebot-Gil, R. Lindh und B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **98**, 3151 (1993).
- [47] L. Serrano-Andres, R. Lindh, B. O. Roos und M. Merchan, *J. Phys. Chem.* **97**, 9360 (1993).
- [48] C.-P. Hsu, S. Hirata und M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **105**, 451 (2001).
- [49] P. Strodel und P. Tavan, *J. Chem. Phys.* **117**, 4677 (2002).
- [50] K. Nakayama, H. Nakano und K. Hirao, *J. Quant. Chem.* **66**, 157 (1998).
- [51] D. S. Haynes, *Fossil Fuel Combustion*, S. 261, Wiley-Interscience, New York (1991).
- [52] H. Bockhorn, *Soot Formation in Combustion*, Springer, New York (1993).
- [53] E. Herbst, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 27 (1995).
- [54] F. Salama und L. J. Allamandola, *Adv. Space Res.* **15**, 413 (1994).
- [55] W. M. Harspool und P.-S. Song (Hg.), *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Biology*, CRC Press, Boca Raton (1995).
- [56] A. H. Zewail, F. C. de Schryver, S. D. Feyter und G. Schweitzer, *Femtochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [57] M. A. Kahlow, W. Jarzęba, T. P. DuBruil und P. F. Barbara, *Rev. Sci. Instr.* **59**, 1098 (1988).
- [58] S. Akimoto, S. Takaichi, T. Ogata, Y. Nishimura, I. Yamazaki und M. Mimuro, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 147 (1996).
- [59] M. Chachisvilis und V. Sundström, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 165 (1998).
- [60] C. Wan, T. Fiebig, S. O. Kelley, C. R. Treadway, J. K. Barton und A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **96**, 6014 (1999).
- [61] R. Croce, M. G. Müller, R. Bassi und A. R. Holzwarth, *Biophys. J.* **80**, 901 (2001).
- [62] L. Lorenz, J. Plötner, V. Matylitsky, A. Dreuw und J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem. A* **111**, 10891 (2007).
- [63] M. O. Lenz und J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem. C* **112**, 11973 (2008).

- [64] J. A. Reese, T. V. Nguyen, T. M. Korter und D. W. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11387 (2004).
- [65] T. V. Nguyen und D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **124**, 054317 (2006).
- [66] G. U. Bublitz und S. G. Boxer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 213 (1997).
- [67] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926).
- [68] M. Born und J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [69] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [70] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 426 (1928).
- [71] V. Z. Fock, *Physik* **61**, 126 (1930).
- [72] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [73] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.* **A205**, 541 (1951).
- [74] J. A. Pople und R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- [75] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **80**, 437 (1926).
- [76] J. W. S. Rayleigh, *Theory of Sound*, Bd. I, S. 115–118, Macmillan, London (1894).
- [77] C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [78] K. Hirao (Hg.), *Recent Advances in Multireference Methods*, Bd. IV, World Scientific, Singapore (1999).
- [79] A. Meunier und B. Levy, *Int. J. Quant. Chem.* **16**, 955 (1979).
- [80] L. Brillouin, *Actual. Sci. Ind.* **71** (1933).
- [81] L. Brillouin, *Actual. Sci. Ind.* **159** (1934).
- [82] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [83] R. G. Parr und W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publication, New York (1989).
- [84] N. T. Maitra, F. Zhang, R. J. Cave und K. Burke, *J. Chem. Phys.* **120**, 5932 (2004).
- [85] R. J. Cave, F. Zhang, N. T. Maitra und K. Burke, *Chem. Phys. Lett.* **389**, 39 (2004).
- [86] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [87] H. J. Monkhorst, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **11**, 421 (1977).

- [88] D. Mukherjee und P. Mukherjee, *Chem. Phys.* **39**, 325 (1979).
- [89] H. Koch und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **93**, 3333 (1990).
- [90] K. Emrich, *Nuc. Phys. A* **351**, 379 (1981).
- [91] H. Sekino und R. J. Bartlett, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **18**, 255 (1984).
- [92] O. Christiansen, A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen und T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **108**, 2801 (1998).
- [93] O. Christiansen, J. Gauss, J. F. Stanton und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **111**, 525 (1999).
- [94] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej und K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- [95] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist und B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- [96] S. Hirata und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 375 (1999).
- [97] J. Linderberg und Y. Öhrn, *Propagators in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York (1973).
- [98] L. S. Cederbaum, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, Chichester (1998).
- [99] A. L. Fetter und J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw Hill, New York (1971).
- [100] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London (1989).
- [101] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York (1989).
- [102] F. Mertins und J. Schirmer, *Phys. Rev. A* **53**, 2140 (1996).
- [103] C. Lanczos, *J. Res. Nat. Bureau of Standards* **45**, 255 (1951).
- [104] E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.* **17**, 87 (1975).
- [105] J. Schirmer, *Phys. Rev. A* **43**, 4647 (1991).
- [106] F. Mertins, J. Schirmer und A. Tarantelli, *Phys. Rev. A* **53**, 2153 (1996).
- [107] J. Schirmer und F. Mertins, *Int. J. Quant. Chem.* **58**, 329 (1996).
- [108] R. Manne, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 470 (1977).
- [109] E. Dalgaard, *Int. J. Quant. Chem.* **15**, 169 (1979).

- [110] Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. D. Jr., R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Y. Lin, T. V. Voorhis, S. H. Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. M. Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. D. Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. L. W. III, W. Zhang, A. T. Bell und A. K. Chakraborty, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3172 (2006).
- [111] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- [112] B. N. Plakhutin, E. V. Borelik und N. N. Breslavskaya, *J. Chem. Phys.* **125**, 204110 (2006).
- [113] P. O. Löwdin, *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State*, Academic Press, New York (1966).
- [114] D. H. Phillips und J. C. Schug, *J. Chem. Phys.* **61**, 1031 (1974).
- [115] J. H. Starcke, M. Wormit und A. Dreuw, *J. Chem. Phys.* **130**, 024104 (2009).
- [116] T. Bally, C. Carra, M. P. Fülcher und Z. Zhu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1759 (1998).
- [117] F. Salama und L. J. Allamandola, *J. Chem. Phys.* **94**, 6964 (1991).
- [118] Y. Esaka, N. Okumura, B. Uno und M. Goto, *Analytical Sciences* **17**, 99 (2001).
- [119] T. M. Henderson, K. Runge und R. J. Bartlett, *Phys. Rev. B* **67**, 045320 (2003).
- [120] E. J. Land und G. Porter, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2027 (1963).
- [121] H. C. Christensen, K. Sehested und E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* **77**, 983 (1973).
- [122] H. Hiratsuka, T. Okamura, I. Tanaka und Y. Tanizaki, *J. Phys. Chem.* **84**, 285 (1980).
- [123] J. M. Engert und B. Dick, *Appl. Phys. B* **63**, 531 (1996).
- [124] J. G. Radziszewski, *Chem. Phys. Lett.* **301**, 565 (1999).
- [125] J. G. Radziszewski, M. Gil, A. Gorski, J. Spanget-Larsen, J. Waluk und B. Mroz, *J. Chem. Phys.* **115**, 9733 (2001).
- [126] K. Tonokura und M. Koshi, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4457 (2003).
- [127] K. Tonokura, T. Ogura und M. Koshi, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7801 (2004).

- [128] P. H. Kasai, E. Hedaya und E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4364 (1969).
- [129] H. Zemel und R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **79**, 1419 (1975).
- [130] J. H. Starcke, M. Wormit, J. Schirmer und A. Dreuw, *Chem. Phys.* **329**, 39 (2006).
- [131] J. H. Starcke, M. Wormit und A. Dreuw, *J. Chem. Phys.* (2009), submitted for publication.
- [132] D. J. DeFrees, B. A. Levi, S. K. Pollack, W. J. Hehre, J. S. Binkley und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4085 (1979).
- [133] R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **24**, 250 (1956).
- [134] Y. Kurashige, H. Nakano, Y. Nakao und K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **400**, 425 (2004).
- [135] D. L. Phillips, M. Z. Zgierski und A. B. Myers, *J. Phys. Chem.* **97**, 1800 (1993).
- [136] D. G. Leopold, R. D. Pendley, J. L. Roebber, R. J. Hemley und V. Vaida, *J. Chem. Phys.* **81**, 4218 (1984).
- [137] W. W. Price und A. D. Walsh, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **174**, 220 (1940).
- [138] J. T. Lurito, I. R. Dunkin und L. Andrews, *J. Mol. Spectr.* **114**, 54 (1985).
- [139] K. L. D'Amico, C. Manos und R. L. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1777 (1980).
- [140] R. Snyder, E. Arvidson, C. Foote, L. Harrigan und R. L. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4117 (1985).
- [141] R. L. Christensen, R. G. I. Galinato, E. F. Chu, J. N. Howard, R. D. Broene und H. A. Frank, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12629 (2008).
- [142] R. R. Chadwick, D. P. Gerrity und B. S. Hudson, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 24 (1985).
- [143] R. R. Chadwick, M. Z. Zgierski und B. S. Hudson, *J. Chem. Phys.* **95**, 7204 (1991).
- [144] H. Petek, A. J. Bell, R. L. Christensen und K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **96**, 2412 (1992).
- [145] H. Ma, C. Liu und Y. Jiang, *J. Chem. Phys.* **123**, 084303 (2005).
- [146] Y. Kawashima, K. Nakayama, H. Nakano und K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 82 (1997).
- [147] M. P. Fulscher, S. Matzinger und T. Bally, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 167 (1995).
- [148] T. Bally, S. Nitsche, K. Roth und E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3927 (1984).
- [149] R. C. Dunbar, *Chem. Phys. Lett.* **32**, 508 (1975).

- [150] R. C. Dunbar und H. H.-I. Teng, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2279 (1978).
- [151] R. W. Bigelow, *Int. J. Quant. Chem.* **29**, 35 (1986).
- [152] T. B. Jones und J. P. Maier, *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.* **31**, 287 (1979).
- [153] J. Gu, Y. Lin, B. Ma, W. Wu und S. Shaik, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 2101 (2008).
- [154] Y. Luo, L. Song, W. Wu, D. Danovich und S. Sheik, *Chem. Phys. Chem.* **5**, 515 (2004).
- [155] H. Meier, U. Stalmach und H. Kolshorn, *Acta Polymer.* **48**, 379 (1997).
- [156] J. Palenikova, M. Kraus, P. Neogrady, V. Kellö und M. Urban, *Mol. Phys.* **106**, 2333 (2008).
- [157] O. Christiansen, T. M. Nymand und K. V. Mikkelsen, *J. Chem. Phys.* **113**, 8101 (2000).
- [158] N. Vaval und S. Pal, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 125 (1999).
- [159] D. M. Mitchell, P. J. Morgan und D. W. Pratt, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12597 (2008).
- [160] A. Kawski, B. Kuklinski und P. Bojarski, *Chem. Phys.* **330**, 307 (2006).
- [161] T. M. Korter, D. R. Borst, C. J. Butler und D. W. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 96 (2001).
- [162] W. Schuddeboom, J. M. Warman, H. A. M. Biemans und E. W. Meijer, *J. Phys. Chem.* **100**, 12369 (1996).
- [163] A. Chutjian, S. Trajmer und R. I. Hall, *J. Chem. Phys.* **63**, 892 (1975).
- [164] S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein und L. S. Rothman, *J. Chem. Phys.* **59**, 2254 (1973).
- [165] J. W. C. Johns, *Can J. Phys.* **41**, 209 (1963).
- [166] T. R. Dyke und J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **59**, 3125 (1973).
- [167] W. H. Kirchhoff und D. R. L. Jr., *Natl. Std. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Std.* **10** (1967).
- [168] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski,

- S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [169] P. Cronstrand, Y. Luo und H. Agren, *Adv. Quant. Chem.* **50**, 1 (2005).
- [170] P. Macak, Y. Luo, P. Norman und H. Agren, *J. Phys. Chem.* **113**, 7055 (2000).
- [171] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1984).
- [172] P. R. Monson und W. M. McClain, *J. Chem. Phys.* **53**, 29 (1970).
- [173] S. Knippenberg, J. H. Starcke und A. Dreuw, *Chem. Phys. Chem.* (2009), submitted for publication.
- [174] M. Wormit, *Development and Application of Reliable Methods for the Calculation of Excited States: From Light-Harvesting Complexes to Medium-Sized Molecules*, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2009).
- [175] D. Rehn, *Ausnutzung molekularer Symmetrie bei der Berechnung elektronischer Anregungsenergien mit ADC*, Bachelorarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2008).
- [176] J. Schirmer und A. Thiel, *J. Chem. Phys.* **115**, 10621 (2001).
- [177] J. Schirmer und G. Angonoa, *J. Chem. Phys.* **91**, 1754 (1989).

Liste der Publikationen

- [1] T. Gelhard, J. H. Starcke, M. A. Olshanskii and G. Lube, *Stabilized Finite Element Schemes with LBB-Stable Elements for Incompressible Flows*, *J. Comp. App. Math.* **177**, 243 (2005)
- [2] J. H. Starcke, M. Wormit, J. Schirmer and A. Dreuw, *How much Double Excitation Character do the Lowest Excited States of Linear Polyenes have?*, *Chem. Phys.* **329**, 39 (2006)
- [3] S. Amarie, K. Arefe, J. H. Starcke, A. Dreuw and J. Wachtveitl, *Identification of an Additional Low-Lying Excited State of Carotenoid Radical Cations*, *J. Phys. Chem. B* **112**, 14011 (2008)
- [4] J. H. Starcke, M. Wormit and A. Dreuw, *Unrestricted Algebraic Diagrammatic Construction Scheme of Second Order (UADC(2)) for the Calculation of Excited States of Medium-Sized Molecules*, *J. Chem. Phys.* **130**, 024104 (2009)
- [5] S. Knippenberg, J. H. Starcke and A. Dreuw, *Resonant Two-Photon Absorption Spectra Employing the Intermediate State Representation of the Algebraic Diagrammatic Construction Scheme of Second Order*, *Chem. Phys. Chem.*, submitted for publication (2009)
- [6] J. H. Starcke, M. Wormit and A. Dreuw, *Nature of the Lowest Excited States of Neutral Polyenyl Radicals and Polyene Radical Cations*, *J. Chem. Phys.*, submitted for publication (2009)

Danksagung

Im Vorfeld möchte ich allen danken, die mich in der Zeit während meiner Promotion unterstützt haben und zu ihrem Gelingen auf irgendeine positive Weise beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Andreas Dreuw, der mir die Gelegenheit gegeben hat, in einem mir bis dahin fremden Fachgebiet zu promovieren. Er war jederzeit in der Lage, mich zu unterstützen, sei es durch wissenschaftliche Diskussionen, sei es mit wertvollen Ratschlägen und auch in anderer Hinsicht. Die Arbeit hat mir sehr viel Spaß gemacht und gelernt habe ich auch eine Menge.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Michael Wormit und Jürgen Plötner, die die angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre in unserem Büro durch etliche Diskussionen und Unterhaltungen jeglicher Art über vier Jahre lang mitgestaltet haben. Außerdem möchte ich auch den anderen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe Maxim Zakharov, Philipp Harbach, Dr. Stefan Knippenberg, Miriam Kohagen und Dirk Rehn für ihre Unterstützung meinen Dank aussprechen. Aus den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Gerhard Stock und von Prof. Dr. Josef Wachtveitl danke ich Heike, Karsten, Lisa, Maja, Mirka, Nina, Thomas und Ute für die angenehme Zeit, die ich vor allem in den Mittagspausen mit Euch verbracht habe. Unsere hochwissenschaftlichen Diskussionen zusammen mit den anderen im Aromalabor werde ich vermissen.

Des Weiteren danke ich Dr. Rainer Hegger und Michael Wormit für die hervorragende administrative Unterstützung.

Für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit danke ich Dirk Rehn, Jürgen Plötner, Michael Wormit, Stefan Knippenberg und meiner Frau Melanie Meye.

Zu guter letzt möchte ich meiner Familie danken, der diese Arbeit gewidmet ist. Meine Frau Melanie hat mir auch in stressigen Zeiten liebevoll zur Seite gestanden, mein Sohn Janis hat mir viel Freude und Ablenkung bereitet. Meine Eltern und Geschwister haben mich immer persönlich unterstützt.

Lebenslauf

Jan Hendrik Starcke

*24.02.1977 in Wolfenbüttel

verheiratet, ein Sohn

Abschlüsse

- | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------|
| 11/03 | Diplom in Mathematik bei Prof. Dr. Gert Lube (Universität Göttingen) |
| 06/96 | Abitur (Wilhelm-Gymnasium Braunschweig) |

Ausbildung

- | | |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| seit 09/04 | Promotion in der Theoretischen Chemie bei Prof. Dr. Andreas Dreuw an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt |
| 10/01 - 03/02 | Auslandssemester: Wirtschaftsmathematik an der Université Victor Segalen Bordeaux |
| 10/97 - 11/03 | Studium der Mathematik (Nebenfach Informatik) an der Georg August-Universität Göttingen |
| 07/06 - 06/07 | Wehrdienst beim Panzergrenadierbataillon 323 in Schwanewede |
| 08/83 - 05/96 | Schulbesuch |

Lehre und Wissenschaft

- | | |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10/04 - 06/09 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Frankfurt: Assistent der Vorlesungen des PTC-Instituts: <i>Thermodynamik (PC I)</i> , <i>Kinetik und Statistik (PC II)</i> , <i>Einführung in die Spektroskopie (PC III)</i> , <i>Theoretische Chemie I (TC I)</i> und <i>Mathematische Methoden zur Behandlung von naturwissenschaftlichen Problemen I und II</i> |
| 04/04 - 06/04 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Göttingen: Forschungsauftrag im Bereich Finite-Elemente-Methoden |
| 10/03 - 03/04 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Göttingen: Assistent der Vorlesung <i>Mathematik für Informatik-Anfänger (MaFIA I und II)</i> |

Posterpräsentationen

- 09/06 Symposium für theoretische Chemie in Berlin: *How much Double Excitation Character do the Lowest Excited States of Linear Polyenes have?*
- 09/07 Symposium für theoretische Chemie in Saarbrücken: *Algebraic Diagrammatic Construction for Open-Shell Molecules: A Study of Polyene Cations and Polyenyl Radicals*
- 09/08 Symposium für theoretische Chemie in Schladming: *Unrestricted Algebraic Diagrammatic Construction - A Promising ab initio Method for Excited States of Open-Shell Molecules*

Vorträge

- 11/05 Seminar über Elektronenstruktur und Quantenchemie in Frankfurt: *Configuration Interaction Part 2*
- 07/06 Seminar über Elektronenstruktur und Quantenchemie in Frankfurt: *Excited State Calculations and the Influence of Doubly Excited Configurations*
- 12/06 Seminar über Elektronenstruktur und Quantenchemie in Frankfurt: *Linear Response and Equation-of-Motion Methods*

Sprachkenntnisse

- | | |
|-------------|------------------------------|
| Englisch | fließend in Wort und Schrift |
| Französisch | fließend in Wort und Schrift |
| Russisch | erweiterte Grundkenntnisse |