

# **Fortgeschrittene Konzepte zur Identifizierung und effizienten Berechnung von Schwingungszuständen innerhalb des VCI-Verfahrens**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

**Tina Mathea**

aus Sindelfingen

Prüfungsausschussvorsitzender: Prof. Dr. Frank Gießelmann  
Hauptberichter: apl. Prof. Dr. Guntram Rauhut  
Mitberichter: Prof. Dr. Johannes Kästner

Tag der mündlichen Prüfung: 12. April 2022

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart  
Stuttgart 2022



# Kurzzusammenfassung

Akkurate quantenchemische Simulationen bieten eine Grundlage zur Interpretation, Verifizierung, Vorhersage und Ergänzung experimentell ermittelter Schwingungsspektren. Die Kombination hochauflösender Messungen und quantitativ aussagekräftiger Berechnungen liefert dabei einen umfassenden Blick in das Verhalten der untersuchten Systeme. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der präzisen und zugleich effizienten Berechnung anharmonischer Schwingungsspektren kleinerer molekularer Systeme mithilfe der Schwingungskonfigurationswechselwirkungstheorie (VCI-Verfahren), für welche quantenmechanische Konzepte die Grundlage liefern. Dabei birgt die Identifikation von Zustandsidentitäten und die Berechnung von Spektren größerer Systeme Herausforderungen, welche Gegenstand dieser Arbeit sind.

Im ersten Teil der Ausarbeitung werden physikalisch motivierte Verfahren präsentiert, welche die korrekte Ermittlung des Schwingungszustands von Interesse innerhalb konfigurationsselektiver VCI-Algorithmen, insbesondere bei der Verwendung von Koordinaten und Basisfunktionen ohne Symmetrie-Adaptierung, sicherstellen. Eng verbunden damit ist die vollständige Charakterisierung der VCI-Eigenzustände im Sinne der Quantenmechanik, welche in diesem Zusammenhang zwingend erforderlich ist. Um innerhalb der iterativen Bestimmung des Korrelationsraumes geeignete Basisfunktionen zur Darstellung des Zielzustands zu ermitteln, wird ein Schema zur Konstruktion physikalisch sinnvoller Referenzfunktionen eingeführt. Diese Startnäherungen werden sowohl zur Zustandsanalyse, welche die Identifikation des Zielzustands unter allen Eigenzuständen gewährleistet, als auch zur Bildung von Startvektoren für die iterative Eigenwertbestimmung herangezogen. Auf diese Weise wird stets der physikalisch sinnvolle Zustand der Auswahl der, den Korrelationsraum aufspannenden, Basisfunktionen zugrunde gelegt, welcher somit der Darstellung des gesuchten Zustands in der nötigen Genauigkeit Genüge tut.

Die Zuordnung relevanter Quantenzahlen und somit der Zustandsidentität wird auf Grundlage einer Berechnung von Überlappungsintegralen der VCI-Wellenfunktion mit den (harmonischen) Referenzfunktionen durchgeführt. In diesem Zusammenhang erfordert sowohl die Zustandsanalyse als auch die Transformation der Startvektoren die Berechnung (oftmals) mehrdimensionaler Integrale. Zur effizienten Auswertung dieser Integrale wird ein Algorithmus basierend auf einer Quadratur auf dünnen Gittern vorgestellt, wobei

---

mithilfe zahlreicher technischer Aspekte die nötige Genauigkeit des Ergebnisses der numerischen Integration sichergestellt wird.

Im Zusammenhang mit nicht-Abelschen Systemen erfordert die vollständige Charakterisierung der Schwingungszustände die Kenntnis der Quantenzahl  $l$  des Schwingungsdrehimpuls-Operators, welcher zusammen mit dem harmonischen Hamilton-Operator einen vollständigen Satz von kommutierenden Observablen bildet. Da einzelne reellwertige Basisfunktionen diese Information nicht unmittelbar abbilden können, führt dies zwangsläufig zu einer unausgewogenen Betrachtung innerhalb reellwertiger VCI-Algorithmen. Um die Anwendbarkeit der Implementierung auf Systeme nicht-Abelscher Punktgruppen zu erweitern, wird ein Verfahren vorgestellt, welches die Berücksichtigung zusätzlicher Quantenzahlen innerhalb der Rechnung ermöglicht. Dazu werden physikalisch aussagekräftige Linearkombinationen reeller Basisfunktionen konstruiert, welche einen wohldefinierten Wert für  $|l|$  aufweisen und sowohl als Referenzfunktionen für die Konfigurationsselektion, als auch als Startvektoren für die Eigenwertbestimmung fungieren. In dieser Art lassen sich Korrelationsräume ermitteln, welche zur Darstellung des gesuchten Zustands geeignet sind und einen zugehörigen Energieeigenwert der nötigen Genauigkeit liefern. Dem resultierenden Eigenzustand wird auf diese Weise überdies das korrekte Transformationsverhalten unter den Operationen der Punktgruppe aufgezwungen, was die Zuordnung einer irreduziblen Darstellung erlaubt.

Zur Vervollständigung der eindeutigen Charakterisierung von VCI-Eigenzuständen wird ein verallgemeinertes Schema zur Ermittlung von Symmetrieeigenschaften basierend auf der Anwendung eines Projektionsoperators präsentiert. Es erlaubt die Bestimmung der irreduziblen Darstellung unabhängig von den zugrunde liegenden Basisfunktionen und Koordinaten, was die Betrachtung direkter Produkte ersetzt und somit die Symmetrieeigenschaften von Wellenfunktionen von Systemen nicht-Abelscher Punktgruppen zugänglich macht.

Die Kombination aller genannten Methoden ermöglicht schließlich die Anwendung der konfigurationsselektiven VCI-Implementierung basierend auf reellen Basisfunktionen auf Systeme aller Punktgruppen und ermöglicht die Nutzung von in beliebig Jacobi-rotierten Normalkoordinaten dargestellten Potentialflächen, wodurch bestehende Limitierungen aufgehoben werden können.

Im zweiten Teil der Arbeit liegt der Fokus auf Laufzeitoptimierungen des Algorithmus. Um den Anwendungsbereich des Verfahrens zu erweitern, werden vier verschiedene physikalisch motivierte Methoden und Techniken präsentiert, welche der Reduktion der erforderlichen Rechenzeit dienen und größtenteils unabhängig voneinander sind: Grundlage einer effizienten Auswertung von Schwingungsdrehimpuls-Termen, welche insbesondere für

---

große Systeme die Bestimmung eines einzelnen VCI-Matrixelementes dominieren können, bilden analytische Ausdrücke, welche unter Ausnutzung physikalischer Symmetrien und mathematischer Eigenschaften hergeleitet werden. Es wird gezeigt, dass sie, obgleich äquivalent zur Ausgangsgleichung, eine deutlich vorteilhaftere Skalierung des Rechenaufwands mit der Systemgröße aufweisen und daher zu einer um einen Faktor zehn verkürzten Rechenzeit innerhalb des Matrixaufbaus, verglichen mit dem (bereits optimierten) Referenzalgorithmus, führen. Des Weiteren wird zum Zwecke der Reduktion auszuwertender Matrixelemente eine Methode zur effizienten Ausnutzung Slater-Condon-ähnlicher Regeln basierend auf einer geeigneten mathematischen Struktur, den so genannten Konfigurationsklassen, präsentiert. Aufgrund der Betrachtung größerer Konstrukte anstelle einzelner Konfigurationen lässt sich eine drastische Reduktion der nötigen Matrixelemente erzielen, was sich in einer Rechenzeitersparnis bezüglich der Summe aus VCI-Matrixaufbau und Konfigurationsselektion von circa einem Faktor sechs äußert. Zur Berücksichtigung von Zustandsinformationen jenseits der harmonischen Näherung, von Beginn der Rechnung an, wird ein Verfahren zur Verbesserung der Startnäherungen zur Konfigurationsselektion und der Eigenwertbestimmung eingeführt. Dazu wird die Referenzwellenfunktion in einem geeigneten Unterraum des initialen VCI-Konfigurationsraumes dargestellt, was sich vorteilhaft auf das Konvergenzverhalten und die numerische Stabilität des Algorithmus auswirkt und zu einer Ersparnis von ungefähr einem Fünftel der Gesamtrechenzeit führt. Zur Berechnung von Zuständen, welche eine sehr große Anzahl an Iterationen erfordern und/oder sehr rechenzeitintensive Eigenwertbestimmungen aufweisen, wird der Konfigurationsselektion ein modifiziertes Kriterium zugrunde gelegt. Im Rahmen dessen wird die echte VCI-Eigenfunktion durch eine VMP2-ähnliche Wellenfunktion ersetzt, wodurch intermediäre Eigenwertbestimmungen redundant werden und das Konvergenzverhalten hinsichtlich der Anzahl an Iteration und der Größe des Korrelationsraumes, insbesondere für Zustände mit ausgeprägtem Resonanzcharakter, wesentlich verbessert. Dies resultiert in einer um ungefähr die Hälfte reduzierten Gesamtrechenzeit. Zur Quantifizierung des Nutzens aller Konzepte werden ausführliche Benchmark-Rechnungen präsentiert.

Unter Berücksichtigung aller genannten Methoden lässt sich die Gesamtrechenzeit um ungefähr eine Größenordnung verkürzen, womit keine Einbußen hinsichtlich der erzielten Genauigkeit einhergehen. Zusammen mit den Methoden zur Zustandsidentifikation führt dies zu einer wesentlichen Erweiterung des Anwendungsbereichs des VCI-Verfahrens, was anhand einer aufwendigen Anwendungsrechnung für das Alkynylthiocyanat HCCNCS demonstriert wird. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung experimenteller Daten mit den durchgeführten Rechnungen, welche die Zustandszuordnung der experimentell bestimmten Banden erlauben.



# Abstract - Kurzzusammenfassung in englischer Sprache

Accurate quantum chemical simulations provide a tool for interpreting, verifying, predicting, and augmenting experimentally determined vibrational spectra. The combination of high-resolution measurements and quantitatively meaningful calculations provide detailed insight into the behavior of the investigated systems. This work deals with the accurate and efficient calculation of anharmonic vibrational spectra of small molecular systems using vibrational configuration interaction (VCI) theory, which is based on quantum mechanical concepts. The identification of state identities and the computation of spectra of large systems may be challenging tasks, which are the subject of this work.

In the first part, physically motivated methods for a correct determination of the vibrational state of interest within configuration-selective VCI algorithms are presented. In this context, a special focus is on coordinates and basis functions not being symmetry-adapted. Closely related to this aspect is the complete characterization of VCI eigenstates with respect to quantum mechanics, which is mandatory in this context. In order to determine appropriate basis functions within the iterative determination of the correlation space, a scheme for constructing physically meaningful reference functions is introduced. These functions are used for both, the state analysis, which ensures the correct picking of the target state out of all eigenstates, and rendering start vectors for the iterative eigenvalue solver. In this way, the physically meaningful state is used for configuration selection, which ensures the correlation space to appropriately represent the state of interest and leads to corresponding eigenvalues of the required accuracy.

The assignment of relevant quantum numbers, and thus of the state identity, is based on overlap integrals of the VCI wave function with (harmonic) reference functions. In this context, both, the state analysis and the transformation of the start vectors, require the calculation of (multidimensional) integrals. In order to efficiently evaluate these integrals, an algorithm based on sparse grid quadrature is presented. Numerous technical adjustments are necessary to ensure the required accuracy of the result of the numerical integration, which are discussed in detail.

---

Considering non-Abelian systems, the quantum number  $l$  corresponding to the (harmonic) vibrational angular momentum operator is necessary in order to fully characterize degenerate vibrational states. Since individual real-valued basis functions do not directly cover this information, this inevitably leads to an unbalanced treatment within real-valued VCI algorithms. In order to extend the applicability of the method to systems of non-Abelian point groups, a procedure to take additional quantum numbers into account is given. For this purpose, physically meaningful linear combinations of real basis functions are constructed, which have a well-defined value of  $|l|$  and render suitable reference functions for the configuration selection and appropriate start vectors for the iterative determination of eigenpairs. In this way, proper correlation spaces for representing the state of interest can be determined, which provide an associated energy eigenvalue of the required accuracy. Moreover, the resulting eigenstate transforms in a correct manner with respect to the operations of the point group, which allows the assignment of an irreducible representation.

To complete the unambiguous characterization of VCI eigenstates, a generalized scheme for reconstructing symmetry information, present in complex representations, based on projections operators is presented. Hence, the irreducible representation can be determined independently of the underlying basis functions and coordinates. This procedure replaces the consideration of direct products and thus makes the symmetry label of wave functions of systems of non-Abelian point groups accessible within the framework of real-based VCI.

Finally, the combination of all the methods mentioned above allows for the application of configuration-selective VCI implementations based on real basis functions to systems of all point groups and enables the use of potential surfaces represented in arbitrary Jacobi-rotated normal coordinates, thus overcoming existing limitations.

The second part of the work presented here concerns the increase of the efficiency of configuration-selective VCI algorithms. In order to extend the applicability of the method, four different physically motivated techniques are presented, which significantly reduce the required computation time and are mostly independent of each other: 1) By exploiting physical symmetries and mathematical properties, unrolled analytical expressions are derived, leading to an efficient evaluation of the vibrational angular momentum terms, which may dominate the determination of a single VCI matrix element, especially for large systems. Although the obtained expressions are equivalent to the initial equation, they provide an advantageous scaling of the computational effort with the system size and therefore reduce the computational time within the matrix set-up by a factor of ten in comparison to the (already optimized) reference algorithm. 2) Furthermore, for



---

the purpose of reducing the number of matrix elements to be evaluated, a method to efficiently exploit the analogs of the Slater-Condon rules is presented, which is based on a suitable mathematical structure called classes. Due to the consideration of large blocks instead of individual configurations a substantial reduction of the necessary matrix elements is obtained. Approximately a factor of six regarding the computational time for the VCI matrix set-up and the configuration selection can be saved using this approach. 3) In order to consider state information beyond the harmonic approximation right from the beginning of the calculation, a procedure to improve the starting wave function used for the configuration selection and the eigenvalue solver is introduced. For this purpose, the reference function is represented in a suitable subspace of the initial VCI configuration space, which improves both, the convergence behavior and the numerical stability of the algorithm, and leads to a saving of about one fifth of the total computational time. 4) In order to circumvent the computational bottleneck occurring in cases a large number of iterations is required and/or the determination of eigenpairs is computationally very demanding, a modified criterion for the configuration selection is employed. In this context, the genuine VCI eigenstate is replaced by a VMP2-like wave function, so that intermediate eigenvalue determinations become redundant. This procedure essentially improves convergence, which especially holds true for states having a pronounced resonance character, and results in an overall saving of about one half of the required computational time. Detailed benchmark calculations are presented to quantify the effects of all concepts mentioned.

Taking all methods developed into account, the total computational time can be reduced by about one order of magnitude, conserving accuracy. Combined with the methods for state identification, this leads to a substantial extension of the applicability of real-based configuration-selective VCI, which is demonstrated by applying it to the alkynyl thiocyanate HCCNCS. A very good agreement of experimental data with the numerical results is found and additionally the simulation allows to determine the state identity of the experimental bands.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract - Kurzzusammenfassung in englischer Sprache</b>	<b>vii</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Numerische Integrationsverfahren - Multivariate Quadraturmethoden . . .	5
2.1.1. Problemstellung und Notation . . . . .	6
2.1.2. Produktmethoden . . . . .	9
2.1.3. Quadratur auf dünnen Gittern - Smolyak-Ansatz . . . . .	10
2.2. Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie . . . . .	17
2.3. Beschreibung molekularer Schwingungen . . . . .	20
2.3.1. Quantenmechanische Behandlung von Molekülen . . . . .	20
2.3.2. Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	22
2.3.3. Wahl geeigneter Koordinaten . . . . .	25
2.3.4. Der Watson-Operator . . . . .	34
2.4. Verfahren zur Lösung des Schwingungsproblems . . . . .	40
2.4.1. Schwingungs-Selbstkonsistentes-Feld-Verfahren - VSCF . . . . .	40
2.4.2. Schwingungs-Møller-Plesset Störungstheorie - VMP2 . . . . .	44
2.4.3. Schwingungskonfigurationswechselwirkungstheorie - VCI . . . . .	46
2.5. Anwendungen der Gruppentheorie auf molekulare Schwingungen . . . . .	57
2.5.1. Grundlegende Definitionen und Konzepte der Gruppentheorie . . .	58
2.5.2. Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls . . . . .	61
2.5.3. Symmetrie von Normalkoordinaten . . . . .	61
<b>3. Entwickelte Methoden zur Ermittlung von Zustandsidentitäten</b>	<b>65</b>
3.1. Problemstellung und Motivation . . . . .	65
3.2. Zustandsanalyse und Startvektoren . . . . .	68
3.2.1. Bestimmung der Zustandsidentität . . . . .	68

3.2.2.	Physikalisch sinnvolle Startvektoren zum Zwecke der Eigenwertbestimmung . . . . .	70
3.3.	Effiziente Berechnung von Überlappungsintegralen . . . . .	71
3.3.1.	Kombinationstechnik für dünne Gitter . . . . .	72
3.3.2.	Wahl der univariaten Quadraturregel . . . . .	72
3.3.3.	Technische Aspekte . . . . .	78
3.4.	Behandlung entarteter Schwingungszustände . . . . .	80
3.4.1.	Quantenzahlen zur Charakterisierung entarteter Zustände . . . . .	81
3.4.2.	Verfahren zur Berücksichtigung zusätzlicher Quantenzahlen innerhalb reeller Basen . . . . .	83
3.4.3.	Anwendung des Verfahrens auf erste Obertöne entarteter Zustände . . . . .	85
3.4.4.	Basisfunktionen zur Bildung von Konfigurationen . . . . .	87
3.5.	Symmetriebestimmung von Schwingungszuständen . . . . .	87
3.5.1.	Voraussetzungen der eindeutigen Zuweisbarkeit irreduzibler Darstellungen innerhalb reeller Basen . . . . .	88
3.5.2.	Projektionsalgorithmus zur Bestimmung der irreduziblen Darstellung . . . . .	89
3.5.3.	Technische Aspekte und Implementierung . . . . .	91
3.6.	Behandlung von Zuständen mit ausgeprägtem Resonanzcharakter . . . . .	93
3.7.	Benchmarking aller entwickelter Methoden . . . . .	95
3.7.1.	Benchmarksysteme und Durchführung der Rechnungen . . . . .	95
3.7.2.	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	97
<b>4.</b>	<b>Entwickelte Laufzeitoptimierungen</b>	<b>121</b>
4.1.	Programmstruktur und Motivation . . . . .	121
4.2.	Benchmarksysteme . . . . .	125
4.3.	Berechnung von Schwingungsdrehimpulsbeiträgen . . . . .	126
4.3.1.	Ansatz . . . . .	126
4.3.2.	VAM-Terme nullter Ordnung . . . . .	129
4.3.3.	VAM-Terme erster Ordnung . . . . .	133
4.3.4.	Effizienz der Implementierung . . . . .	140
4.4.	Einführung von Konfigurationsklassen . . . . .	144
4.4.1.	Methode und technische Umsetzung . . . . .	145
4.4.2.	Ergebnisse der Benchmark-Rechnungen . . . . .	152
4.5.	Diagonalisierung von Unterräumen . . . . .	157
4.5.1.	Ansatz und Implementierung . . . . .	157
4.5.2.	Einfluss auf das Konvergenzverhalten - Benchmark-Rechnungen . . . . .	160

4.6. Ersetzung von Eigenvektor-Bestimmungen - VMP2-artige Wellenfunktionen	164
4.6.1. Methode und Implementierung . . . . .	165
4.6.2. Einfluss auf die Rechenzeit und die Genauigkeit . . . . .	168
4.7. Reduktion des Rechenaufwands bei Berücksichtigung aller entwickelter Methoden . . . . .	175
<b>5. Anwendung - Schwingungszustände eines Alkynylthiocyanats</b>	<b>181</b>
5.1. Systemspezifische Gegebenheiten . . . . .	182
5.2. Ermittlung der Schwingungsenergien . . . . .	185
5.3. Ergebnisse und Vergleich mit experimentellen Daten . . . . .	186
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>191</b>
<b>A. Hamilton-Operatoren in generalisierten Koordinaten</b>	<b>197</b>
<b>B. Das Schwingungsproblem - Weitere Lösungsverfahren</b>	<b>201</b>
B.1. CA-VSCF . . . . .	201
B.2. VMCSF . . . . .	202
B.3. VMRCI . . . . .	203
<b>C. Fließschema zur Bestimmung der Punktgruppe</b>	<b>205</b>
<b>D. Unterraumdiagonalisierung - Ergänzende Tabellen und Abbildungen</b>	<b>207</b>
<b>E. Ersetzung von Eigenwertbestimmungen - Ergänzende Tabellen</b>	<b>213</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>217</b>
<b>Zusammenfassung in englischer Sprache</b>	<b>237</b>
<b>Danksagung</b>	<b>243</b>



# Abkürzungsverzeichnis

BO	Born-Oppenheimer
CA-VSCF	„ <i>Configuration averaged Vibrational Self-Consistent Field-Theory</i> “, Konfigurationsgemittelttes Schwingungs-Selbstkonsistentes-Feld- Verfahren
CC	Clenshaw-Curtis
CI	„ <i>Configuration Interaction</i> “, Konfigurationswechselwirkungsverfahren
CPU	„ <i>Central Processing Unit</i> “, Zentrale Verarbeitungseinheit
GH	Gauß-Hermite
HF	Hartree-Fock
HO	Harmonischer Oszillator
IR	Infrarot
LNC	Lokalisierte Normalkoordinaten
NC	Normalkoordinaten
PES	„ <i>Potential Energy Surface</i> “, Potentialenergiefläche
PG	Produktgitter
RACE	„ <i>Residual based algorithm for the calculation of eigenpairs</i> “, Algorithmus zur Eigenwertbestimmung
RLNC	Rotierte lokalisierte Normalkoordinaten

RNC	Rotierte Normalkoordinaten
SG	„ <i>Sparse Grid</i> “, Dünnes Gitter
VAM	„ <i>Vibrational Angular Momentum</i> “, Schwingungsdrehimpuls
VCI	„ <i>Vibrational Configuration Interaction</i> “, Schwingungskonfigurationswechselwirkungstheorie
VMCSCF	„ <i>Vibrational Multiconfiguration Self-Consistent Field</i> “, Schwingungsmultikonfigurationsverfahren
VMP2	„ <i>Second Order Vibrational Møller-Plesset Perturbation Theory</i> “, Schwingungs-Møller-Plesset Störungstheorie
VPT2	„ <i>Vibrational Second-Order Perturbation Theory</i> “, Schwingungsstörungstheorie zweiter Ordnung
VSCF	„ <i>Vibrational Self-Consistent Field</i> “, Schwingungs-Selbstkonsistentes-Feld-Verfahren



# Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- Mathea, T. & Rauhut, G. (2020). Assignment of vibrational states within configuration interaction calculations. *J. Chem. Phys.*, 152(19), 194112. <https://doi.org/10.1063/5.0009732>
- Mathea, T., Petrenko, T. & Rauhut, G. (2021). VCI Calculations Based on Canonical and Localized Normal Coordinates for Non-Abelian Molecules: Accurate Assignment of the Vibrational Overtones of Allene. *J. Phys. Chem. A*, 125(4), 990–998. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c10429>
- Mathea, T. & Rauhut, G. (2021). Advances in vibrational configuration interaction theory - part 1: Efficient calculation of vibrational angular momentum terms. *J. Comput. Chem.*, 42(32), 2321–2333. <https://doi.org/10.1002/jcc.26762>
- Mathea, T., Petrenko, T. & Rauhut, G. (2022). Advances in vibrational configuration interaction theory - part 2: Fast screening of the correlation space. *J. Comput. Chem.*, 43(1), 6–18. <https://doi.org/10.1002/jcc.26764>
- Mathea, T., Lu, B., Zeng, X., Schröder, B. & Rauhut, G. (2022). A combined computational and experimental study on the vibrational structure of ethynyl isothiocyanate, HCCNCS, a molecule with a Champagne bottle potential. *J. Mol. Spectrosc.*, 386, 111626. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2022.111626>



# 1. Einleitung

Jedes molekulare System besitzt ein einzigartiges Schwingungsspektrum, welches es wie ein individueller und unverwechselbarer Fingerabdruck charakterisiert. Die Untersuchung der Schwingungsstruktur, welche Gegenstand der molekularen, experimentellen wie theoretischen, Schwingungsspektroskopie ist, stellt ein mächtiges Werkzeug zur Strukturaufklärung und ein Schlüsselkonzept zum Verständnis molekularer Eigenschaften dar. Selbst makroskopische Grundgrößen wie Temperatur und Konzentration einer Probe lassen sich aus solchen Spektren ableiten, weshalb die Schwingungsspektroskopie auch in praktischen Bereichen wie beispielsweise Qualitäts- und Prozesskontrolle Anwendung findet.

Die Genauigkeit spektroskopischer Methoden innerhalb der experimentellen Chemie hat in den letzten Jahren enormen Zuwachs erfahren. Das Gegenstück zu experimentellen Untersuchungen bilden numerische Berechnungen basierend auf theoretischer Modellentwicklung. Sie dienen der Verifizierung, der Vorhersage, sowie der Analyse experimenteller Ergebnisse und sind zu deren Interpretation unabdingbar. Ein Großteil der relevanten Information wird dabei von der mathematischen und physikalischen Struktur der Schwingungsenergieniveaus beziehungsweise den Frequenzen der Übergänge getragen, welche unmittelbare Rückschlüsse auf eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften und die Struktur molekularer Verbindungen erlaubt. Zur präzisen Berechnung quantitativ aussagekräftiger Ergebnisse und einer physikalisch sinnvollen Deutung von Molekülspektren ist im Rahmen der theoretischen Behandlung die Verwendung quantenmechanischer Konzepte nahezu alternativlos. Aufgrund der enormen Fortschritte experimenteller Methoden wachsen auch die Anforderungen an quantenchemische Simulationen, mit welchen sich auch die vorliegende Arbeit befasst.

Die Berechnung akkurater anharmonischer Schwingungsspektren ist mit einem enormen Rechenaufwand verbunden. Im Wesentlichen werden zur numerischen Bestimmung solcher Spektren entweder störungstheoretische Ansätze [1–3] oder variationelle Methoden [4–7] verwendet, zur Bestimmung von Spektren größerer Moleküle kann es sich anbieten, die Spektren aus Dynamikrechnungen [8, 9] abzuleiten. Eines der am häufigsten verwendeten Verfahren stellt dabei die Schwingungsstörungstheorie zweiter Ordnung („*Vibrational Second-Order Perturbation Theory*“, VPT2) [10] dar. Obgleich sich mit dieser Methode

oftmals gute Ergebnisse erzielen lassen, so besitzt sie allerdings zwei wesentliche Nachteile: Zum einen ist die mit diesem Ansatz erzielte Genauigkeit nicht für alle Anwendungen ausreichend, zum anderen stellt diese Methode keine Schwingungswellenfunktion, mithilfe derer sich weitere Größen von Interesse bestimmen ließen, bereit. Mithilfe variationeller Verfahren können hingegen (im Prinzip) beliebig genaue Ergebnisse generiert werden. Zur Berechnung von Schwingungsspektren kleinerer Moleküle und molekularer Cluster stellt im Bereich der Schwingungskorrelationsmethoden dabei das so genannte Schwingungskonfigurationswechselwirkungsverfahren („*Vibrational Configuration Interaction*“, VCI) den Goldstandard dar, da es eine äußerst akkurate Ermittlung von Schwingungsenergien ermöglicht [11–15]. Es bietet die Möglichkeit einer (theoretisch) exakten Entwicklung der vollständigen Schwingungswellenfunktion in einer gegebenen Basis und erlaubt daher eine einfache systematische Verbesserung der Ergebnisse. Abhängig von der Qualität der zugrunde liegenden Potentialflächen können Genauigkeiten im Bereich von  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$  erreicht werden [3, 11, 16–18], weswegen das Verfahren bei vielen Anwendungen Einsatz findet und auch Gegenstand dieser Arbeit ist.

Mit der Erzielung derartig hoher Genauigkeiten geht innerhalb des VCI-Verfahrens allerdings ein, im Vergleich mit manchen anderen Methoden, sehr großer Rechenaufwand einher, weshalb ein primäres Interesse der Optimierung entsprechender Implementierungen gilt. Bislang sind viele Konzepte, welche eine Reduktion der erforderlichen Rechenzeit bezwecken, entwickelt worden [19–31], wobei über die Jahre teilweise enorme Fortschritte verzeichnet wurden. In diesem Zusammenhang wurde eine entscheidende Steigerung der Effizienz von VCI-Algorithmen durch die Einführung einer Konfigurationsselektion [20–23] erzielt, auf deren Basis viele Systeme erst numerisch zugänglich geworden sind. Dennoch stellt die unvorteilhafte Skalierung der Dimension des Korrelationsraumes mit der Systemgröße eine der entscheidenden Limitierungen hinsichtlich der Anwendbarkeit des VCI-Verfahrens dar, welche sich an mehreren Stellen im Algorithmus äußert. Ein Ziel dieser Arbeit besteht daher in der Entwicklung neuer Konzepte und Techniken zur Erweiterung des Anwendungsbereichs des Verfahrens, so dass größere und komplexere Systeme als bisher mit dieser Methode untersucht werden können.

Innerhalb der konkreten Berechnung von Schwingungsenergien mithilfe von VCI spielt jedoch nicht nur die erforderliche Rechenzeit eine entscheidende Rolle, sondern es kommt hierbei auch noch ein weiterer, ausschlaggebender Aspekt mit einem gewichtigen Einfluss auf die Genauigkeit des Ergebnisses zum Tragen: Für die Interpretation der Schwingungsspektren stellt die Zustandsidentität einzelner Schwingungsübergänge eine wichtige Informationsquelle dar. Die korrekte Zuordnung derselben erfordert die Kenntnis aller physikalisch relevanter Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften, welche zusammenge-

---

nommen den Zustand des Systems im Sinne der Quantenmechanik eindeutig festlegen, sofern ein (sinnvoller) vollständiger Satz von kommutierenden Observablen zugrunde gelegt wird. In variationellen Verfahren wie dem VCI-Verfahren gibt der führende Koeffizient der Entwicklung des Eigenzustands in vielen Fällen Auskunft über dessen Identität und ist ausreichend für eine eindeutige Identifizierung derselben. Werden allerdings spezielle Koordinatensysteme, wie beispielsweise lokalisierte kanonische Normalkoordinaten, verwendet oder sollen Obertöne von Molekülen nicht-Abelscher Punktgruppen unter Verwendung reeller Basisfunktionen bestimmt werden, ist die Ermittlung der Zustandszugehörigkeit mit Herausforderungen verbunden. Generell führt die Verwendung von nicht-symmetrieadaptierten Koordinaten oder Basisfunktionen zu anspruchsvollen Situationen hinsichtlich der Zustandsidentifizierung. Das Problem der Zustandsidentifikation ist jedoch nicht ausschließlich auf die Kenntnis von Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften beschränkt, sondern eng mit der numerischen Bestimmung des VCI-Eigenzustands als solchem verbunden und somit vielmehr ein integraler Bestandteil des Algorithmus, welcher maßgeblich über die Qualität des resultierenden Ergebnisses entscheidet. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung iterativer VCI-Implementierungen.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit umfasst daher zwei verschiedene Aspekte: Zum einen gilt das Interesse der Entwicklung einer vollständig automatisierten und verallgemeinerten Identifizierung der Zustandsidentität innerhalb von VCI-Rechnungen, auf deren Grundlage sich, unabhängig von der Punktgruppe und den gewählten Koordinaten sowie Basisfunktionen, das physikalisch sinnvolle Resultat für den zugehörigen Energieeigenwert ermitteln lässt. In einem zweiten Schritt soll dieses Ergebnis in einer möglichst kurzen Zeit bestimmt werden, wobei eine gleichbleibende Genauigkeit obligatorisch ist. Daraus ergibt sich folgender Aufbau der Arbeit: Dem Hauptteil der Arbeit geht eine Darstellung erforderlicher theoretischer Grundlagen und grundlegender mathematischer Konzepte voraus, welche die Basis für die folgenden Ausführungen und entwickelten Methoden bilden (Kapitel 2). Der Entwicklungsteil selbst gliedert sich in zwei Teile: In Kapitel 3 werden auf quantenmechanischen Überlegungen beruhende Methoden präsentiert, welche die eindeutige und vollständige Charakterisierung von Schwingungszuständen im Sinne der Quantenmechanik ermöglichen und die Ermittlung eines akkuraten und aussagekräftigen Ergebnisses sicherstellen. Kapitel 4 ist Laufzeitoptimierungen gewidmet und enthält verschiedene physikalisch motivierte Konzepte und Techniken, welche zu einer deutlichen Reduktion des benötigten Rechenaufwands und somit zu einer wesentlichen Effizienzsteigerung des Algorithmus führen. Die Kombination der genannten Verfahren resultiert in einem effizienten und numerisch robusten Algorithmus, der in Kapitel 5 auf ein numerisch schwer zu handhabendes System angewendet wird, welches durch

## 1. Einleitung

---

die Erweiterungen erst rechen­technisch zugänglich wurde. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse in Kapitel 6.

Alle der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden wurden im Algorithmus des im Programmpaket quantenchemischer *ab initio* Programme MOLPRO [32] verfügbaren VCI-Implementierung umgesetzt.

## 2. Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel dient der Darstellung theoretischer Grundlagen, welche zum Verständnis der vorliegenden Arbeit nötig sind. Zunächst wird dabei eine Einführung in numerische Integrationsverfahren für multivariate Funktionen mit Hauptaugenmerk auf Dünngittermethoden gegeben, sowie für diese Arbeit relevante Elemente der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie zusammengefasst. Anschließend wird in kompakter Form die quantenmechanische Behandlung des Schwingungsproblems dargestellt. Dabei wird hauptsächlich auf ein spezielles Verfahren zur Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung, das Schwingungskonfigurationswechselwirkungsverfahren, eingegangen, welches Gegenstand dieser Arbeit ist.

### 2.1. Numerische Integrationsverfahren - Multivariate Quadraturmethoden

Multivariate Integrale treten in zahlreichen mathematischen Modellen aus Physik, Chemie, Finanzmathematik und vielen weiteren Gebieten auf. Sie spielen in einer Vielzahl von Anwendungsfeldern, wie beispielsweise der statistischen Mechanik, bei der Diskretisierung partieller Differential- und Integralgleichungen und der numerischen Bestimmung von Pfadintegralen eine zentrale Rolle [33]. In vielen Fällen sind diese Integrale nicht analytisch zugänglich, sondern müssen numerisch bestimmt werden. Die numerische Berechnung solcher Integrale stellt jedoch gerade für höhere Dimensionen oftmals eine Herausforderung dar. Die Verwendung von Standardverfahren wie einem Tensorproduktansatz führt aufgrund des sogenannten „Fluchs der Dimensionalität“ („*Curse of Dimensionality*“, der Terminus geht auf Bellman (1957) [34, 35] zurück) zu einem eingeschränkten praktischen Nutzen. In diesem Fall skaliert der Rechenaufwand exponentiell mit der Dimension des Problems. Dies führte zur Entwicklung alternativer Methoden, welche unabhängig oder nahezu unabhängig von der betrachteten Dimension sind, z.B. Monte-Carlo- [36, 37] und Quasi-Monte-Carlo-Verfahren [37, 38], Näherungsmethoden unter Verwendung neuronaler Netze [39, 40], „*Lattice Methods*“ [41] und viele weitere (siehe [33] und Zitate darin).

Ein populärer und häufig verwendeter Ansatz stammt von dem russischen Mathemati-

ker Sergey A. Smolyak [42] und basiert auf der Verwendung sogenannter dünner Gitter („*Sparse Grids*“, SG). Smolyaks Methode wurde vielfach angewandt und weiterentwickelt [43, 44, 46–49] und erwies sich auch für die in dieser Arbeit auftretenden Anforderungen als zielführend. Für spezielle Funktionenklassen ist dabei die Anzahl der erforderlichen Funktionsauswertungen, bis auf einen logarithmischen Faktor, unabhängig von der Dimension des Problems [33]. In diesem Unterkapitel sollen die erforderlichen theoretischen Grundlagen für das Verständnis der Dünngitterintegration gelegt und die verwendete Notation eingeführt werden. Dazu wurde sich hauptsächlich an den Darstellungen von Gerstner und Griebel [33], Novak und Ritter [46, 50] und Holtz [51], orientiert.

### 2.1.1. Problemstellung und Notation

Man ist im Folgenden an der numerischen Berechnung  $d$ -dimensionaler Integrale  $I^d$

$$I^d f := \int_{\Omega^d} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (2.1)$$

einer multivariaten Funktion  $f \in C^r(\Omega^d)$  über einen  $d$ -dimensionalen Bereich  $\Omega^d$  interessiert. Dabei ist  $C^r$  definiert als

$$C^r := \left\{ f : \Omega^d \rightarrow \mathbb{R}, \left\| \frac{\partial^s f}{\partial x^s} \right\|_{\infty} < \infty, s \leq r \right\}, \quad (2.2)$$

wobei  $r \in \mathbb{N} \cup \{0\}$  und  $\Omega \subset \mathbb{R}$  eine nichtleere, offene Teilmenge von  $\mathbb{R}$  ist. Zur Vereinfachung aller weiteren Betrachtungen und ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird, in Anlehnung an andere Autoren [33, 46, 50], der  $d$ -dimensionale Einheitswürfel  $\Omega^d$  mit  $\Omega := [-1, 1]$  als Integrationsbereich<sup>2</sup> gewählt. Die hier zusammengefassten Ergebnisse können jedoch leicht auf ein beliebiges Gebiet erweitert werden.

Viele numerische Methoden nähern das  $d$ -dimensionale Integral (2.1) durch eine gewichtete Summe  $Q_n f$  von  $n$  Funktionsauswertungen  $f(\mathbf{x}_i)$  an den Stützstellen  $\mathbf{x}_i \in \Omega^d$  mit Gewichten  $w_i \in \mathbb{R}$ , d.h.

$$Q_n f := \sum_{i=1}^n w_i f(\mathbf{x}_i). \quad (2.3)$$

Abhängig von der Wahl der Gewichte und Stützstellen wird zwischen statistischen Methoden (z.B. Monte-Carlo-Verfahren), Verfahren basierend auf Zahlentheorie („*Number*

---

<sup>1</sup>Die Smolyak-Quadratur ist unter vielen weiteren Bezeichnungen wie Dünngittermethode [43], „*Boolean Method*“ [44] und „*Discrete Blending Method*“ [45] bekannt.

<sup>2</sup>An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass rechteckige Bereiche  $[a_1, b_1] \times \dots \times [a_d, b_d]$  mithilfe einer linearen Transformation auf den Einheitswürfel transformiert werden können [52].



*Theoretic Methods*“, z.B. Quasi-Monte-Carlo-Verfahren) und polynombasierten Methoden (Produktregeln, Dünngittermethoden und andere interpolatorische Quadraturformeln) [52] unterschieden. Die Stützpunkte der letzten Gruppe werden oftmals so gewählt, dass sie bestimmte Polynome exakt integrieren.

In dieser Arbeit soll die Dünngittermethode nach Smolyak verwendet werden. Zwar lässt sich beispielsweise das Monte-Carlo-Verfahren wesentlich einfacher implementieren, allerdings zeigt die Smolyak-Methode für glatte Integranden, wie sie in dieser Arbeit auftreten, eine höhere, von der Dimension nahezu unabhängige Konvergenzrate [33, 53] und ermöglicht die Angabe einer Fehlerschranke. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die Verwendung dünner Gitter sich bereits bei anderen Anwendungen im Rahmen der Schwingungsstrukturtheorie als zielführend erwiesen hat, wie beispielsweise in diversen Arbeiten von Carrington [54–56], wo sie unter anderem zur Interpolation [57, 58] eingesetzt werden.

## Notation

Zur Einführung der, für die Beschreibung der Quadratur auf dünnen Gittern verwendeten, Notation wird zunächst der Fall einer univariaten Funktion  $f : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ , deren Integral bestimmt werden soll, betrachtet, d.h.

$$I^1 f = \int_{-1}^1 f(x) dx \approx \sum_{i=1}^n w_i f(x_i) \quad (2.4)$$

soll durch eine gewichtete Summe von Funktionswerten genähert werden. Dabei sei wieder  $w_i \in \mathbb{R}$  und  $x_i \in \Omega$ . Die Quadratur einer eindimensionalen Funktion wurde in der Literatur bereits vielfach untersucht. Es steht daher eine Vielzahl verschiedener Quadraturregeln mit unterschiedlichen Eigenschaften für die verschiedensten Zwecke zur Verfügung. Zwei große Gruppen sind im Rahmen dieser Arbeit zu erwähnen, die Newton-Cotes-Formeln (siehe z.B. [59]), zu welchen beispielsweise die Rechtecksregel und die Trapezregel gehören, und die Gauß-Quadraturformeln (siehe z.B. [60]) wie beispielsweise die Gauß-Legendre-, Gauß-Tschebyscheff- und Gauß-Hermite-Integration. Für weiterführende Informationen zu eindimensionalen Quadraturformeln sei auf [59–61] verwiesen. Eine für diese Arbeit relevante Auswahl eindimensionaler Quadraturregeln findet sich in Abschnitt 3.3.2.

Im Folgenden bezeichne  $Q_i^1 f$  eindimensionale Quadraturformeln für univariate Funk-

## 2. Theoretische Grundlagen

---

tionen  $f : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ , d.h. es wird

$$Q_l^1 f := \sum_{i=1}^{n_l^1} w_{l,i} f(x_{l,i}) \quad (2.5)$$

mit den Abszissen  $x_{l,i} \in \Omega$  und den Gewichten  $w_{l,i} \in \mathbb{R}$  definiert. Dabei wird jeder Quadraturformel ein Level  $l \in \mathbb{N}$  zugeordnet. Die Anzahl  $n_l^1$  der verwendeten Punkte ist von der Quadraturmethode und vom Level abhängig. Je größer  $l$ , desto größer ist  $n_l^1$  und somit umso höher die Genauigkeit der Näherung (2.5).

In derselben Notation kann die Näherung (2.3) des  $d$ -dimensionalen Integrals (2.1) als gewichtete Summe von  $n_l^d$  Funktionsauswertungen

$$Q_l^d f := \sum_{i=1}^{n_l^d} w_{l,i} f(\mathbf{x}_{l,i}) \quad (2.6)$$

dargestellt werden, wobei  $n_l^d < n_{l+1}^d$  gilt. Das der Quadratur zugrunde liegende Gitter  $\Gamma_l^d$ , welches die Menge aller Stützpunkte darstellt, ist dabei gegeben durch [33]

$$\Gamma_l^d := \{\mathbf{x}_{l,i} : 1 \leq i \leq n_l^d\} \subset \Omega^d. \quad (2.7)$$

Im Zusammenhang mit der mehrdimensionalen Quadratur auf dünnen Gittern kommen sogenannten *geschachtelten* Quadraturregeln eine besondere Bedeutung zu, weil deren Verwendung zu einem besonders geringen Rechenaufwand führt. Dies rührt daher, dass Funktionsauswertungen an den jeweiligen Stützstellen wiederverwertet werden können. Quadraturregeln werden im Folgenden als *geschachtelt* („*nested*“) bezeichnet, wenn die zugehörigen Gitter geschachtelt sind, d.h. wenn

$$\Gamma_l^d \subset \Gamma_{l+1}^d \quad (2.8)$$

gilt.

Um die Qualität der Ergebnisse verschiedener Quadraturformeln vergleichen zu können, wird der Fehler  $E_l^d f$ , der gegeben ist durch [33]

$$E_l^d f := |I^d f - Q_l^d f|, \quad (2.9)$$

bezogen auf das exakte Ergebnis, bestimmt. Im Falle univariater Funktionen  $f \in C^r(\Omega)$

lässt sich für die Fehlerschranke

$$|E_l^1 f| = \mathcal{O}\left((n_l^1)^{-r}\right) \quad (2.10)$$

finden, sofern interpolatorische Quadraturformeln mit positiven Gewichten verwendet werden [33], was zum Beispiel für die Clenshaw-Curtis-, Gauß-Legendre- und Gauß-Patterson-Formeln [62] gegeben ist.

## 2.1.2. Produktmethoden

Es soll nun die einfachste Methode der multivariaten Quadratur eingeführt werden, die Quadratur unter Verwendung sogenannter Produktgitter. Produktgitter lassen sich über direkte Produkte der Gewichte und Stützstellen eindimensionaler Quadraturregeln erzeugen [46].

Zur numerischen Integration multivariater Funktionen  $f \in C^r(\Omega^d)$ ,  $f(\mathbf{x}) = f(x_1, \dots, x_d)$  kann im einfachsten Fall ein solches Tensorprodukt von  $d$  univariaten Quadraturformeln (2.5) mit jeweils gleichem Level  $l$  verwendet werden. So ergibt sich

$$Q_l^d f = \underbrace{\left(Q_l^1 \otimes \dots \otimes Q_l^1\right)}_{d \text{ Faktoren}}(f). \quad (2.11)$$

Allgemeiner können, zur Erhöhung der Flexibilität, für die verschiedenen Dimensionen  $j$  unterschiedliche Level  $k_j$  verwendet werden. Das Tensorprodukt der eindimensionalen Quadraturformeln ergibt sich dabei nach

$$\begin{aligned} \left(Q_{k_1}^1 \otimes \dots \otimes Q_{k_d}^1\right)(f) &:= \sum_{i_1=1}^{n_{k_1}^1} \dots \sum_{i_d=1}^{n_{k_d}^1} f(x_{k_1, i_1}, \dots, x_{k_d, i_d}) \cdot (w_{k_1, i_1} \cdot \dots \cdot w_{k_d, i_d}) \\ &= w_{k_1, i_1, \dots, k_d, i_d} f(x_{k_1, i_1}, \dots, x_{k_d, i_d}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

aus allen möglichen Kombinationen der zugrunde liegenden Stützstellen für den eindimensionalen Fall. Die verwendeten Gewichte  $w_{k_1, i_1, \dots, k_d, i_d} = \prod_{j=1}^d w_{k_j, i_j}$  sind Produkte der Gewichte  $w_{k_j, i_j} \in \mathbb{R}$  der eindimensionalen Quadraturformeln (2.5). Gleichung (2.12) definiert somit eine  $d$ -dimensionale Quadraturregel, welche  $n_l^d = (n_l^1)^d$  Funktionsauswertungen erfordert.

Ein Vorteil von Produktmethoden besteht darin, dass sie für Polynome exakt sind, falls die gewählte zugrunde liegende univariate Methode (2.5) für Polynome exakt ist. Demnach wird der Grad der Exaktheit in Produktgittern konserviert [52]. Der Fehler  $E_l^d$  nach

Gleichung (2.9), der sich bei Verwendung eines Produktgitters mit Level  $l$  im Vergleich zum exakten Ergebnis ergibt, ist für eine Funktion  $f \in C^r(\Omega^d)$  bei Verwendung einer zugrunde liegenden eindimensionalen, interpolatorischen Quadraturregel mit positiven Gewichten (vergleiche Gleichung (2.10)) gegeben durch [61]

$$|E_l^d f| = \mathcal{O}\left(\left((n_l^1)^d\right)^{-r/d}\right). \quad (2.13)$$

Die Konvergenzrate sinkt folglich exponentiell mit der betrachteten Dimension und der „Fluch der Dimensionalität“ schlägt sich damit in der Konvergenzrate nieder. Eine Reduktion der Anzahl der Punkte  $(n_l^1)^d$  stellt in diesem Zusammenhang keine Option dar, da in diesem Fall auch die Genauigkeit abnimmt. Somit erfordert die Integration auf einem Punktgitter  $(n_l^1)^d$  Stützstellen und ebenso viele Funktionsauswertungen, welche mit den entsprechenden Gewichten gemäß Gleichung (2.12) aufsummiert werden müssen. Dies führt auf technischer Ebene, d.h. bei der konkreten Implementierung von Produktmethoden, zu verschiedenen Problemen praktischer Natur: a) Die Auswertung der Funktion an vielen verschiedenen Stellen kann unter Umständen einen großen Rechenaufwand erfordern, beispielsweise wenn zur Berechnung des Funktionswerts die Lösung einer partiellen Differentialgleichung oder andere rechenintensive Schritte nötig sind. b) Die Anzahl der Stützstellen, auf die innerhalb der Berechnung zugegriffen werden muss (und die darüber hinaus auch im Speicher hinterlegt werden müssen), hängt exponentiell von der Dimension ab. c) Auf technischer Ebene steigt auch die Anzahl der Rechenoperationen beziehungsweise Schleifendurchläufe (Skalierung ebenso mit  $(n_l^1)^d$ ), welche zur Bestimmung der Summe (2.12) nötig sind, exponentiell mit der Dimension.

Alle drei Aspekte führen dazu, dass Produktmethoden einen eingeschränkten praktischen Nutzen aufweisen. Wie im Folgenden erläutert wird, kann die Skalierung des Rechenaufwands mit der Dimension unter Verwendung der Dünngittermethode von Smolyak deutlich verbessert werden, sodass sie sich zur akkuraten und dennoch effizienten numerischen Bestimmung auch höherdimensionaler Integrale, wie sie im Rahmen dieser Arbeit benötigt werden, eignet.

### 2.1.3. Quadratur auf dünnen Gittern - Smolyak-Ansatz

Mithilfe des Dünngitter-Ansatzes von Smolyak [42] kann das Verhalten aus Gleichung (2.13) deutlich verbessert und somit der „Fluch der Dimensionalität“ bis zu einem gewissen Grad gebrochen werden. Die Dünngitter-Methode basiert auf der Zerlegung der Quadraturformel (2.12) in eine unendliche Teleskopsumme, welche an einer bestimmten Stelle abgebrochen wird [51]. Daraus folgt eine Quadraturregel, die sich als gewichtete

Summe von Produktgittern ergibt, welche selbst wiederum aus eindimensionalen Regeln gebildet werden. Die Auswahl der verwendeten Produktgitter ergibt sich aus einer Kosten-Nutzen-Betrachtung, welche Aufwand und Genauigkeit gegeneinander abwägt. Seit Smolyaks Idee im Jahre 1963 wurden im Laufe der Zeit verschiedene Möglichkeiten, die Summe abzubrechen [51], entwickelt, wie beispielsweise die *klassische Konstruktion* [42], die „*Generalized Construction*“ [33, 49] und die „*Dimension-adaptive Construction*“ [53]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die klassische Konstruktion betrachtet.

### Darstellung über Differenzregeln

Die Konstruktion einer mehrdimensionalen Quadraturregel nach Smolyak basiert, wie das direkte Produktgitter aus Abschnitt 2.1.2, auf einem Produktansatz. Die von Smolyak [33, 42] betrachteten Funktionenklassen sind Räume

$$W^r(\Omega^d) := \left\{ f : \Omega^d \rightarrow \mathbb{R}, \left\| \frac{\partial^{(s_1+\dots+s_d)} f}{\partial x_1^{s_1} \dots \partial x_d^{s_d}} \right\|_{\infty} < \infty, s_i \leq r \right\}, \quad (2.14)$$

von Funktionen  $f$  mit beschränkten gemischten partiellen Ableitungen der Ordnung  $r$ . Smolyaks Dünngitter-Konstruktion lässt sich für Funktionen  $f \in W^r(\Omega^d)$  schreiben als [33]

$$Q_l^d f := \sum_{|\mathbf{k}|_1 \leq l+d-1} \left( \Delta_{k_1}^1 \otimes \dots \otimes \Delta_{k_d}^1 \right) f, \quad (2.15)$$

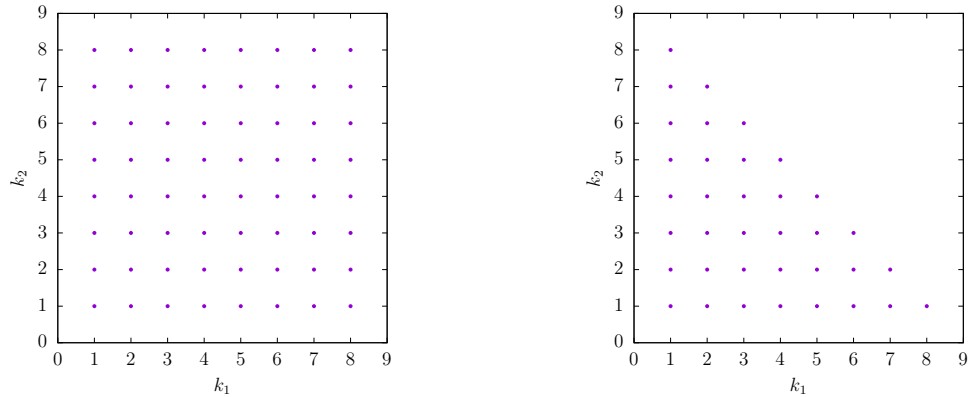
mit  $l \in \mathbb{N}$  und  $\mathbf{k} \in \mathbb{N}^d$ , wobei  $\Delta_k^1 f$  die Differenz zweier eindimensionaler Quadraturformeln

$$\Delta_k^1 f := \left( Q_k^1 - Q_{k-1}^1 \right) f \quad (2.16)$$

mit  $Q_0^1 f := 0$  bezeichnet. In Gleichung (2.15) werden demnach Tensorprodukte von Differenzformeln betrachtet. Diese stellen Quadraturformeln auf der Schnittmenge  $\Gamma_k^1 \cup \Gamma_{k-1}^1$  dar, welche im geschachtelten Fall identisch zu  $\Gamma_k^1$  ist. Für die Konstruktion der  $d$ -dimensionalen Quadraturformel nach Gleichung (2.15) werden jedoch nur solche Produkte ausgewählt und schließlich aufsummiert, welche die Bedingung  $|\mathbf{k}|_1 \leq l + d - 1$  erfüllen.  $|\mathbf{k}|_1$  bezeichnet dabei einen sogenannten Multiindex und ist gegeben als Summe der Level  $k_i$  der 1d-Regeln, d.h. es ist

$$|\mathbf{k}|_1 = \sum_{j=1}^d k_j. \quad (2.17)$$

In diesem Zusammenhang lässt sich feststellen, dass für den in Abschnitt 2.1.2 einge-



(a) Level im zweidimensionalen Produktgitter (b) Level im zweidimensionalen dünnen Gitter

Abbildung 2.1.: Mögliche Level in zweidimensionalen Quadraturformeln (a) in Produktgittern und (b) in dünnen Gittern bei Einschränkung der Summation nach der klassischen Methode.

fürten Tensorproduktansatz

$$Q_l^d f = \sum_{\max\{k_1, \dots, k_d\} \leq l} \left( \Delta_{k_1}^1 \otimes \dots \otimes \Delta_{k_d}^1 \right) f \quad (2.18)$$

gilt, d.h. über alle möglichen Indizes summiert wird. Anschaulich gesehen beinhaltet die Produktmethode (2.18) demnach eine Summation über einen  $d$ -dimensionalen Hyperwürfel mit Kantenlänge  $l$ , während in (2.15) nur über einen Simplex  $|\mathbf{k}|_1 \leq l + d - 1$  mit Kantenlänge  $l$  summiert wird. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts ist der zweidimensionale Fall in Abbildung 2.1 dargestellt.

### Konstruktion dünner Gitter

Die Konstruktion eines dünnen Gitters soll nun etwas detaillierter betrachtet und an einem konkreten Beispiel für den zweidimensionalen Fall illustriert werden. Dazu werden zunächst eindimensionale Differenzgitter

$$\Theta_l^1 := \Gamma_l^1 \setminus \Gamma_{l-1}^1 \quad (2.19)$$

betrachtet, wobei mit  $\Gamma_l^1$  Gitter der eindimensionalen Quadraturformeln (vergleiche Gleichung (2.7)) bezeichnet werden und  $\Gamma_0^1 := \emptyset$  gilt. Gleichung (2.19) bezieht sich dabei auf die Verwendung geschachtelter 1d-Regeln, im Falle nicht-geschachtelter Quadraturformeln

ist

$$\Theta_l^1 := \Gamma_l^1. \quad (2.20)$$

Das dünne Gitter, auf welchem die Quadratur (2.15) ausgeführt wird, ist dann gegeben durch die Vereinigungsmenge

$$\Gamma_l^d = \bigsqcup_{|\mathbf{k}|_1 \leq l+d-1} \Gamma_{k_1}^1 \times \cdots \times \Gamma_{k_d}^1 \quad (2.21)$$

paarweise disjunkter Gitter  $\Gamma_{k_1}^1 \times \cdots \times \Gamma_{k_d}^1$ .

Für den praktischen Gebrauch ist zu beachten, dass die Anzahl der Punkte im dünnen Gitter maßgeblich von der verwendeten eindimensionalen Quadraturregel abhängt. Sind die Punkte und damit die entsprechenden Gitter geschachtelt (siehe Gleichung (2.8)), so besitzt das resultierende dünne Gitter deutlich weniger verschiedene Punkte, als wenn dies nicht der Fall ist. Vor allem bei Anwendungen, in welchen eine einzelne Funktionsauswertung sehr aufwendig ist, ist die Verwendung geschachtelter 1d-Regeln hinsichtlich der Rechenzeit vorteilhaft und daher zu bevorzugen.

In Abbildung 2.2 ist schematisch die Konstruktion eines dünnen Gitters mit  $l = 3$  basierend auf der Gauß-Hermite-Regel [60] für den zweidimensionalen Fall dargestellt. Gemäß Gleichung (2.21) wird die Vereinigungsmenge solcher Differenzgitter, welche die Bedingung  $|\mathbf{k}|_1 \leq l + d - 1$ , im konkreten Beispiel also  $|\mathbf{k}|_1 \leq 4$ , erfüllen, gebildet. Da die Gauß-Hermite-Regel keine geschachtelten Punkte erzeugt, gilt Gleichung (2.20). Aus der eindimensionalen Regel ergeben sich also 1,3 und 7 Punkte für  $k = 1, 2, 3$ . Die farbig unterlegten Gitter werden nach Gleichung (2.21) zum dünnen Gitter rechts unten in Abbildung 2.2 kombiniert. Die grau unterlegten Gitter hingegen werden für die Konstruktion nicht benötigt. Das volle Produktgitter mit Level  $l = 3$  (drittes von links, unterste Reihe) besitzt 49 verschiedene Punkte, während im dünnen Gitter lediglich 21 Punkte vorkommen. Das dünne Gitter enthält folglich, selbst für den zweidimensionalen Fall, deutlich weniger Punkte als das volle Produktgitter mit gleichem Level.

### Wahl der zugrunde liegenden 1d-Regel

Die Verteilung der Punkte innerhalb des Gitters hängt, sowohl im direkten Produktgitter (siehe Gleichung (2.12)) als auch im dünnen Gitter (2.21), maßgeblich von der gewählten univariaten Quadraturregel ab, d.h. abhängig von der verwendeten eindimensionalen Quadraturformel ergeben sich unterschiedliche Gitter. Um diesen Sachverhalt zu veranschaulichen, sind in Abbildung 3.1 (siehe Seite 74) zweidimensionale Produktgitter und dünne Gitter dargestellt. Die Abbildungen 3.1 (a) und (c) wurden mithilfe

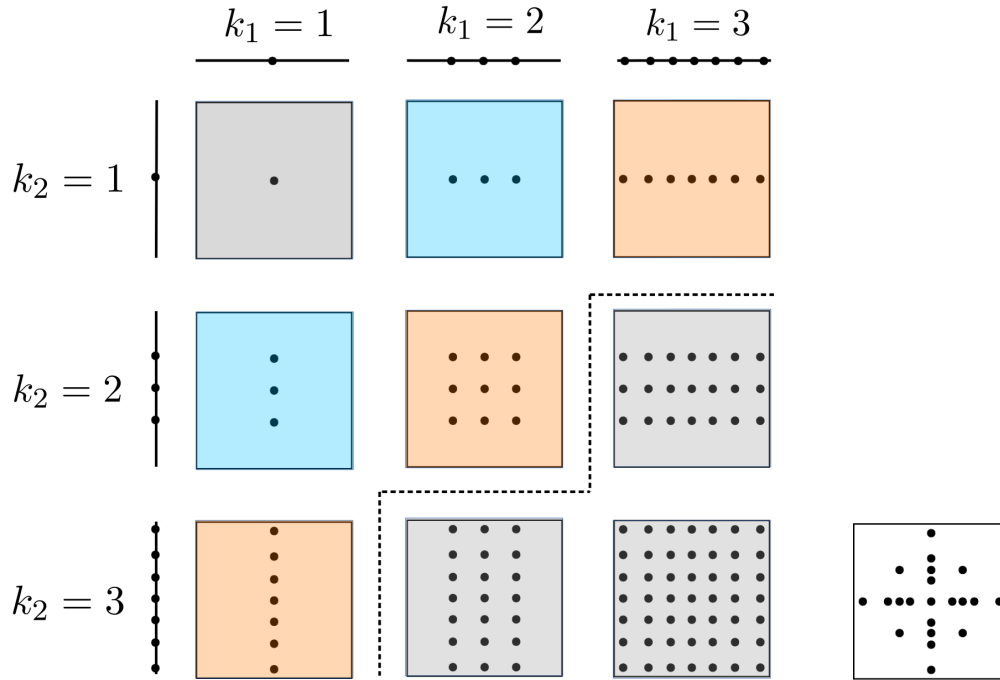


Abbildung 2.2.: Veranschaulichung der Kombination von Produktgittern zu einem dünnen Gitter. Die Produktgitter (links) wurden auf Basis der Gauß-Hermite-Regel mit 1,3 und 7 Punkten erzeugt. Nach Gleichung (2.21) werden nur die farbig unterlegten Produktgitter zum dünnen Gitter (unterste Reihe, ganz rechts) kombiniert. Die grau unterlegten Gitter müssen aufgrund der Einschränkung der Indizes gemäß  $|\mathbf{k}|_1 \leq l + d - 1$  nicht verwendet werden. Verglichen mit dem vollen Produktgitter mit Level  $l = 3$  (drittes von links, unterste Reihe), welches 49 verschiedene Punkte beinhaltet, besitzt das dünne Gitter lediglich 21 Punkte. Bei Verwendung der Kombinationstechnik (3.4) werden in der Summe zusätzlich die blau unterlegten Gitter nicht verwendet. Die hier gewählte Form der Darstellung orientiert sich an [63], die Punkte wurden mit dem in dieser Arbeit implementierten Algorithmus erzeugt (siehe Unterkapitel 3.3).

der Clenshaw-Curtis-Regel ([64], siehe auch Abschnitt 3.3.2) und (b) und (d) mit der Gauß-Hermite-Regel erzeugt ([60], siehe auch Abschnitt 3.3.2). Die Punkteverteilung unterscheidet sich vor allem in der Mitte des Integrationsbereichs. Bereits anschaulich wird dabei klar, dass nicht alle Gitter zur numerischen Integration eines jeden Integranden gleich gut geeignet sein können und je nach zu integrierender Funktion entweder das eine oder das andere Gitter von Vorteil sein kann. Vielmehr muss, um akkurate Ergebnisse zu erhalten, die zugrunde liegende eindimensionale Quadraturregel auf die Art der Anwendung angepasst werden. Auf die Wahl der 1d-Regel im Rahmen dieser Arbeit



und die dafür herangezogenen Kriterien wird in Abschnitt 3.3.2 ausführlich eingegangen.

### Konvergenzraten von Dünngittermethoden

Wie bereits erwähnt, wird die Einschränkung  $|\mathbf{k}|_1 \leq l + d - 1$  in Gleichung (2.15) anhand einer Abwägung von Kosten und Nutzen festgelegt. Im Folgenden sollen konkrete Größenordnungen für den Aufwand und das Konvergenzverhalten bei der Verwendung der Dünngittermethode in der klassischen Konstruktion angegeben werden. Auf eine genaue Herleitung dieses Sachverhalts kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden, daher wird an dieser Stelle für die ausführlichen Diskussionen der Kosten-Nutzen-Relation bei Verwendung dünner Gitter in [42, 47, 50, 52, 65] verwiesen.

**Kosten** Der Einfachheit halber soll, in Anlehnung an Novak und Ritter [66], die Anzahl der nötigen Funktionsauswertungen als Maß für die Kosten der Methode dienen. Die Anzahl der Punkte des dünnen Gitters in Gleichung (2.15) kann allgemein über die Anzahl der Punkte der zugrunde liegenden Produktgitter über

$$n_l^d = \sum_{|\mathbf{k}|_1 \leq l+d-1} n_{k_1} \cdot \dots \cdot n_{k_d} \quad (2.22)$$

bestimmt werden [33]. Dabei hängt die Stützstellenanzahl der betragenden Produktgitter wiederum von den eindimensionalen Quadraturregeln ab, mithilfe welcher sie konstruiert worden sind. Einen geschlossenen Ausdruck für  $n_l^d$  zu finden ist dabei in vielen Fällen nicht möglich. Meist hängt  $n_l^d$  jedoch polynomial von der Anzahl der Dimensionen ab [67]. Falls  $n_l^1 = \mathcal{O}(2^l)$ , wie beispielsweise bei der Verwendung der Trapezregel [68], ist  $n_l^d = \mathcal{O}(2^l \cdot l^{d-1})$  [50]. Für große  $l$  kann die Größenordnung der Punkte allgemein näherungsweise mit

$$n_l^d \approx \mathcal{O}\left(n_l^1 (\log n_l^1)^{(d-1)}\right) \quad (2.23)$$

angegeben werden [50, 69]. Dabei ist zu beachten, dass die Größenordnung in Gleichung (2.23) sowohl für den geschachtelten als auch für den nicht geschachtelten Fall gleich ist, die zusätzlich eingehenden Konstanten in letzterem Fall jedoch deutlich größer sind. Im Vergleich dazu skalieren die Kosten bei der Verwendung von vollen Produktgittern mit [69]

$$n_d^l \approx \mathcal{O}((n_l^1)^d). \quad (2.24)$$

Aus den Zusammenhängen (2.23) und (2.24) resultiert, dass dünne Gitter wesentlich weniger Punkte besitzen als korrespondierende Produktgitter. Der Effekt nimmt mit zunehmender Dimension des Problems deutlich zu.

**Nutzen** Obwohl das dünne Gitter (2.21) wesentlich weniger Stützstellen für die numerische Integration bereitstellt als das entsprechende Produktgitter, weist die Konvergenzrate für viele Funktionenklassen dennoch einen, bis auf einen logarithmischen Faktor, optimalen Zusammenhang auf [42, 50]. Im Falle einer Funktion  $f \in W^r(\Omega^d)$  mit beschränkten gemischten partiellen Ableitungen, ergibt sich bei der Quadratur mithilfe von Gleichung (2.15) ein Fehler von [33, 42, 46]

$$|E_l^d f| = \mathcal{O}\left((n_l^1)^{-r} (\log n_l^1)^{(d-1) \cdot (r+1)}\right) \quad (2.25)$$

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass unter der Annahme strengerer Glattheitsbedingungen für  $f$  die Konvergenzrate (2.25) noch verbessert werden kann [50, 69]. Für das oben betrachtete Beispiel der Trapezregel ergibt sich konkret eine Konvergenz der Größenordnung [47]

$$|E_l^d f| = \mathcal{O}\left(2^{-lr} l^{(d-1)(r+1)}\right). \quad (2.26)$$

Im Vergleich zu Gleichung (2.25) weist das Produktgitter für  $f \in C^r(\Omega^d)$  den Zusammenhang  $\mathcal{O}((n_l^1)^{-r})$  (siehe Gleichung (2.13)) auf.

Aus den oben dargestellten Zusammenhängen für Kosten und Nutzen der beiden Gittertypen wird deutlich, dass, verglichen mit vollen Produktgittern, die Verwendung von Smolyaks Dünngittermethode eine immense Ersparnis an Funktionsauswertungen und Stützstellen zur Folge hat. Die dabei erhaltene Genauigkeit für die Näherung des entsprechenden Integrals ist ähnlich. Anschaulich bedeutet dies, dass, bezogen auf die Anwendung numerischer Integration mithilfe dünner Gitter, hauptsächlich solche Punkte innerhalb der Summe (2.15) berücksichtigt werden, welche nach der Kosten-Nutzen-Betrachtung einen großen Beitrag zum Integral liefern. Wie in Kapitel 3 gezeigt wird, bietet die Quadratur auf dünnen Gittern für die Anforderungen in dieser Arbeit eine geeignete Methode, um a) den Aufwand hinsichtlich der Rechenzeit in nötigem Maße zu reduzieren und b) gleichzeitig die erforderliche Genauigkeit zu erzielen.

Abschließend soll angemerkt werden, dass neben der klassischen Konstruktion nach Smolyak ferner auch andere Einschränkungen der Summationsindizes in Gleichung (2.15) möglich sind, welche zu einer abweichenden Kosten-Nutzen-Relation führen. Mithilfe adaptiver Methoden („*Adaptive Quadrature Formulas*“, siehe [33]) können in Bereichen von  $f$ , welche eine geringere Glattheit aufweisen, mehr Stützpunkte verwendet werden als in glatteren. Dies kann beispielsweise über sogenannte *nicht-isotrope* Formeln [70] der

Form

$$Q_l^d f := \sum_{|\mathbf{k}|_{1,\mathbf{a}} \leq l+d-1} \left( \Delta_{k_1}^1 \otimes \dots \otimes \Delta_{k_d}^1 \right) f, \quad (2.27)$$

mit der gewichteten Norm

$$|\mathbf{k}|_{1,\mathbf{a}} = \sum_{j=1}^d a_j k_j, \quad (2.28)$$

erreicht werden, wobei  $\mathbf{a} \in \mathbb{R}_+^d$ . Noch allgemeiner kann anstatt der Einschränkungen  $k_1 + \dots + k_d \leq a$  oder  $|\mathbf{k}|_{1,\mathbf{a}} \leq l+d-1$  alternativ  $g^1(k_1) + \dots + g^d(k_d) \leq a$  gewählt werden („*Dimension-adaptive Refinement*“ [71]), wobei  $g^i(k_i)$  eine beliebige monotone Funktion darstellt. Im Rahmen der Schwingungstheorie wurden solche Anpassungen bereits gewinnbringend zur Berücksichtigung explizit bekannter physikalischer Eigenschaften der Integranden angewandt, zum Beispiel in [56] zur Quadratur oder zur Interpolation [58].

## 2.2. Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie

In diesem Unterkapitel sollen die für diese Arbeit benötigten Aspekte der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie mit der Beschränkung auf nicht-entartete Energieniveaus zusammengefasst werden. Die Ausführungen orientieren sich dabei an Textbüchern von Landau und Lifschitz [72], Nolting [73] und Fließbach [74]. Zur Beschreibung quantenmechanischer Zustände wird in diesem Unterkapitel, wie auch in der gesamten Arbeit, die Dirac-Notation [75] verwendet.

Der Formalismus der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie eignet sich zur approximativen Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.29)$$

eines Systems, dessen Hamilton-Operator  $\hat{H}$  sich additiv aus einem *ungestörten* Operator  $\hat{H}^{(0)}$  und einer *Störung*  $\hat{H}'$  zusammensetzt:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad (2.30)$$

Das Spektrum der Eigenzustände von  $\hat{H}^{(0)}$ ,

$$\hat{H}^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad n \in \mathbb{N}, \quad (2.31)$$

werde dabei als bekannt vorausgesetzt. Der Operator  $\hat{H}'$  beschreibe eine Störung, welche

## 2. Theoretische Grundlagen

---

als „klein“ angenommen werde, d.h. es wird

$$\frac{|\langle \hat{H}' \rangle|}{|\langle \hat{H}^{(0)} \rangle|} = \alpha \ll 1 \quad (2.32)$$

gefordert. Anschaulich bedeutet dies, dass sich das ungestörte und das gestörte Problem qualitativ sehr ähnlich sein sollten, obwohl sie sich quantitativ unterscheiden werden.

Um nun eine Lösung des Gesamtpblems (2.29) zu erhalten, wird innerhalb der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie der Ansatz einer Störungsreihe in Potenzen von  $\alpha$  gewählt, d.h. für die Wellenfunktion und Energie des vollen Problems werden die Entwicklungen

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + \alpha |\Psi^{(1)}\rangle + \alpha^2 |\Psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.33a)$$

$$E = E^{(0)} + \alpha E^{(1)} + \alpha^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.33b)$$

angesetzt. Dabei werden  $E^{(k)}$  und  $|\Psi^{(k)}\rangle$  mit  $k \in \mathbb{N}, k > 1$  als Energie- beziehungsweise Zustandskorrektur  $k$ -ter Ordnung bezeichnet. Einsetzen des Ansatzes (2.33) in (2.29) und Sortieren der Terme bezüglich  $\alpha$  liefert für die ersten Ordnungen in  $\alpha$

$$\alpha^0 : \quad \hat{H}^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle \quad (2.34)$$

$$\alpha^1 : \quad (\hat{H}^{(0)} + E^{(0)}) |\Psi^{(1)}\rangle = (E^{(1)} - \hat{H}') |\Psi^{(0)}\rangle \quad (2.35)$$

$$\alpha^2 : \quad (\hat{H}^{(0)} + E^{(0)}) |\Psi^{(2)}\rangle = (E^{(1)} - \hat{H}') |\Psi^{(1)}\rangle + E^{(2)} |\Psi^{(0)}\rangle. \quad (2.36)$$

Betrachtet wird nun ein beliebiges Eigenpaar  $(E_n^{(0)}, |\Psi_n^{(0)}\rangle)$ ,  $n \in \mathbb{N}$  des ungestörten Operators  $\hat{H}^{(0)}$ . Im Folgenden wird vorausgesetzt, dass besagtes Niveau nicht entartet sei, womit  $|\Psi_n^{(0)}\rangle$  eindeutig ist. Da der Satz aller Eigenfunktionen  $\{|\Psi_m^{(0)}\rangle\}$  aufgrund der Hermitizität von  $\hat{H}^{(0)}$  ein vollständiges Orthonormalsystem

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_m^{(0)} \rangle = \delta_{nm} \quad (2.37)$$

$$\sum_n |\Psi_n^{(0)}\rangle \langle \Psi_n^{(0)}| = \hat{\mathbf{1}} \quad (2.38)$$

bildet, wobei  $\hat{\mathbf{1}}$  den Einheitsoperator bezeichnet, lässt sich die  $k$ -te Korrektur der Wellenfunktion in dieser Basis darstellen als

$$|\Psi_n^{(k)}\rangle = \sum_m \underbrace{\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(k)} \rangle}_{=c_m^{(k),n}} |\Psi_m^{(0)}\rangle. \quad (2.39)$$

Für die Energie- und Zustandskorrekturen ergeben sich daraus folgende Zusammenhänge:

- Energiekorrektur erster Ordnung:

Multiplikation von Gleichung (2.35) von links mit  $\langle \Psi_n^{(0)} |$ , Ausnutzung der Eigenwertgleichung (2.34) und der Orthonormalität der Basisfunktionen (2.37) liefert für die Energiekorrektur erster Ordnung den Ausdruck

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle. \quad (2.40)$$

- Zustandskorrektur erster Ordnung:

Multiplikation von Gleichung (2.35) von links mit  $\langle \Psi_l^{(0)} |$ ,  $l \neq n$  und Ausnutzung von Gleichung (2.37) liefert

$$c_m^{(1),n} = \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.41)$$

Der Koeffizient  $c_n^{(1),n}$  muss dabei noch festgelegt werden. Dazu wird gefordert, dass die Wellenfunktion erster Ordnung  $|\Psi_1\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle$  auf eins normiert sein soll. Dabei ist zu beachten, dass Terme mit dem Vorfaktor  $(c_m^{(1),n})^* c_l^{(1),n}$  formal der zweiten Ordnung angehören und daher in der ersten Ordnung nicht berücksichtigt werden. Aus der Normierungsbedingung folgt unmittelbar  $c_n^{(1),n} = i\phi_n$  mit reellem  $\phi_n$ . Da die Phase eines Zustands beliebig ist, kann  $c_n^{(1),n} = 0$  gewählt werden. Für die Zustandskorrektur erster Ordnung ergibt sich somit

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Psi_m^{(0)}\rangle. \quad (2.42)$$

- Energiekorrektur zweiter Ordnung:

In ähnlicher Weise wie für die Energiekorrektur erster Ordnung folgt für die zweite Ordnung unter Ausnutzung von  $\hat{H}' = (\hat{H}')^\dagger$  und bei Verwendung reeller Basisfunktionen (zweites Gleichheitszeichen) der Ausdruck

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_m^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.43)$$

Mit den obigen Zusammenhängen ergeben sich für die Entwicklung der Wellenfunktion bis einschließlich erster Ordnung und der Energie bis einschließlich zweiter Ordnung die

Ausdrücke

$$E_{2,n} = E_n^{(0)} + \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.44a)$$

$$|\Psi_{1,n}\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Psi_m^{(0)}\rangle. \quad (2.44b)$$

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die Energie erster Ordnung  $E_{1,n} = E_n^{(0)} + \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle$  den Energieerwartungswert des *ungestörten* Zustands (nullte Ordnung) darstellt. Damit ergibt die Zustandskorrektur erster Ordnung die Korrektur zweiter Ordnung in der Energie, wodurch die Gleichungen (2.44) ein zusammengehörendes Paar bilden.

Die in diesem Unterkapitel dargelegten Zusammenhänge werden in Kapitel 4 Anwendung in der Optimierung rechenzeitbestimmender Schritte innerhalb des betrachteten Algorithmus finden.

## 2.3. Beschreibung molekularer Schwingungen

Da die akkurate quantenmechanische Beschreibung von Schwingungszuständen die Grundlage für die vorliegende Arbeit bildet, sollen die dafür benötigten theoretischen Konzepte in diesem Unterkapitel dargestellt werden. Besonderer Fokus wird dabei auf den sogenannten Watson-Hamiltonian gelegt, auf welchem alle in dieser Arbeit entwickelten Methoden basieren. Ein weiteres Hauptaugenmerk gilt dem Schwingungskonfigurationswechselwirkungsverfahren, welches im Rahmen dieser Arbeit zur Berechnung von Schwingungsspektren verwendet wird. Die Ausführungen in diesem Unterkapitel orientieren sich dabei an denen von Jensen [76], Papoušek und Aliev [77], Merkt und Quack (Hrsg.) [78], Wilson, Decius und Cross [79], Califano [80], Di Laurio [81] und Jensen und Bunker (Hrsg.) [82].

### 2.3.1. Quantenmechanische Behandlung von Molekülen

Zur präzisen Berechnung und physikalisch sinnvollen Interpretation von Molekülspektren ist eine quantenmechanische Behandlung unabdingbar [83]. Im Rahmen der Quantenmechanik wird der quantenmechanische Zustand eines beliebigen Systems dabei durch die Wellenfunktion  $\Psi$  beschrieben. Im Falle eines Moleküls hängt die Gesamtwellenfunktion im Allgemeinen von den Orts- und Spinkoordinaten  $\tilde{\mathbf{R}}_i = (X_i, Y_i, Z_i)$  und  $\tilde{\mathbf{s}}_i$ ,  $i = 1, \dots, N_e$

der  $N_e$  Elektronen, sowie den Orts- und Spinkoordinaten  $\mathbf{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$  und  $\mathbf{s}_A$ ,  $A = 1, \dots, N$  der  $N$  Kerne des Systems ab.  $X, Y$  und  $Z$  bezeichnen dabei die kartesischen Koordinaten der Elektronen, beziehungsweise Kerne, in einem raumfesten Koordinatensystem. Die Wellenfunktion als solche lässt sich durch Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}, \tilde{\mathbf{s}}, \mathbf{s}, t)\Psi(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}, \tilde{\mathbf{s}}, \mathbf{s}, t) = i\partial_t\Psi(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}, \tilde{\mathbf{s}}, \mathbf{s}, t) \quad (2.45)$$

gewinnen, wobei die Vektoren  $\tilde{\mathbf{R}} = (\tilde{\mathbf{R}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{R}}_{N_e})$ ,  $\tilde{\mathbf{s}} = (\tilde{\mathbf{s}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{s}}_{N_e})$ ,  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$  und  $\mathbf{s} = (\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_N)$  die Orts- und Spinkoordinaten aller Elektronen, beziehungsweise Kerne, zusammenfassen und  $t$  die Zeitkoordinate bezeichnet. Werden relativistische Effekte<sup>3</sup>, sowie die Wechselwirkung magnetischer Momente, d.h. Spin-Spin-, Bahn-Bahn- und Spin-Bahn-Kopplungen vernachlässigt und liegen, was im Folgenden vorausgesetzt werde, keine Wechselwirkungen des Systems mit externen magnetischen oder elektrischen Feldern vor, so wird das System durch den molekularen Hamilton-Operator [82, 85]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}) &= \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2}\partial_{\tilde{\mathbf{R}}_i}^2}_{=\hat{T}_e(\tilde{\mathbf{R}})} + \underbrace{\sum_{A=1}^N -\frac{1}{2M_A}\partial_{\mathbf{R}_A}^2}_{=\hat{T}_K(\mathbf{R})} \\ &+ \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\tilde{\mathbf{R}}_j - \tilde{\mathbf{R}}_i|}}_{=\hat{V}_{ee}(\tilde{\mathbf{R}})} - \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \tilde{\mathbf{R}}_i|}}_{\hat{V}_{eK}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R})} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}}_{\hat{V}_{KK}(\mathbf{R})}, \quad (2.46) \\ &\underbrace{\hspace{15em}}_{=\hat{V}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R})} \end{aligned}$$

hier dargestellt in atomaren Einheiten, beschrieben. Dabei wird die Masse des  $A$ -ten Kerns mit  $M_A$  bezeichnet und seine Kernladungszahl mit  $Z_A$ . Der Hamilton-Operator (2.46) berücksichtigt damit die potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen allen Elektronen und Kernen, sowie die nicht-relativistische kinetische Energie aller Teilchen.

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung (2.45) lassen sich Orts- und Zeitanteile durch einen Produktansatz separieren, da der Hamilton-Operator (2.46) nicht explizit von der Zeit abhängt. Somit kann im Folgenden auf das Mitführen der Zeitabhängigkeit verzichtet werden. Sind die Energieeigenwerte  $E_n(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R})$  und die Eigenfunktionen  $\Psi_n^{\text{mol}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R})$  der

<sup>3</sup>Relativistische Effekte können durch die relativistische Schrödinger-Gleichung, der sogenannten Dirac-Gleichung [72, 84], unter Verwendung eines geeigneten Hamilton-Operators berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wird Relativistik durchgehend vernachlässigt.

zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{\text{mol}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R})\Psi_{\mathbf{n}}^{\text{mol}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}) = E_{\mathbf{n}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R})\Psi_{\mathbf{n}}^{\text{mol}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}) \quad (2.47)$$

bekannt, wobei mit  $\mathbf{n}$  alle relevanten Quantenzahlen des Eigenzustands bezeichnet werden, lässt sich die zeitabhängige Gesamtwellenfunktion des Systems als

$$\Psi_{\mathbf{n}}^{\text{mol}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}, t) = \Psi_{\mathbf{n}}^{\text{mol}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}) \exp(-iE_{\mathbf{n}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R})t) \quad (2.48)$$

darstellen.

Die stationäre Schrödinger-Gleichung (2.47) liefert nun, zusammen dem Hamilton-Operator (2.46), eine vollständige Beschreibung des molekularen Problems im Rahmen der festgelegten Näherungen (Vernachlässigung von Relativistik, äußerer Felder und Kopplung magnetischer Momente). Die direkte (numerische) Integration von Gleichung (2.47) ist praktisch jedoch selbst für kleine Systeme nur schwer oder gar nicht durchführbar [77]. Daher besteht das Interesse an geeigneten Näherungen, welche die Lösungen des Problems zugänglich machen. Auf die in dieser Arbeit verwendeten Approximationen wird im Folgenden eingegangen.

### 2.3.2. Die Born-Oppenheimer-Näherung

In der stationären Schrödinger-Gleichung (2.47) liegt eine Kopplung der elektronischen Bewegung und der Kernbewegung vor. Damit hängt die Gesamtlösung von  $3(N_e + N)$  Koordinaten ab. Die Born-Oppenheimer-Näherung (BO-Näherung) [86], welche in nahezu allen Bereichen der Quantenchemie Anwendung findet (siehe Kapitel 2 in [82] und Zitate darin), stellt hierbei eine der wichtigsten Näherungen dar [87], wird sogar als „Grundpfeiler“ der computergestützten Chemie bezeichnet [76] und bietet die Möglichkeit, die Freiheitsgrade der Elektronen- und Kernbewegung zu trennen und somit die Dimensionalität des Gesamtproblems zu reduzieren. Im Rahmen dieses Abschnitts sollen die für diese Arbeit relevanten Gleichungen, welche sich nach der Born-Oppenheimer-Näherung ergeben, dargestellt werden, wobei sich an [78, 85, 88] orientiert wird. Eine mathematisch und physikalisch genaue Herleitung einschließlich Fehlerbetrachtung und möglichen Korrekturen findet sich dabei beispielsweise in [89].

Da die Elektronen eine signifikant geringere Masse besitzen als die Atomkerne, finden die individuellen Bewegungen beider Teilchen auf unterschiedlichen Zeitskalen statt. Weil die Geschwindigkeit der Elektronen deutlich größer ist als die der Kerne, führen die Elektronen effektiv eine Bewegung im Feld der im Vergleich zu ihnen statischen Kerne



aus. Daraus ergeben sich für die Betrachtung der elektronischen Bewegung in Gleichung (2.47), mit dem Operator (2.46), zwei Vereinfachungen: Zum einen kann näherungsweise  $\hat{T}_K(\mathbf{R}) = 0$  angenommen werden, zum anderen kann der letzte Term im Ausdruck (2.46), welcher die Abstoßung zwischen den Kernen beschreibt, als konstant betrachtet werden. Anschaulich entspricht Letzteres einer festen Kerngeometrie. Für diese lässt sich die elektronische Schrödinger-Gleichung

$$\left(\hat{T}_e(\tilde{\mathbf{R}}) + \hat{V}_{ee}(\tilde{\mathbf{R}}) + V_{eK}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{KK}(\tilde{\mathbf{R}})\right) \Psi_{\mathbf{n}_e}^e(\tilde{\mathbf{R}}; \mathbf{R}) = V_{\mathbf{n}_e}(\mathbf{R}) \Psi_{\mathbf{n}_e}^e(\tilde{\mathbf{R}}; \mathbf{R}) \quad (2.49)$$

formulieren. In diesem Zusammenhang wird die entsprechende elektronische Wellenfunktion mit  $\Psi_{\mathbf{n}_e}^e(\tilde{\mathbf{R}}; \mathbf{R})$  und der zugehörige Eigenwert mit  $V_{\mathbf{n}_e}(\mathbf{R})$  bezeichnet, wobei mit  $\mathbf{n}_e$  die den Zustand charakterisierenden Quantenzahlen angegeben werden. Dabei gehen in Gleichung (2.49) die Kernkoordinaten lediglich parametrisch ein, was durch die Verwendung des Semikolons angedeutet wird.

Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (2.49) führt auf einen vollständigen (orthonormalen) Funktionensatz  $\{\Psi_{\mathbf{n}_e}^e(\tilde{\mathbf{R}}; \mathbf{R})\}$ , welcher als Basis zur Darstellung der molekularen Wellenfunktion  $\Psi_{\mathbf{n}}^{\text{mol}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R})$  herangezogen werden kann. Sie lässt sich folglich als Linearkombination

$$\Psi_{\mathbf{n}}^{\text{mol}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{n}'_e} \Psi_{\mathbf{n}'_e}^e(\tilde{\mathbf{R}}; \mathbf{R}) \Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}'_e)}^K(\mathbf{R}), \quad (2.50)$$

angeben, wobei die von den Kernkoordinaten abhängenden Funktionen  $\Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}'_e)}^K(\mathbf{R})$  (mit einem entsprechenden Satz Quantenzahlen  $\mathbf{n}_K$ ) zu bestimmen sind. Einsetzen des Ansatzes (2.50) in die molekulare Schrödinger-Gleichung (2.47) führt nach Multiplikation von links mit  $(\Psi_{\mathbf{n}_e}^e)^*$ , Integration über die elektronischen Koordinaten  $\tilde{\mathbf{R}}$ , Anwendung der Kettenregel und Ausnutzen der Eigenwertgleichung (2.49) auf einen Satz gekoppelter Gleichungen für  $\Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}_e)}^K(\mathbf{R})$ , welche sich als

$$\left[\hat{T}_K(\mathbf{R}) + V_{\mathbf{n}_e}(\mathbf{R}) - E_{\mathbf{n}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R})\right] \Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}_e)}^K(\mathbf{R}) + \sum_{\mathbf{n}'_e} C_{\mathbf{n}_e \mathbf{n}'_e} \Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}'_e)}^K(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.51)$$

schreiben lassen. Dabei sind die nicht-adiabatischen Kopplungen  $C_{\mathbf{n}_e \mathbf{n}'_e}$  durch

$$C_{\mathbf{n}_e \mathbf{n}'_e} = \langle \Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}_e)}^K | \hat{T}_K | \Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}'_e)}^K \rangle - \sum_A \frac{1}{M_A} \langle \Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}_e)}^K | \partial_{\mathbf{R}_A} | \Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}'_e)}^K \rangle \partial_{\mathbf{R}_A} \quad (2.52)$$

gegeben. In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass Gleichung (2.51) keinerlei Näherung beinhaltet und die Situation exakt beschreibt.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung werden nun die nicht-adiabatischen Kopplungsterme (2.52) vernachlässigt. Diese Approximation weist in vielen Fällen eine recht hohe Genauigkeit<sup>4</sup> auf [76] und findet auch in dieser Arbeit Anwendung. Auf diese Weise ergibt sich für jeden elektronischen Zustand mit den Quantenzahlen  $\mathbf{n}_e$  eine Kern-Schrödinger-Gleichung der Form

$$\left( - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \partial_{\mathbf{R}_A}^2 + V_{\mathbf{n}_e}(\mathbf{R}) \right) \Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}_e)}^K(\mathbf{R}) = E_{\mathbf{n}_e, \mathbf{n}_K} \Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}_e)}^K(\mathbf{R}), \quad (2.53)$$

welche ausschließlich von den Koordinaten  $\mathbf{R}$  der Kerne abhängt.  $E_{\mathbf{n}_e, \mathbf{n}_K}$  bezeichnet dabei die (rovibronische) Gesamtenergie. Damit reduzieren sich die ursprünglichen  $3(N_e + N)$  Freiheitsgrade auf ein  $3N$ -dimensionales (Kerne) und ein  $3N_e$ -dimensionales Problem (Elektronen), welche sich getrennt voneinander lösen lassen. Die molekulare Gesamtwellenfunktion ist damit innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung als eine Produktfunktion

$$\Psi_{\mathbf{n}}^{\text{mol}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{R}) = \Psi_{\mathbf{n}_e}^e(\tilde{\mathbf{R}}; \mathbf{R}) \Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}_e)}^K(\mathbf{R}) \quad (2.54)$$

bestehend aus der Lösung  $\Psi_{\mathbf{n}_e}^e(\tilde{\mathbf{R}}; \mathbf{R})$  der elektronischen Schrödinger-Gleichung (2.49) und der Lösung  $\Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}_e)}^K(\mathbf{R})$  der Kern-Schrödinger-Gleichung (2.53) gegeben.

Bevor die Kern-Wellenfunktion  $\Psi_{\mathbf{n}_K, (\mathbf{n}_e)}^K(\mathbf{R})$ , wobei  $\mathbf{n}_K$  die den Zustand charakterisierenden Quantenzahlen sind, anhand Gleichung (2.53) bestimmt werden kann, müssen die (BO-) Potentialhyperflächen  $V_{\mathbf{n}_e}(\mathbf{R})$  („*Potential Energy Surfaces*“, PES), im Folgenden auch kürzer als Potentialflächen bezeichnet, bekannt sein. Diese liefern die Abhängigkeit der elektronischen Energie von der Kerngeometrie und lassen sich durch Lösen der elektronischen Schrödinger-Gleichung (2.49) gewinnen. Für nicht-lineare (lineare) Systeme besitzen sie die Dimension  $3N - 6$  ( $3N - 5$ ). Aufgrund der hohen Dimensionalität der Potentialflächen ist deren numerische Bestimmung aufwendig. Existierende Konzepte zur Lösung von (2.49) sind daher vielfältig, wobei semi-empirische Methoden und *ab initio* Methoden unterschieden werden. Obgleich Potentialflächen und deren Qualität für die Betrachtungen in dieser Arbeit am Rande eine Rolle spielen, kann in diesem Rahmen nicht im Detail auf die einzelnen Verfahren eingegangen werden. Es wird an dieser Stelle daher auf einschlägige Literatur zu diesem Thema verwiesen [90–97], zum Beispiel bieten auch Szabo und Ostlund [85], Jensen [76], Hehre *et al.* [98] und Jensen

---

<sup>4</sup>In manchen Situationen, wie beispielsweise beim Vorliegen von energetisch dicht beieinander liegenden Potentialflächen („*Avoided Crossings*“), versagt die Näherung jedoch. In solchen Fällen können Korrekturterme eingeführt werden. Informationen zu adiabatischen Korrekturen („*Diagonal Born-Oppenheimer Corrections*“) finden sich in Kapitel 2 in [82], nicht-adiabatische Korrekturen werden ausführlich in Kapitel 5 in [82] diskutiert.

und Bunker (Hrsg.) [82] ausführliche Darstellungen dieser Thematik.

Von nun an wird ausschließlich die Kern-Schrödinger-Gleichung (2.53) betrachtet, da sich diese Arbeit mit den Lösungen und dem Lösen dieser Gleichung als solchem beschäftigt. Die elektronischen Lösungen werden dabei als bekannt vorausgesetzt. Da die PES explizit in Gleichung (2.53) eingeht, spielt die Wahl der Methode zur Bestimmung der PES eine entscheidende Rolle, wenn Schwingungsspektren mit hoher Genauigkeit bestimmt werden sollen. Darauf wird an entsprechender Stelle genauer eingegangen werden.

### 2.3.3. Wahl geeigneter Koordinaten

Die Schrödinger-Gleichung (2.53) ist in kartesischen Koordinaten formuliert und enthält, im Rahmen der angewandten Näherungen, die komplette physikalische Information der Kernbewegung. Dennoch ist diese Darstellung, hauptsächlich aus zwei Gründen, nicht optimal zur Bestimmung von Schwingungsspektren geeignet: Erstens lässt sich Gleichung (2.53) nur für sehr kleine und einfache Systeme direkt integrieren. Zweitens ließen auf diese Art erhaltene Lösungen keine unmittelbare Unterscheidung der einzelnen Bewegungsformen zu, d.h. eine physikalische Interpretation wäre nicht direkt verfügbar. Angelehnt an das Bild der klassischen Physik wären für ein molekulares System drei verschiedene Bewegungstypen zu erwarten: a) Translation des Gesamtsystems im Raum, b) Schwingungen der Atomkerne ausgehend von einer Gleichgewichtslage und c) Rotation des Gesamtsystems. Optimalerweise sollte eine quantenmechanische Beschreibung des Systems eine direkte Zuordnung zu einer dieser drei Bewegungsformen ermöglichen. In diesem Zusammenhang sind die kartesischen Koordinaten, welche in Gleichung (2.53) verwendet werden, nicht geeignet. Im Gegensatz zum elektronischen Problem ist im Rahmen des Schwingungsproblems die Wahl des Koordinatensystems nicht eindeutig. Es soll daher ein möglichst optimaler Satz von Koordinaten gewählt werden, mit dessen Hilfe sich die eben genannten Bewegungsformen größtmöglich trennen lassen. Im Folgenden werden Koordinaten vorgestellt, welche sich zur Beschreibung von rovibronischen Eigenschaften eignen. Die Ausführungen dieses Abschnitts orientieren sich dabei an Wilson, Decius und Cross [79], Papoušek und Aliev [77] und Califano [80].

#### **Molekülfestes Koordinatensystem und klassische kinetische Energie**

Zunächst wird ein molekülfestes Koordinatensystem  $(x, y, z)$  definiert, dessen Ursprung sich im Massenschwerpunkt des betrachteten molekularen Systems befindet. Um die relative Lage des molekülfesten Koordinatensystems zum kartesischen Inertialsystem mit

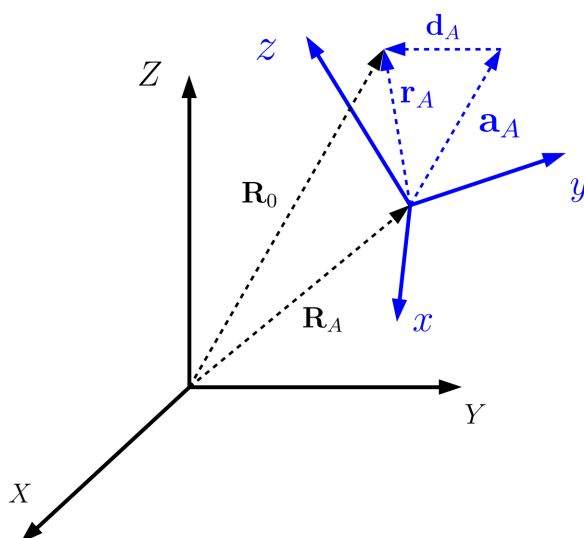


Abbildung 2.3.: Kartesisches Inertialsystem  $(X, Y, Z)$  (dargestellt in schwarz) und molekulfestes Koordinatensystem  $(x, y, z)$  (blau) zur Beschreibung der Lage der Atome eines molekularen Systems. Die Darstellung ist angelehnt an [77].

den Koordinaten  $(X, Y, Z)$  festzulegen, werden die sogenannten Euler-Winkel  $(\theta, \phi, \chi)$  verwendet<sup>5</sup>. Für den Zusammenhang zwischen den Koordinaten des  $A$ -ten Kerns bezüglich beider Koordinatensysteme ergibt sich [77]

$$\mathbf{R}_A = \mathbf{R}_0 + \mathbf{S}^{-1}(\theta, \phi, \chi) \cdot \mathbf{r}_A = \mathbf{R}_0 + \mathbf{S}^{-1}(\theta, \phi, \chi) \cdot (\mathbf{a}_A + \mathbf{d}_A) \quad (2.55)$$

mit  $A = 1, \dots, N$ , wobei  $\mathbf{S}$  eine orthogonale Transformationsmatrix der Größe  $3 \times 3$  darstellt<sup>6</sup>. Der Vektor  $\mathbf{R}_0 = (X_0, Y_0, Z_0)$  beschreibe dabei die Koordinaten des Massenschwerpunkts des molekularen Systems im kartesischen Inertialsystem  $(X, Y, Z)$ , während  $\mathbf{r}_A = (x_A, y_A, z_A)$  die Koordinaten des Kerns  $A$  im molekulfesten Koordinatensystem bezeichne. Dabei sei

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{a}_A + \mathbf{d}_A, \quad (2.56)$$

wobei  $\mathbf{a}_A$  die Koordinaten im molekulfesten Koordinatensystem des  $A$ -ten Kerns in seiner Gleichgewichtslage bezeichne und  $\mathbf{d}_A$  den Auslenkungsvektor desselben aus eben dieser. Da sich der Massenschwerpunkt des molekularen Systems per Definition zu jedem

<sup>5</sup>In dieser Arbeit wird die Definition der Eulerwinkel nach Wilson, Decius und Cross [79] und Papoušek und Aliev [77] verwendet.

<sup>6</sup>Die konkrete Form der Matrix ist zum Beispiel in [77] zu finden, spielt aber für die folgenden Betrachtungen keine Rolle.

Zeitpunkt im Ursprung des molekülfesten Koordinatensystems befinden soll, gilt

$$\sum_{A=1}^N M_A \mathbf{a}_A = \mathbf{0}. \quad (2.57)$$

Dabei wurde aufgrund der geringen Masse der Elektronen der Unterschied zwischen dem Massenschwerpunkt des Gesamtsystems inklusive Elektronen und dem Massenschwerpunkt des Systems bestehend aus den Atomkernen vernachlässigt [77]. Eine Veranschaulichung der die unterschiedlichen Koordinatensysteme definierenden Größen ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Das molekulare Gesamtsystem besitzt insgesamt  $3N$  Freiheitsgrade und wird daher vollständig durch  $3N$  Koordinaten beschrieben. Mit der Einführung der drei Koordinaten  $\mathbf{R}_0$  zur Beschreibung der Translation des Massenschwerpunkts und den drei Eulerwinkeln  $(\theta, \phi, \chi)$  für die Rotation verbleiben  $3N - 6$  Koordinaten zur Beschreibung der Schwingungsbewegungen. Aus diesem Grund können die  $3N$  Komponenten der Verschiebungsvektoren  $\mathbf{d}_A$  nicht unabhängig sein, sechs von ihnen sind folglich redundant. Damit sind sechs (physikalisch sinnvolle) Bedingungen notwendig, um schließlich  $3N$  linear unabhängige Koordinaten zu erhalten. Es stellt sich also die Frage, wie das molekülfeste Koordinatensystem orientiert werden soll, wofür es prinzipiell unendlich viele Möglichkeiten gibt.

Die Bedingungen, die in dieser Arbeit verwendet werden sollen, wurden ursprünglich von Eckart [99] formuliert und von Sayvetz verallgemeinert [100] und sind zur Beschreibung von Systemen mit einer Gleichgewichtslage konzipiert. Sie besitzen unter anderem den Vorteil, dass sich mit ihrer Hilfe die Kopplung zwischen Schwingungs- und Rotationsbewegungen minimieren lässt. An dieser Stelle soll auf [101] hingewiesen werden, wo die fundamentale Rolle der Eckart-Bedingungen innerhalb der Schwingungs-Rotations-Theorie diskutiert wird.

Zur Motivation der Eckart-Bedingungen<sup>7</sup> wird zunächst die klassische kinetische Energie  $T_K$  der  $N$  Kerne des Systems im molekülfesten Koordinatensystem betrachtet. Bezüglich des kartesischen Inertialsystems stellt das molekülfeste System ein beschleunigtes Bezugssystem dar. Daher transformiert die Geschwindigkeit des  $A$ -ten Kerns im ortsfesten Koordinatensystem nach (siehe Lehrbücher der klassischen Physik, beispielsweise [102, 103])

$$\dot{\mathbf{R}}_A = \dot{\mathbf{R}}_0 + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_A + \dot{\mathbf{r}}_A, \quad (2.58)$$

wobei der Vektor  $\boldsymbol{\omega}$  die Winkelgeschwindigkeit des molekülfesten Systems relativ zum

---

<sup>7</sup>Eine ausführliche mathematische Herleitung ist in [99] zu finden.

Inertialsystem bezogen auf eine Drehachse durch den Schwerpunkt des Systems bezeichnet. In Gleichung (2.58), wie auch im Folgenden, sind Ableitungen nach der Zeit mit einem Punkt über den entsprechenden Größen gekennzeichnet. Mit dem Zusammenhang (2.58) folgt für die klassische kinetische Energie der Ausdruck

$$\begin{aligned}
 T_K &= \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{R}}_A \cdot \dot{\mathbf{R}}_A \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{r}}_A^2 + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N M_A (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_A)^2 + \sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{r}}_A \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_A) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{R}}_0^2 + \dot{\mathbf{R}}_0 \sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{r}}_A + \sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{R}}_0 \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_A), \tag{2.59}
 \end{aligned}$$

welcher die Grundlage für die folgenden Betrachtungen bildet.

### Abtrennung der Translation

Aufgrund der Definition des molekülfesten Koordinatensystems, unter Vernachlässigung der Elektronen hinsichtlich des Massenschwerpunkts, gilt Gleichung (2.57). Es kann gezeigt werden [77, 79], dass die Translationsbewegung des Systems von den anderen Bewegungen abgetrennt werden kann wenn die sogenannte *erste Eckart-Bedingung* [99, 104]

$$\sum_{A=1}^N M_A \mathbf{d}_A = \mathbf{0} \tag{2.60}$$

erfüllt ist. Wird nun die kinetische Energie in Gleichung (2.59) betrachtet, so fällt unter Berücksichtigung der Definition (2.57) und der Eckart-Bedingung (2.60) unmittelbar der vorletzte Term weg. Für den letzten Term erhält man, unter der Ausnutzung von Vektoridentitäten, den äquivalenten Ausdruck  $(\sum_{A=1}^N M_A \mathbf{r}_A) \cdot (\dot{\mathbf{R}}_0 \times \boldsymbol{\omega})$ , welcher wiederum wegen Gleichung (2.57) verschwindet. Somit ergeben sich für die kinetische Energie (2.59) zwei separate Ausdrücke, einer für den Translationsanteil  $T_{\text{trans}}$  mit

$$T_{\text{trans}} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{R}}_0^2 \tag{2.61}$$

und einer für den rovibronischen Anteil  $T_{\text{rovib}}$  mit

$$T_{\text{rovib}} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{r}}_A^2 + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N M_A (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_A)^2 + \sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{r}}_A \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_A). \tag{2.62}$$

Mithilfe der ersten Eckart-Bedingung (2.60) lässt sich somit die Translationsbewegung des molekularen Systems von den Schwingungs- und Rotationsbewegungen separieren.

### Trennung von Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden

Der rovibronische Anteil (2.62) der kinetischen Energie setzt sich additiv aus drei Anteilen zusammen: a) Der erste Term stellt die kinetische Energie der Schwingungsbewegung dar, da hier nur Geschwindigkeiten  $\dot{\mathbf{r}}_A$  eingehen. b) Der zweite Term beschreibt die Energie der Rotationsbewegung, da er die Winkelgeschwindigkeiten  $\boldsymbol{\omega}$  enthält. Der Term hängt auch von den Koordinaten  $\mathbf{r}_A$  ab, aber nicht explizit von den zugehörigen Geschwindigkeiten. Da Rotationsenergien im Allgemeinen von der Massenverteilung um die Drehachse abhängig sind, ist die in diesem Term auftauchende Rotations-Schwingungskopplung fundamental. c) Der dritte Term ist der sogenannte *Coriolis-Kopplungsterm*, welcher explizit die Kopplung von Rotations- und Schwingungsbewegung beschreibt. Hier gehen beide Geschwindigkeiten  $\dot{\mathbf{r}}_A$  und  $\boldsymbol{\omega}$  ein. Anwendung der Vektoridentität  $(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C} = \mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C})$  auf diesen Term und Berücksichtigung von  $\dot{\mathbf{r}}_A = \dot{\mathbf{d}}_A$  liefert

$$\sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{r}}_A (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_A) = \boldsymbol{\omega} \sum_{A=1}^N M_A (\mathbf{r}_A \times \dot{\mathbf{d}}_A). \quad (2.63)$$

Physikalisch gesehen entspricht dies dem Drehimpuls, welcher durch die Auslenkung der Kerne aus der Gleichgewichtslage generiert wird. Folglich existieren keine Koordinaten, für welche der Term (2.63) für alle Auslenkungen verschwindet. Eine vollständige Trennung von Rotation und Schwingung ist daher aus physikalischen Gründen nicht möglich und kann auch nicht erzwungen werden [77]. Allerdings lässt sich die Coriolis-Kopplung minimieren und somit kann eine größtmögliche Trennung von Rotations- und Schwingungsbewegung erreicht werden. Dies kann durch Forderung der sogenannten *zweiten Eckart-Bedingung* [99, 104, 105]

$$\sum_{A=1}^N M_A (\mathbf{a}_A \times \mathbf{d}_A) = \mathbf{0} \quad (2.64)$$

umgesetzt werden, wobei Rotations- und Schwingungsbewegung in der Gleichgewichtslage vollständig separiert sind. Folglich ist zu beachten, dass für Systeme, welche nicht nur eine Gleichgewichtslage besitzen (z.B. bei Vorliegen von Doppelminimum-Potentialen) oder solche, die „*Large Amplitude Motion*“ zeigen, ein Eckart-System unter Umständen nicht die optimale Wahl sein kann.

Ist das molekülfeste Koordinatensystem so gewählt, dass die Eckart-Bedingungen (2.60)

und (2.64) erfüllt sind, so lässt sich die klassische rovibronische Energie (2.62) schreiben als

$$T_{\text{rovib}} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N M_A \dot{\mathbf{d}}_A^2}_{=T_{\text{vib}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega}}_{=T_{\text{rot}}} + \underbrace{\boldsymbol{\omega} \sum_{A=1}^N M_A (\mathbf{d}_A \times \dot{\mathbf{d}}_A)}_{=T_{\text{vib-rot}}} \quad (2.65)$$

mit dem klassischen Massenträgheitstensor

$$\mathbf{I} = \sum_{A=1}^M M_A ((\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_A) \cdot \mathbf{1} - \mathbf{r}_A \otimes \mathbf{r}_A), \quad (2.66)$$

wobei mit  $\mathbf{1}$  die Einheitsmatrix bezeichnet wird. Die entsprechenden Trägheitsmomente hängen dabei von der augenblicklichen Lage der Atome ab.

### Separation einzelner Schwingungen - Normalkoordinaten

Die relative Lage des molekülfesten Koordinatensystems zum Inertialsystem, welche durch die Eulerwinkel beschrieben wird, kann jetzt durch die Eckart-Bedingungen (2.60) und (2.64) bestimmt werden [105]. Das auf diese Art definierte Eckart-System, in welchem Schwingungen und Rotationen größtmöglich getrennt sind, stellt für alles Weitere den Ausgangspunkt zur Beschreibung von Molekülschwingungen dar. Das Interesse besteht nun darin, die verbliebenen  $3N - 6$  Koordinaten so festzulegen, dass zusätzlich die einzelnen Schwingungstypen, welche im Rahmen der klassischen Mechanik zu erwarten wären, maximal separiert werden. Wie im Folgenden deutlich werden wird, ist diese Fragestellung eng verwandt mit der Lösung des Kernproblems in einer harmonischen Näherung und führt auf sogenannte *Normalkoordinaten*<sup>8</sup> (NC). Im Rahmen des molekularen Schwingungsproblems lassen sich unter Verwendung von Normalkoordinaten bestimmte Kopplungsterme des weiter unten (siehe Abschnitt 2.3.4) eingeführten Watson-Operators, welcher der quantenmechanischen Beschreibung des Problems dient, minimieren.

Bezogen auf das Schwingungsproblem existieren mehrere Verfahren zur konkreten Bestimmung der Normalkoordinaten. Beispielhaft soll hier die häufig verwendete **GF**-

---

<sup>8</sup>Das Konzept der Normalkoordinaten ist nicht beschränkt auf das molekulare Schwingungsproblem, sondern findet breite Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise in der klassischen Mechanik [106]. Im Rahmen des Lagrange-Formalismus werden Normalkoordinaten häufig zur Separation von Bewegungsgleichungen verwendet, wie etwa auch bei der Bestimmung von Eigenfrequenzen und Eigenschwingungen schwingungsfähiger klassischer Systeme. Da jede Bewegung eines solchen Systems als Superposition der Eigenmoden dargestellt werden kann, kommt ihnen eine besondere Bedeutung zu. Zudem führt die Separation von Bewegungsgleichungen auf einfachere Probleme mit niedrigerer Dimension, welche sich einzeln lösen lassen. Auf diese Weise werden manche Systeme erst analytisch und/oder numerisch zugänglich.



Matrix Methode von Wilson [79] genannt werden. Im Folgenden soll das Konzept der Normalkoordinaten vorgestellt werden, da sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden. Die Betrachtungen in diesem Unterabschnitt orientieren sich dabei an denen von Califano [80]. Für eine mathematisch ausführliche Herleitung sei der Leser auf die Darstellungen von Wilson, Decius und Cross [79] verwiesen.

Im Folgenden bezeichne  $\mathbf{M}$  eine Diagonalmatrix der Dimension  $3N \times 3N$ , deren Einträge die Massen  $M_A$  der  $N$  Atome des Systems beinhalten. Dabei treten jeweils drei gleiche Indizes infolge auf, d.h. es ist

$$\mathbf{M} = \text{diag} (M_1, M_1, M_1, \dots, M_{3N}, M_{3N}, M_{3N}). \quad (2.67)$$

Aus Gründen einer übersichtlichen Notation werden außerdem die Größen aus Gleichung (2.56), welche die Position der einzelnen Atome im molekülfesten Koordinatensystem charakterisieren, abkürzend zu den Vektoren  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ,  $\mathbf{a} = (\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_N)$  und  $\mathbf{d} = (\mathbf{d}_1, \dots, \mathbf{d}_N)$  zusammengefasst.

Um nun eine möglichst einfache, zunächst klassische, Beschreibung des Schwingungsproblems zu erhalten, wird im Ausdruck (2.65) für die klassische kinetische Energie nur die reine Schwingungsenergie betrachtet, d.h. der Term zur Beschreibung der Rotation sowie die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung werden nicht berücksichtigt. Mit der oben festgelegten Notation ergibt sich

$$T_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{d}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{d}}. \quad (2.68)$$

Um einen Ausdruck für die klassische Gesamtenergie zu erhalten, fehlt nun noch ein Ausdruck für die potentielle Energie  $V$ . Es ist bekannt, dass  $V$  eine Funktion der Auslenkungsvektoren  $\mathbf{d}$  aus der Gleichgewichtslage sein muss [77, 80]. Für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtsstruktur lässt sich das Potential in eine mehrdimensionale Taylor-Reihe

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{a}) + (\partial_{\mathbf{r}} V)^T |_{\mathbf{r}=\mathbf{a}} (\mathbf{r} - \mathbf{a}) + \frac{1}{2} (\mathbf{r} - \mathbf{a})^T (\partial_{\mathbf{r}}^2 V) |_{\mathbf{r}=\mathbf{a}} (\mathbf{r} - \mathbf{a}) + \dots \quad (2.69)$$

um die Gleichgewichtslage  $\mathbf{r} = \mathbf{a}$  entwickeln. Da absolute Energiewerte keine physikalische Bedeutung besitzen und das Interesse infolgedessen lediglich Energiedifferenzen gilt, kann die Energieskala so gewählt werden, dass der Gleichgewichtslage der Wert null zugeordnet wird. Da die Gleichgewichtsstruktur ferner, per Definition, ein Minimum der potentiellen Energie darstellt, verschwinden die ersten Ableitungen am Entwicklungspunkt. Wird die Entwicklung (2.69) nach Termen zweiter Ordnung abgebrochen, was einer harmonischen

Näherung entspricht, verbleibt für das Potential der kompakte Ausdruck

$$V(\mathbf{d}) = \frac{1}{2} \mathbf{d}^T \mathbf{F} \mathbf{d}, \quad (2.70)$$

wobei mit  $\mathbf{F}$  die Hesse-Matrix, d.h. die Matrix der zweiten partiellen Ableitungen des Potentials nach den Koordinaten  $\mathbf{r}$ , bezeichnet werde.

Die Gleichungen (2.68) und (2.69) liefern eine vereinfachte, klassische Beschreibung des Schwingungsproblems. Unter Anwendung des Korrespondenzprinzips ergibt sich aus diesem klassischen Energieausdruck der Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{\text{HO}} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^{3N} \frac{1}{M_A} \partial_{\mathbf{d}}^2 + \frac{1}{2} \mathbf{d}^T \mathbf{F} \mathbf{d}. \quad (2.71)$$

Um die entsprechende Schrödinger-Gleichung zu vereinfachen, sollen die Koordinaten nun so transformiert werden, dass der kinetische Energieoperator und der Operator der potentiellen Energie gleichzeitig Diagonalgestalt annehmen. Dies kann erreicht werden, indem die massengewichtete Hesse-Matrix diagonalisiert wird, d.h.

$$\left( \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F} \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \right) \mathbf{L} = \mathbf{L} \mathbf{\Lambda}, \quad (2.72)$$

wobei  $\mathbf{L}$  eine unitäre Transformationsmatrix bezeichnet und  $\mathbf{\Lambda} = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$  die Matrix, welche die entsprechenden Eigenwerte enthält. Die Eigenvektoren entsprechen dabei den Richtungen der Normalmoden. Für die Normalkoordinaten  $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_N)$  ergibt sich damit die Beziehung

$$\mathbf{q} = \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{L}^T \mathbf{d}. \quad (2.73)$$

Sie transformieren den Hamilton-Operator (2.71) in

$$\hat{H}_{\text{HO}}(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left( -\frac{1}{2} \partial_{q_i}^2 + \frac{1}{2} \lambda_i q_i^2 \right)}_{=\hat{h}_i^{\text{HO}}(q_i)} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{\text{HO}}(q_i). \quad (2.74)$$

Der harmonische Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{HO}}$  kann somit als Summe von Anteilen einzelner Normalmoden dargestellt werden. Die Eigenfunktionen  $\phi_{i,n_i}^{\text{HO}}$  von  $\hat{h}_i^{\text{HO}}(q_i)$  sind dabei die harmonischen Oszillatorfunktionen

$$\phi_{i,n_i}^{\text{HO}}(q_i) = N_{n_i} e^{-\frac{q_i^2}{2}} H_{n_i}(q_i) \quad (2.75)$$

mit der Besetzungszahl  $n_i$ , den Hermite-Polynomen  $H_{n_i}$  und einem Normierungsfaktor

$N_{n_i}$ . Die zugehörigen Energieeigenwerte sind gegeben als

$$\bar{\epsilon}_i^{\text{HO}} = \sqrt{\lambda_i} \left( n_i + \frac{1}{2} \right). \quad (2.76)$$

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die auf diese Weise bestimmten Normalkoordinaten die Eckart-Bedingungen erfüllen, da sie sich aus den Vektoren  $\mathbf{d}$  ableiten, welche selbst den Bedingungen genügen. Damit sind für nicht-lineare Systeme automatisch sechs der Eigenwerte  $\lambda_i$  in  $\mathbf{\Lambda}$  gleich null. Es verbleiben damit die gesuchten  $M = 3N - 6$  linear unabhängige Koordinaten<sup>9</sup>, welche die einzelnen Schwingungstypen trennen und im Folgenden mit  $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_M)$  bezeichnet werden. Der Eigenzustand von  $\hat{H}_{\text{HO}}$  ist somit als Produkt

$$|\Psi^{\text{HO}}\rangle = \prod_i \phi_{i,n_i}^{\text{HO}}(q_i) \quad (2.77)$$

der  $\phi_{i,n_i}^{\text{HO}}, i \in \{1, \dots, M\}$  gegeben.

Eine vollständige Trennung der einzelnen Schwingungen kann nur im Rahmen der harmonischen Näherung erfüllt werden und stellt daher ein vereinfachtes Bild dar. Auf der anderen Seite wird das quantenmechanische System über die harmonische Näherung hinaus nicht exakt die eben bestimmten Fundamentalschwingungen ausführen. Allerdings bilden diese eine Basis, in welcher der exakte Zustand dargestellt werden kann. Wie in Abschnitt 2.5.3 erläutert wird, lassen sich die Normalkoordinaten bestimmten irreduziblen Darstellungen im Sinne der Gruppentheorie zuordnen, was eine Reihe von Vorteilen mit sich bringt.

Abschließend soll angemerkt werden, dass zur Beschreibung der Schwingungen neben den Normalkoordinaten auch andere Koordinaten, wie beispielsweise *optimierte Koordinaten* [107–109], *interne Koordinaten* [110–112] und *lokalisierte Normalkoordinaten* [113] Verwendung finden. Diese besitzen alle sowohl Vorteile als auch Nachteile. So reduzieren sich beispielsweise bei der Verwendung von internen Koordinaten Kopplungen im Potential, jedoch steht ein allgemeiner Ausdruck für einen Hamilton-Operator zur Beschreibung der Schwingungen nicht ohne Weiteres zur Verfügung. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Koordinaten beschränken sich auf Normalkoordinaten, lokalisierte Normalkoordinaten und Linearkombinationen derselben.

### Lokalisierte Normalkoordinaten

Lokalisierte Normalkoordinaten (LNC) zeichnen sich dadurch aus, dass die Auslenkungen der Normalkoordinaten  $\mathbf{q}$  aus dem vorherigen Unterabschnitt auf ausgewählte Richtungen

<sup>9</sup>Für lineare Moleküle ist  $M = 3N - 5$ , da die Rotation um die Molekülachse wegfällt.

reduziert werden. Dazu wird aus den Basisvektoren  $\mathbf{L}$  (vergleiche Gleichung (2.72)) eine Teilmenge solcher Vektoren ausgewählt, welche große Anteile der zu betrachtenden Richtungen aufweisen (beispielsweise können CH-Streckschwingungen lokalisiert werden). Die Lokalisierung von Normalkoordinaten in MOLPRO basiert auf einem Kriterium ähnlich dem Pipek-Mezey-Kriterium [114] zur Lokalisierung von Molekülorbitalen. Die ausgewählten Basisvektoren werden iterativ mithilfe von Jacobi-Rotationen gedreht, bis die entsprechende Bedingung erfüllt ist. Details zum Algorithmus sind in [115, 116] zu finden.

Im Rahmen dieser Arbeit sind des Weiteren auch rotierte Normalkoordinaten (RNC) von Bedeutung. Dabei wird eine Jacobi-Rotation bestimmter Normalkoordinaten mit einem festen Drehwinkel durchgeführt. So können beispielsweise entartete Normalkoordinaten beliebig linearkombiniert werden, was unter anderem zur Reduktion von numerischem Rauschen eingesetzt werden kann. Ebenso können lokalisierte Normalkoordinaten gegeneinander rotiert werden (rotierte lokalisierte Normalkoordinaten, RLNC).

Alle oben erwähnten Koordinaten (LNC, RNC, RLNC) ergeben sich mithilfe einer unitären Transformation aus den Normalkoordinaten und sind durch Angabe der Transformationsmatrix  $\mathbf{U}$  eindeutig bestimmt.

### 2.3.4. Der Watson-Operator

Wie in Abschnitt 2.3.3 gezeigt wurde, eignen sich die dort vorgestellten Koordinaten zur Beschreibung des rovibronischen Problems. Damit nun die Kern-Schrödinger-Gleichung (2.53) gelöst werden kann, muss ein Hamilton-Operator gefunden werden, welcher in den gegebenen Koordinaten die korrekte quantenmechanische Beschreibung des Problems liefert. Dafür gibt es im Wesentlichen zwei verschiedene Vorgehensweisen [82]: 1) Ausgehend von der klassischen kinetischen Energie (2.62) kann mithilfe des sogenannten *Podolsky-Tricks* [117] (siehe auch Anhang A) ein Ausdruck für den quantenmechanischen Hamilton-Operator gefunden werden. Dieses Vorgehen stellt die Hermitizität des Hamilton-Operators sicher, welche für eine korrekte Beschreibung des Problems gegeben sein muss. 2) Alternativ lässt sich dasselbe Resultat durch eine direkte Transformation des entsprechenden quantenmechanischen Ausdrucks im kartesischen Inertialsystem gewinnen (siehe [118]). Da beide Möglichkeiten zu länglichen Herleitungen führen, welche wenig zusätzliche Einsicht in die physikalischen Gegebenheiten liefern, wird an dieser Stelle auf die ausführlichen Darstellungen in [77, 79, 104, 118, 119] verwiesen.

Weitere Vereinfachungen, welche von Watson durchgeführt wurden und ausführlich in [119] beschrieben sind, liefern den nach ihm benannten *Watson-Operator*, welcher in

Normalkoordinaten gegeben ist als

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \partial_{q_i}^2 + V(q_1, \dots, q_M) - \frac{1}{8} \sum_\alpha \hat{\mu}_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \hat{\mu}_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta), \quad (2.78)$$

wobei  $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ . Dabei bezeichnet  $\hat{J}_\alpha$  den Drehimpulsoperator bezogen auf die Komponente  $\alpha$  des molekülfesten Koordinatensystems, welcher der Drehimpulsalgebra gehorcht, d.h. es gilt die Kommutatorrelation  $[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta - \hat{J}_\beta \hat{J}_\alpha = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{J}_\gamma$  mit  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  dem Levi-Civita-Symbol<sup>10</sup>.  $\hat{\pi}_\alpha$  stellt die Komponenten des Schwingungsdrehimpulsoperators dar, während der Tensor  $\boldsymbol{\mu}$  mit der Dimension  $3 \times 3$  die Inverse des effektiven Massenträgheitstensors bezeichnet.

Da in dieser Arbeit ausschließlich nicht-rotierende Systeme und damit reine Schwingungsspektren betrachtet werden, gilt für die Drehimpulsquantenzahl  $J = 0$  und der Operator (2.78) vereinfacht sich zu

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \partial_{q_i}^2 + V(q_1, \dots, q_M) - \frac{1}{8} \sum_\alpha \hat{\mu}_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\alpha \hat{\mu}_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta. \quad (2.79)$$

Der Watson-Hamiltonian (2.79) bildet die Grundlage für alle in dieser Arbeit durchgeführten Betrachtungen. Auf die Bestimmung und Bedeutung der einzelnen Terme wird im Folgenden genauer eingegangen.

### Kinetischer Energie-Operator

Der erste Term im Watson-Operator (2.79) beschreibt die kinetische Energie der Schwingungen der Atomkerne in den in Abschnitt 2.3.3 eingeführten Normalkoordinaten. Hier gehen keine Rotationsanteile oder Kopplungen ein, der Term enthält lediglich die reine Schwingungsenergie (vergleiche Ausdruck (2.74)).

### Potentialhyperflächen

**Mehrmoden-Entwicklung** Mit  $V(q_1, \dots, q_M)$  werden in Gleichung (2.79) die Potentialhyperflächen, abhängig von den Normalkoordinaten, bezeichnet<sup>11</sup>. Da die funktionale Form der PES nicht bekannt ist, kommt zur Darstellung der Flächen eine Entwicklung

<sup>10</sup>Es wird hier und im Folgenden die Einsteinsche Summenkonvention [120] verwendet, d.h. es wird vereinbart, dass über mehrfach auftretende Indizes summiert wird.

<sup>11</sup>Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Kern-Potentialfunktion  $V_{\mathbf{n}_e}(\mathbf{R})$  durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (2.49) gewonnen, da ein analytischer Ausdruck im Allgemeinen nicht verfügbar ist. Im Folgenden wird die Potentialfläche für einen festen elektronischen Zustand betrachtet und der entsprechende Index unterdrückt.

nach den Normalkoordinaten in Frage. Möglich wäre in diesem Zusammenhang natürlich die Verwendung einer mehrdimensionalen Taylor-Reihe wie in Gleichung (2.69). In dieser Arbeit soll jedoch der von Carter und Bowman [11, 18] entwickelte Ansatz der Darstellung über eine Mehrmoden-Entwicklung verwendet werden, da dieser für gewöhnlich ein besseres Konvergenzverhalten aufweist. Dabei werden die Potentialflächen in den Normalkoordinaten entwickelt und können als Summe

$$V(q_1, \dots, q_M) = \underbrace{\sum_i^M V_i(q_i)}_{1\text{D}} + \underbrace{\sum_{i<j}^M V_{ij}(q_i, q_j)}_{2\text{D}} + \underbrace{\sum_{i<j<k}^M V_{ijk}(q_i, q_j, q_k)}_{3\text{D}} + \dots \quad (2.80)$$

dargestellt werden, wobei die einzelnen Summen aus den Differenzflächen

$$V_i(q_i) = V_i^0(q_i) - V^0(\mathbf{a}) \quad (2.81)$$

$$V_{ij}(q_i, q_j) = V_{ij}^0(q_i, q_j) - \sum_{r \in \{i,j\}} V_r(q_r) - V^0(\mathbf{a}) \quad (2.82)$$

$$V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = V_{ijk}^0(q_i, q_j, q_k) - \sum_{\substack{r<s \\ r,s \in \{i,j,k\}}} V_{rs}(q_r, q_s) - \sum_{r \in \{i,j,k\}} V_r(q_r) - V^0(\mathbf{a}) \quad (2.83)$$

⋮

bestehen. Hierbei werden Energien, die mithilfe von *ab initio* Elektronenstrukturrechnungen bestimmt werden, mit dem Superskript null gekennzeichnet. Abhängig von der Anzahl der eingehenden Koordinaten, werden die Terme in der Entwicklung (2.80) entsprechend ihrer Ordnung als 1D, 2D, 3D, ... Kopplungsterme bezeichnet. Wie bereits bei der Betrachtung der harmonischen Näherung in Gleichung (2.69), kann auch in der Mehrmoden-Entwicklung (2.80) der energetische Nullpunkt als Null definiert werden.

Ein Vergleich der Potential-Entwicklung (2.69) mit der in Gleichung (2.80) zeigt, dass es sich bei der Mehrmoden-Entwicklung um eine mehrdimensionale Taylor-Reihe handelt, deren Glieder umsortiert worden sind. Da die Entwicklung für den praktischen Gebrauch jedoch abgebrochen werden muss, zeigt die Mehrmoden-Entwicklung (2.80) Vorteile hinsichtlich ihres Konvergenzverhaltens. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit die Entwicklung (2.80) verwendet.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass auch die in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen lokalisierten Normalkoordinaten zur Darstellung der PES verwendet werden können [113, 115]. Das Konvergenzverhalten solcher Flächen wurde in [116] ausführlich untersucht. Da lokalisierte Koordinaten nicht zwangsläufig symmetrieadaptiert sind, kann dies zu Schwierigkeiten bei der Zustandsidentifizierung in anschließenden Berechnungen von

Schwingungsspektren führen. Dieser Aspekt wird in Kapitel 3 ausführlich diskutiert.

**Methoden zur Beschleunigung der Berechnung** Der in Unterkapitel 2.1 beschriebene „Fluch der Dimensionalität“ zeigt sich auch bei der Betrachtung von Potentialflächen. Obwohl mithilfe der Darstellung (2.80) bei Abbruch nach den Kopplungstermen  $n_P$ -ter Ordnung die Anzahl der zu bestimmenden *ab initio* Punkte  $n_g^{(M)}$  von  $n_g^{(M)} = (n_g^{(1)})^M$  auf

$$n_g^{(M)} = \sum_i^{n_P} \binom{M}{i} n_g^{(1)} \quad (2.84)$$

reduziert werden kann, wobei  $n_g^{(1)}$  die Anzahl der Punkte in Richtung einer Koordinate bezeichnet, ist der Rechenaufwand dennoch enorm. Dazu kommt, dass ein einzelner Energiepunkt, je nach gewählter Elektronenstrukturmethode, selbst rechenzeitintensiv sein kann. Um die Anwendbarkeit auch auf größere Systeme zu erweitern, sind daher Methoden nötig, die den Aufwand weiter reduzieren, optimalerweise ohne an Genauigkeit einzubüßen. Im Programmpaket MOLPRO [32] sind zu diesem Zweck Konzepte wie beispielsweise iterative Interpolation, *Screening*, Multi-Level-Ansätze und eine intensive Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften implementiert, ferner wird von Parallelisierung Gebrauch gemacht. Für Details zu den oben genannten Punkten wird auf die ausführlichen Darstellungen in [121] verwiesen. Da in dieser Arbeit der Fokus nicht auf der Bestimmung der Potentialflächen, sondern auf der Lösung des Schwingungsproblems auf einer gegebenen PES liegt, wird zu deren Erzeugung in allen Anwendungsrechnungen das in MOLPRO implementierte XSURF Programm verwendet.

**Analytische Darstellung der PES** Für die Bestimmung von Schwingungsspektren ist das Vorliegen der PES in einer analytischen Form vorteilhaft. So kann das Potential beispielsweise an einer beliebigen Stelle ausgewertet werden. Sind  $n_b$  eindimensionale Basisfunktionen  $b$  gegeben, so kann das Potential dargestellt werden als

$$\begin{aligned} V(q_1, \dots, q_M) = & \sum_{i=1}^M \sum_{r=1}^{n_b} c_r^i b_r^i(q_i) + \sum_{i < j}^M \sum_{r,s}^{n_b} c_{rs}^{ij} b_r^i(q_i) b_s^j(q_j) \\ & + \sum_{i < j < k}^M \sum_{rst}^{n_b} c_{rst}^{ijk} b_r^i(q_i) b_s^j(q_j) b_t^k(q_k) + \dots, \end{aligned} \quad (2.85)$$

wobei  $c$  die Entwicklungskoeffizienten bezeichnen. Die Basisfunktionen können beispielsweise Polynome, verteilte Gauß-Funktionen oder auch B-Splines sein. Um die analytische Darstellung (2.85) zu erhalten, kann die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet

werden. Dieses Vorgehen liefert eine mehrdimensionale Näherung der PES. Eine effiziente Methode zur Bestimmung dieser Darstellung basierend auf Kronecker-Produkten findet sich in [116, 122]. Dieses Verfahren wurde im POLY Programm implementiert und wird in dieser Arbeit zur Erzeugung der analytischen Darstellung verwendet.

### Watson-Korrekturterm

Der dritte Term in Gleichung (2.79) wird als *Watson-Korrekturterm* bezeichnet. Er besitzt kein klassisches Äquivalent. Vielmehr resultiert der Term aus der Transformation des Ausdrucks für die klassische Energie in einen physikalisch korrekten Ausdruck für den Hamilton-Operator, zum Beispiel mittels des von Podolsky beschriebenen Ansatzes (siehe Anhang A), und folgt somit direkt aus der quantenmechanischen Betrachtung des Problems. Da sich der Watson-Korrekturterm als massenabhängiges Pseudopotential auffassen lässt, kann er mit den Potentialflächen zusammengefasst werden.

### VAM-Terme

Der letzte Teil des Watson-Operators,

$$\hat{H}_{\text{VAM}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\alpha \hat{\mu}_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta, \quad (2.86)$$

enthält die Schwingungsdrehimpuls-Terme („*Vibrational Angular Momentum*“, VAM) und resultiert aus der Kopplung von Rotations- und Schwingungsbewegung. Der sogenannte *Schwingungsdrehimpuls-Operator*<sup>12</sup>  $\hat{\pi}_\alpha$  ist dabei gegeben als

$$\hat{\pi}_\alpha = -i \sum_{kl} \zeta_{lk}^\alpha q_l \partial_{q_k}, \quad (2.87)$$

wobei mit  $\zeta_{lk}^\alpha$  die sogenannten *Coriolis-Kopplungs-Konstanten* bezeichnet werden. Sie sind gegeben als Kreuzprodukte

$$\zeta_{lk}^\alpha = \sum_a (\mathbf{L}_{al} \times \mathbf{L}_{ak})_\alpha, \quad (2.88)$$

und erfüllen daher die Relationen  $\zeta_{lk}^\alpha = -\zeta_{kl}^\alpha$  und  $\zeta_{kk}^\alpha = 0$ ,  $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ .  $\mathbf{L}$  bezeichnet dabei die unitäre Transformationsmatrix aus Gleichung (2.72), welche die massegewichteten Auslenkungsvektoren in Normalkoordinaten  $q_i$  überführt. Der Tensor  $\boldsymbol{\mu}$  mit der

<sup>12</sup>Es soll angemerkt werden, dass der Name „Schwingungsdrehimpuls-Operator“ für den Operator (2.87) irreführend ist, da dieser nicht der Drehimpulsalgebra gehorcht.



Dimension  $3 \times 3$  bezeichnet die Inverse des effektiven Massenträgheitstensors, d.h. es ist

$$\mu_{\alpha\beta} = \left(I'^{-1}\right)_{\alpha\beta} \quad (2.89)$$

mit dem effektiven Massenträgheitstensor

$$I' = I - \sum_{ijk} \zeta_{ik}^{\alpha} \zeta_{jk}^{\beta} q_i q_j. \quad (2.90)$$

Analog zu der Mehrmoden-Entwicklung (2.80) der Potentialflächen kann ebenso für die  $\mu$ -Tensorflächen eine  $n$ -Moden-Entwicklung verwendet werden [123]. Sie ist gegeben als

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^0 + \sum_i \mu_{\alpha\beta}(q_i) + \sum_{i<j} \mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j) + \dots, \quad (2.91)$$

d.h. als Summe von Differenzflächen

$$\mu_{\alpha\beta}^0 = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{I_{\alpha\beta}^{(0)}} \quad (2.92)$$

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i) = \left(I'_{\alpha\beta}(q_i)\right)^{-1} - \mu_{\alpha\beta}^0 \quad (2.93)$$

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j) = \left(I'_{\alpha\beta}(q_i, q_j)\right)^{-1} - \sum_{r \in \{i, j\}}^M \mu_{\alpha\beta}(q_r) - \mu_{\alpha\beta}^0 \quad (2.94)$$

⋮

Der Einfluss der VAM-Terme nimmt dabei mit wachsender Molekülgröße ab, da der Massenträgheitstensor reziprok in deren Berechnung eingeht. Ebenso wie bei der Betrachtung der PES muss die Entwicklung (2.91) für den praktischen Gebrauch abgebrochen werden. Oftmals reicht es dabei aus, nur den konstanten Term (2.92) (nullte Ordnung) zu betrachten. In manchen Fällen, wie beispielsweise bei der Berechnung von Schwingungsspektren sehr kleiner Systeme, von Molekülen mit Doppelminimum-Potentialen oder allgemein der Bestimmung von Schwingungsrotationsspektren, muss die Entwicklung jedoch weitergeführt werden. Innerhalb der numerischen Berechnung von Schwingungsspektren kann die explizite numerische Auswertung der VAM-Beiträge (auch niedriger Ordnung) einen hohen rechentechnischen Aufwand erfordern. Eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur wesentlichen Reduktion der erforderlichen Rechenzeit ist in Unterkapitel 4.3 dargestellt.

## 2.4. Verfahren zur Lösung des Schwingungsproblems

Mit den in Abschnitt 2.3.3 eingeführten Koordinaten und dem Watson-Hamiltonian (2.79) ist eine vollständige quantenmechanische Beschreibung des Schwingungsproblems gegeben. In diesem Unterkapitel sollen nun verschiedene Methoden vorgestellt werden, welche auf dieser Grundlage die Bestimmung von Schwingungsspektren ermöglichen. Im Wesentlichen wird dabei zwischen störungstheoretischen und variationellen Verfahren unterschieden, mithilfe welcher Effekte jenseits der harmonischen Näherung berücksichtigt werden können. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der letzteren Gruppe.

Verschiedene variationelle Methoden weisen dabei unterschiedliche Genauigkeiten in Bezug auf die generierten Energieeigenwerte der Schwingungszustände auf. Dies spielt vor allem für die Vergleichbarkeit mit experimentellen Werten und deren Vorhersage eine entscheidende Rolle. Im Rahmen dieses Unterkapitels wird das sogenannte VCI-Verfahren besonders ausführlich behandelt, da ebendieses Gegenstand dieser Arbeit ist. Da es viele mögliche Implementierungen dieses Verfahrens mit verschiedenen Charakteristika gibt, wird außerdem auf den in der Arbeitsgruppe Rauhut entwickelten und im Programmpaket MOLPRO verfügbaren Algorithmus eingegangen.

### 2.4.1. Schwingungs-Selbstkonsistentes-Feld-Verfahren - VSCF

Ein mögliches Verfahren zur Bestimmung von anharmonischen Schwingungsenergien und Schwingungszuständen ist das sogenannte Schwingungs-Selbstkonsistentes-Feld-Verfahren [4–7, 11, 124], besser bekannt unter dem Namen VSCF-Verfahren („*Vibrational Self-Consistent Field*“). Es stellt im Rahmen der Schwingungsstrukturtheorie das Pendant zum Hartree-Fock-Verfahren [92] aus der Elektronenstrukturtheorie dar. Beim VSCF-Verfahren handelt es sich um ein variationelles Konzept, welchem eine *Mean-Field*-Betrachtung zugrunde liegt. Es berücksichtigt daher keinerlei Korrelationseffekte zwischen einzelnen Schwingungszuständen. Die Methode eignet sich somit weniger zur akkuraten Bestimmung von Schwingungsspektren<sup>13</sup>, sondern wird im Rahmen dieser Arbeit vielmehr zur Optimierung von Basisfunktionen herangezogen, welche in weiterführenden Verfahren zum Einsatz kommen.

---

<sup>13</sup>Systematische Korrekturen des VSCF-Verfahrens sind möglich, siehe dazu zum Beispiel [11, 16, 18, 24, 125, 126] sowie die Abschnitte 2.4.2 und 2.4.3.

## VSCF-Gleichungen

Gegeben sei ein harmonischer Schwingungszustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}\rangle$  gemäß Gleichung (2.77), welcher um anharmonische Effekte korrigiert werden soll. Basierend auf dem harmonischen Hamilton-Operator (2.74) lässt sich ein Eigenzustand als Produktzustand von eindimensionalen harmonischen Eigenfunktionen schreiben, da  $\hat{H}_{\text{HO}}$  als Summe von Einteilchen-Operatoren dargestellt werden kann. Der Zustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}\rangle$  ist im harmonischen Bild demnach durch die Anregungen aller Moden aus dem Grundzustand charakterisiert und daher durch die Angabe der jeweiligen Besetzungszahlen  $n_i^{\mathcal{I}}$ ,  $i \in \{1 \dots, M\}$ , vollständig beschrieben, d.h.  $\mathcal{I}$  stellt abkürzend den Satz aller Quantenzahlen  $\mathcal{I} = (n_1^{\mathcal{I}}, \dots, n_M^{\mathcal{I}})$  dar.

Im Folgenden sollen die der VSCF-Theorie zugrunde liegenden Gleichungen vorgestellt werden. Dabei folgt die hier gewählte Darstellung jener in [1, 3, 127, 128].

Ausgehend vom Watson-Operator (2.79) lautet die stationäre Schrödinger-Gleichung für das anharmonische Schwingungsproblem in Normalkoordinaten

$$\underbrace{\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \partial_{q_i}^2 + V(q_1, \dots, q_M) \right]}_{=\hat{H}_{\text{VSCF}}} \Psi_{\mathcal{I}}(q_1, \dots, q_M) = E_{\mathcal{I}} \Psi_{\mathcal{I}}(q_1, \dots, q_M), \quad (2.95)$$

wobei hier der Watson-Korrekturterm mit dem Potential zusammengefasst wurde. Dabei wurde die Schwingungs-Rotations-Kopplung vernachlässigt, da diese lediglich kleine Korrekturen liefert und daher auch störungstheoretisch behandelt werden kann [123]. Der resultierende Hamiltonian wird im Folgenden mit  $\hat{H}_{\text{VSCF}}$  bezeichnet.  $\Psi_{\mathcal{I}}$  kennzeichnet den betrachteten (anharmonischen) Schwingungszustand, dessen harmonische Entsprechung durch  $\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}$  gegeben ist.

Im Rahmen der VSCF-Theorie basierend auf reellen Basisfunktionen wird für die Wellenfunktion  $\Psi_{\mathcal{I}}$  ein Hartree-Produkt aus Einmoden-Wellenfunktionen  $\varphi_i^{n_i^{\mathcal{I}}}(q_i)$ , im Folgenden als *Modals* bezeichnet, angesetzt. Die Darstellung des Zustands  $\Psi_{\mathcal{I}}$  in Normalkoordinaten, was im Wesentlichen der Ortsdarstellung entspricht, lautet

$$\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{VSCF}}(q_1, \dots, q_M) = \prod_{i=1}^M \varphi_i^{n_i^{\mathcal{I}}}(q_i). \quad (2.96)$$

Anwenden des Variationsprinzips

$$\delta \{ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.97)$$

auf den Ansatz (2.96) liefert, nach Durchführung der Variation nach den Modals<sup>14</sup> und unter Ausnutzung der Hermitizität des Hamilton-Operators  $\hat{H}_{\text{VSCF}}$ , die Fock-ähnlichen Einmoden-Eigenwertgleichungen

$$\underbrace{\left[ -\frac{1}{2}\partial_{q_i}^2 + \bar{V}_i^{\mathcal{I}}(q_i) \right]}_{=\hat{h}_{i,\mathcal{I}}^{\text{VSCF}}} \varphi_i^{n_i^{\mathcal{I}}}(q_i) = \bar{\epsilon}_{i,\mathcal{I}}^{\text{VSCF}} \varphi_i^{n_i^{\mathcal{I}}}(q_i). \quad (2.98)$$

Das effektive Potential  $\bar{V}_i^{\mathcal{I}}(q_i)$  für die  $i$ -te Mode und den Zustand mit den Quantenzahlen  $\mathcal{I}$  ist gegeben als

$$\bar{V}_i^{\mathcal{I}}(q_i) = \left\langle \prod_{k \neq i}^M \varphi_k^{n_k^{\mathcal{I}}}(q_k) \middle| V(q_1, \dots, q_M) \middle| \prod_{k \neq i}^M \varphi_k^{n_k^{\mathcal{I}}}(q_k) \right\rangle. \quad (2.99)$$

Die Modals sind dabei normiert, da dies in Gleichung (2.97) als Nebenbedingung gefordert wird. Zudem folgt aufgrund der Hermitizität von  $\hat{H}_{\text{VSCF}}$  direkt die Orthogonalität der Modals. Mithilfe der Gleichungen (2.98), (2.99) und des Ansatzes (2.96) lässt sich unter Berücksichtigung von Gleichung (2.95) der Ausdruck [3]

$$E_{\mathcal{I}}^{\text{VSCF}} = \sum_{i=1}^M \bar{\epsilon}_{i,\mathcal{I}}^{\text{VSCF}} - (M-1) \left\langle \prod_{j=1}^M \varphi_j^{n_j^{\mathcal{I}}}(q_j) \middle| V(q_1, \dots, q_M) \middle| \prod_{j=1}^M \varphi_j^{n_j^{\mathcal{I}}}(q_j) \right\rangle \quad (2.100)$$

für die Zustandsenergie finden.

Die VSCF-Gleichungen (2.98) und (2.99) sind gekoppelt und müssen daher gleichzeitig iterativ bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden. Dazu können verschiedene Methoden verwendet werden, wie beispielsweise die „*Collocation Methode*“ [129], die „*Discrete Variable Representation*“ [130] oder, sofern das Potential in analytischer Form vorliegt, die „*Finite Basis Representation*“ [130]. Da sich die VSCF-Gleichungen (2.98) und (2.99) aus dem Variationsprinzip (2.97) ergeben, wird innerhalb der VSCF-Iterationen die Energie bezüglich einer Modalvariation minimiert. Dies führt dazu, dass die Modals hinsichtlich der VSCF-Energie optimiert werden.

Aufgrund des gewählten Ansatzes (2.96) bezieht das VSCF-Verfahren keinerlei Korrelationseffekte zwischen unterschiedlichen Zuständen des Systems ein. Die Beschreibung mit diesem Verfahren ist daher qualitativ korrekt, sofern keine nennenswerten Resonanzeffekte vorhanden sind, andernfalls reicht eine *Mean-Field*-Beschreibung nicht aus. Zur systematischen Korrektur der VSCF-Ergebnisse können die optimierten Modals als

---

<sup>14</sup>Auf eine ausführliche Darstellung der einzelnen Schritte, welche beispielsweise in [116] zu finden ist, soll hier verzichtet werden.

Basisfunktionen in Korrelationsverfahren verwendet werden (siehe Abschnitt 2.4.3). Diese liefern dann auch quantitativ richtige Ergebnisse für die Energieeigenwerte.

### Basisfunktionen

Mit  $I$  werde im Folgenden ein Satz Quantenzahlen  $I = (n_1^I, \dots, n_M^I)$ ,  $i \in \{1, \dots, M\}$ , bezeichnet, welche nicht zwangsläufig jenen des harmonischen Referenzzustands  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  entsprechen müssen.

Zum Zwecke einer praktischen Umsetzung des VSCF-Verfahrens müssen die Modals in einer endlichen Basis dargestellt werden, d.h. es ist

$$\varphi_i^{n_i^I}(q_i) = \sum_{\mu_i=1}^{n_{\text{bas}}} c_{\mu_i}^{n_i^I} \bar{\chi}_{\mu_i}(q_i) \quad (2.101)$$

mit  $n_{\text{bas}}$  eindimensionalen, reellen Basisfunktionen  $\bar{\chi}_{\mu_i}(q_i)$  und Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu_i}^{n_i^I}$ . Im Rahmen des Schwingungsproblems haben sich dabei modenabhängige Basisfunktionen als vorteilhaft erwiesen, da diese eine höhere Flexibilität aufweisen als modenunabhängige. Innerhalb des VSCF-Verfahrens werden dabei lediglich die Koeffizienten  $c_{\mu_i}^{n_i^I}$  optimiert, während die Basisfunktionen unverändert bleiben.

Zwei verschiedene Sätze von Basisfunktionen sind im Folgenden von Bedeutung, harmonische Oszillatorfunktionen und verteilte Gauß-Funktionen<sup>15</sup>. Die in dieser Arbeit verwendeten verteilten Gauß-Funktionen sind gegeben als

$$\bar{\chi}_{\mu_i}(q_i) = \sqrt[4]{\frac{2A_{\mu_i}}{\pi}} \exp\left(-A_{\mu_i}(q_i - \tilde{q}_{\mu_i})^2\right), \quad (2.102)$$

wobei  $\tilde{q}_{\mu_i}$  die Stützpunkte bezeichnen und  $A_{\mu_i}$  die Breite der Funktion festlegt. Die Funktionen (2.102) stellen somit eine sehr flexible lokale Basis dar. Die harmonischen Oszillatorfunktionen haben die Form

$$\bar{\chi}_{\mu_i}^{n_i^I}(q_i) = N_{n_i^I} e^{-q_i^2/2} H_{n_i^I}(q_i) \quad (2.103)$$

mit dem Normierungsfaktor  $N_{n_i^I}$  und den Hermite-Polynomen  $H_{n_i^I}(q_i)$  und sind direkt abhängig von der Quantenzahl  $n_i^I$ . Die (globalen) Funktionen (2.103) besitzen gegenüber den Gauß-Funktionen den Vorteil, dass sie eindeutig festgelegte Symmetrieeigenschaften aufweisen. Sie lassen sich, unter bestimmten Voraussetzungen, im Rahmen der Gruppen-

---

<sup>15</sup>Prinzipiell können auch andere Arten von Basisfunktionen verwendet werden, wie zum Beispiel Sinusfunktionen, deren Nutzen in [131] untersucht worden ist. In dieser Arbeit gilt der Fokus jedoch den genannten Funktionen.

theorie direkt den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls zuordnen, da sie Eigenfunktionen des harmonischen Hamilton-Operators darstellen. Damit wird diese Eigenschaft auf die aus ihnen erzeugten Modals übertragen, was in Unterkapitel 3.5 zur Bestimmung der Symmetrie von Schwingungszuständen ausgenutzt wird. Wird hingegen eine Basis aus Gauß-Funktionen verwendet, genügt lediglich das resultierende Hartree-Produkt den Forderungen hinsichtlich Symmetrie und zwar nur dann, wenn die Anzahl der Basisfunktionen hinreichend groß ist.

An dieser Stelle soll explizit hervorgehoben werden, dass die hier aufgeführten Basisfunktionen eindimensional und reell sind. Diese sind für Systeme Abelscher Punktgruppen gut geeignet und ermöglichen eine effiziente und schlanke Implementierung des VSCF-Verfahrens. Zustände, welche sich aus entarteten Normalkoordinaten ableiten, können in einer reellwertigen Basis jedoch nicht optimal beschrieben werden. Obwohl sich der Energieeigenwert des Zustands unabhängig von der Basis korrekt bestimmen lässt, ist die Ermittlung der physikalischen Zustandsidentität, d.h. die eindeutige Zuordnung aller relevanter Quantenzahlen und zugehöriger Symmetrieeigenschaften, mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Die Berechnung nicht-Abelscher Systeme mithilfe reeller Basisfunktionen stellt daher eine Herausforderung dar. Dieser Sachverhalt wird ausführlich in Kapitel 3 diskutiert.

### 2.4.2. Schwingungs-Møller-Plesset Störungstheorie - VMP2

Wie bereits erwähnt, können mithilfe des VSCF-Ansatzes für die Wellenfunktion (2.96) keinerlei Korrelationen zwischen einzelnen Zuständen berücksichtigt werden. Mithilfe der sogenannten Schwingungs-Møller-Plesset Störungstheorie („*Second Order Vibrational Møller-Plesset Perturbation Theory*“, VMP2) können die VSCF-Energien (2.100) basierend auf störungstheoretischen Überlegungen um Korrelationseffekte korrigiert werden<sup>16</sup>. Dabei wird angenommen, dass das VSCF-Verfahren für energetisch niedrig liegende (angeregte) Schwingungszustände bereits eine gute Näherung liefert. Aus dieser Annahme folgt, dass etwaige Korrelationseffekte relativ klein sind und somit störungstheoretisch behandelt werden können. Der Störoperator, bezogen auf einen Zustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$ , lässt sich

---

<sup>16</sup>Der ursprüngliche Ansatz geht auf Jung und Gerber [1] und Norris und Co-Autoren [2] zurück und wird von ihnen als „*Correlation corrected VSCF*“ bezeichnet. Da der Ansatz ein Analogon zu dem aus der Elektronenstrukturtheorie bekannten Møller-Plesset Verfahren [95, 96] bildet, welches mithilfe von Störungstheorie Korrelationseffekte zur Verbesserung der Hartree-Fock-Näherung einbezieht, ist das Verfahren vor allem auch unter dem Namen VMP2 bekannt.

damit nach Gleichung (2.30) als Differenz

$$\hat{H}'_{\mathcal{I}} = \hat{H}_{\text{VSCF}} - \sum_i \hat{h}_{i,\mathcal{I}}^{\text{VSCF}} = \sum_{i=1}^M \bar{V}_i^{\mathcal{I}}(q_i) + V(q_1, \dots, q_M) \quad (2.104)$$

schreiben. Dabei ist  $\hat{H}_{\text{VSCF}}$  der Hamilton-Operator aus Gleichung (2.95), welcher das (anharmonische) Gesamtproblem beschreibt<sup>17</sup> und  $\hat{h}_{i,\mathcal{I}}^{\text{VSCF}}$  stellen die Fock-ähnlichen Operatoren der Einmoden-VSCF-Gleichungen (2.98) dar. Das Superskript  $\mathcal{I}$  charakterisiert wiederum die Quantenzahlen des betrachteten Zustands im harmonischen Fall. Das VSCF-Verfahren liefert dabei einen vollständigen Satz von orthonormalen Basisfunktionen, welche zum Operator  $\sum_i \hat{h}_{i,\mathcal{I}}^{\text{VSCF}}$  gehören, womit die Voraussetzungen zur Anwendung der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie, wie in Unterkapitel 2.2 beschrieben, gegeben sind. Die Korrelationseffekte sind dabei vollständig in  $\hat{H}'_{\mathcal{I}}$  enthalten.

Unter der Annahme, dass der VSCF-Anteil  $\sum_i \hat{h}_{i,\mathcal{I}}^{\text{VSCF}}$  dominant sei und die Störung  $\hat{H}'_{\mathcal{I}}$  lediglich eine relativ kleine Korrektur darstellt, gilt im Rahmen der Störungstheorie der Ausdruck (2.43) aus Unterkapitel 2.2. Für die Gesamtenergie des Zustands  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  folgt auf diese Weise

$$E_{\mathcal{I}}^{\text{VMP2}} = E_{\mathcal{I}}^{\text{VSCF}} + \sum_{J \neq \mathcal{I}} \frac{\left| \langle \prod_{j=1}^M \varphi_j^{n_j^{\mathcal{I}}}(q_j) | \hat{H}'_{\mathcal{I}} | \prod_{j'=1}^M \varphi_{j'}^{n_{j'}^J}(q_{j'}) \rangle \right|^2}{\bar{E}_{\mathcal{I}}^{\text{VSCF}} - \bar{E}_J^{\text{VSCF}}} \quad (2.105)$$

mit  $E_{\mathcal{I}}^{\text{VSCF}}$  der VSCF-Gesamtenergie aus Gleichung (2.100). Die Modals  $\varphi_j^{n_j^J}$  stellen dabei die Eigenfunktionen von  $\hat{h}_{i,\mathcal{I}}^{\text{VSCF}}$  gemäß Gleichung (2.98) dar. Die Menge aller Hartree-Produkte  $\prod_{j=1}^M \varphi_j^{n_j^J}(q_j)$  bildet eine vollständige Basis, in welcher die Energiekorrektur in Gleichung (2.105) als Entwicklung angegeben werden kann. Die Summe in Gleichung (2.105) läuft daher über alle VSCF-Funktionen, wobei mit  $J = (n_1^J, \dots, n_M^J)$  die jeweiligen Besetzungszahlen bezeichnet werden. Die einem Hartree-Produkt zugeordnete Energie  $\bar{E}_J^{\text{VSCF}}$  ist gegeben als

$$\bar{E}_J^{\text{VSCF}} = \sum_{i=1}^M \bar{\epsilon}_{i,J}^{\text{VSCF}}. \quad (2.106)$$

Formal läuft die Summe in Gleichung (2.105) in diesem Zusammenhang über alle möglichen Basisfunktionen, was für den praktischen Gebrauch nicht möglich ist. Im Falle einer konkreten Anwendung muss die Summe daher eingeschränkt werden. Dabei ist

<sup>17</sup>Es soll darauf hingewiesen werden, dass auch hier die VAM-Terme vernachlässigt werden. Diese können entweder störungstheoretisch berücksichtigt werden oder im VMP2-Formalismus mitgeführt werden, wobei hier Ersteres dargestellt wird.

zu beachten, dass je nach verwendeter Ordnung der Potentialentwicklung ausreichend viele Hartree-Produkte einbezogen werden müssen, sodass Konvergenz hinsichtlich der Basisgröße erreicht wird.

Das VMP2-Verfahren stellt eine Methode von vergleichsweise geringem Rechenaufwand dar, welche sich eignet, VSCF-Energien um Korrelationseffekte zu korrigieren. Dies verbessert eine Vergleichbarkeit mit experimentellen Daten in einigen Fällen deutlich [132], in anderen Fällen versagt die VMP2-Methode jedoch. So ist die Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie, auf welcher das Verfahren basiert, nicht zur Beschreibung entarteter quantenmechanischer Zustände konzipiert, wie in Unterkapitel 2.2 erläutert wurde<sup>18</sup>. Auch für energetisch sehr nahe beieinander liegende Zustände zeigen sich Divergenzen, da in solchen Fällen der Energienenner in Gleichung (2.105) (nahezu) verschwindet. Da die Zustandsdichte im Schwingungsstrukturfall gerade für hoch angeregte Zustände sehr groß ist, ist das VMP2-Verfahren für größere Moleküle und hohe Anregungen ungeeignet. Dies macht zur akkuraten Bestimmung solcher Schwingungszustände alternative Methoden erforderlich.

### 2.4.3. Schwingungskonfigurationswechselwirkungstheorie - VCI

Es existiert eine große Bandbreite an verschiedenen Methoden zur Berechnung von Schwingungsspektren, welche Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Schwingungszuständen berücksichtigen (siehe auch Anhang B). Eine der am häufigsten verwendeten Schwingungskorrelationsmethoden stellt das sogenannte Schwingungskonfigurationswechselwirkungsverfahren („*Vibrational Configuration Interaction*“, VCI), im Folgenden VCI-Verfahren genannt, dar, welches die akkurate Berechnung von Schwingungszustandsenergien ermöglicht [11–15]. Das zuvor bereits im Rahmen der Elektronenstrukturtheorie verwendete CI-Verfahren („*Configuration Interaction*“) [97] wurde dabei in den späten 1970er Jahren beziehungsweise Anfang der 1980er Jahre auf das Schwingungsproblem übertragen [19, 24, 125, 126]. Abhängig von der Qualität der Potentialflächen können Genauigkeiten im Bereich von  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$  erreicht werden [3, 11, 16–18], weswegen das Verfahren bei vielen Anwendungen zum Einsatz kommt und weiterhin Gegenstand aktueller Forschung ist. Da es im Vergleich zu manchen anderen Methoden rechenzeitintensiv ist, liegt der Fokus auch auf der Optimierung entsprechender VCI-Algorithmen (siehe auch Kapitel 4). Effiziente Implementierungen finden sich beispielsweise in MULTIMODE [11, 17, 18, 25, 134, 135] und dem Programmpaket MOLPRO [32].

---

<sup>18</sup>An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass sich auf der Basis von *Entarteter Störungstheorie* (siehe zum Beispiel [74]) Effekte von Entartungen in anharmonischen Spektren berücksichtigen lassen. Dies liefert die Grundlage für beispielsweise die VSCF-DPT2 Theorie [133].



Wie bereits erwähnt, stellt der innerhalb der VSCF-Theorie verwendete Ansatz (2.96) für die Wellenfunktion eine Beschränkung hinsichtlich der Berücksichtigung von Korrelationseffekten dar. Während mit dem VMP2-Ansatz eine störungstheoretische Betrachtung der fehlenden Effekte durchgeführt wird, bietet das VCI-Verfahren die Möglichkeit einer (theoretisch) exakten Entwicklung der vollständigen Schwingungswellenfunktion in einer gegebenen Basis und beruht auf dem Variationsprinzip.

## Ansatz und Methode

**Unterscheidbare Teilchen - Produkträume** Die in Abschnitt 2.3.3 eingeführten Normalkoordinaten stellen einen Satz unterscheidbarer Freiheitsgrade dar. Aus diesem Grund folgt deren Beschreibung aus den allgemeinen Postulaten der Quantenmechanik [136, 137]. Im Gegensatz dazu stellen Elektronen ununterscheidbare Teilchen dar, wodurch an die Hilbert-Raum-Vektoren des Vielteilchensystems spezielle Symmetrieanforderungen (Wellenfunktion muss antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung eines Teilchenpaares sein) gestellt werden müssen.

Liegen unterscheidbare Teilchen vor, so können diese auf eine beliebige Art und Weise nummeriert werden. Sei  $\mathcal{H}_1^{(i)}$  der Hilbert-Raum des  $i$ -ten Teilchens und  $\{\hat{\xi}^{(i)}\}$  ein vollständiger Satz kommutierender Observabler in  $\mathcal{H}_1^{(i)}$ . Die gemeinsamen Eigenzustände  $|\xi_\eta^{(i)}\rangle$ , welche als orthonormal angenommen werden können, d.h.  $\langle \xi_\eta^{(i)} | \xi_\zeta^{(i)} \rangle = \delta_{\eta\zeta}$ , bilden eine Basis des  $\mathcal{H}_1^{(i)}$ . Der Hilbert-Raum eines  $M$ -Teilchensystems ist dann der Produktraum

$$\mathcal{H}_M = \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1^{(M)}. \quad (2.107)$$

Als Basis des Raumes  $\mathcal{H}_M$  können direkte Produkte der Ein-Teilchen-Basisfunktionen dienen, d.h.

$$|\xi_{\eta_1, \dots, \eta_M}\rangle = |\xi_{\eta_1}^{(1)}\rangle \dots |\xi_{\eta_M}^{(M)}\rangle = |\xi_{\eta_1}^{(1)} \dots \xi_{\eta_M}^{(M)}\rangle. \quad (2.108)$$

In dieser Produktbasis lässt sich nun ein beliebiger  $M$ -Teilchen-Zustand  $|\Psi^M\rangle$  nach den  $|\xi_{\eta_1, \dots, \eta_M}\rangle$  entwickeln als

$$|\Psi^M\rangle = \sum_{\eta_1 \dots \eta_M} c_{\eta_1, \dots, \eta_M} |\xi_{\eta_1}^{(1)} \dots \xi_{\eta_M}^{(M)}\rangle. \quad (2.109)$$

Aus mathematischer Sicht stellt Gleichung (2.109) die Entwicklung einer beliebigen Funktion in einer vollständigen Basis bestehend aus allen möglichen Produkten der Basisfunktionen  $|\xi_\eta^{(i)}\rangle$  dar. In der obigen Betrachtung wird davon ausgegangen, dass innerhalb der Einteilchen-Hilbert-Räume  $\mathcal{H}_1^{(i)}$  jeweils ein vollständiger Satz kommutierender Observabler  $\{\hat{\xi}^{(i)}\}$  vorliegt. Daraus folgt dann die Möglichkeit der Darstellung (2.107) des

$M$ -Teilchen-Hilbert-Raumes als Produktraum aus Einteilchen-Hilbert-Räumen. Liegen allerdings Entartungen vom Grad  $g$  vor, wie etwa im Falle entarteter Normalkoordinaten, so existieren in den jeweiligen  $g$ -dimensionalen Hilbert-Räumen  $\mathcal{H}_g^{(i_1, \dots, i_g)}$  zusätzliche Symmetrien in Form von kommutierenden Operatoren. Zur vollständigen Beschreibung eines Zustands innerhalb dieses Unterraumes ist dann ein Satz  $\eta$  aus  $g$  Quantenzahlen, welche die Eigenwerte zu den entsprechenden Observablen darstellen, nötig. Der entsprechende Satz gemeinsamer Eigenfunktionen  $\bar{\xi}_\eta^{(i_1, \dots, i_g)}$  kann für diesen Unterraum ebenso als  $g$ -Teilchen-Basisfunktion dienen, um einen beliebigen  $M$ -Teilchen-Zustand exakt darzustellen. Dieser Aspekt wird im Zusammenhang mit der Identifizierung von Zustandsidentitäten von Wellenfunktionen (siehe Kapitel 3) ausführlich diskutiert.

**VCI-Ansatz** Betrachtet wird nun wieder ein Schwingungszustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$ , welcher im (reellen) harmonischen Fall die Quantenzahlen  $\mathcal{I} = (n_1^{\mathcal{I}}, \dots, n_M^{\mathcal{I}})$  aufweist. Der in Abschnitt 2.4.1 diskutierte VSCF-Ansatz (2.96) zur Berücksichtigung anharmonischer Effekte entspricht einer einzelnen Produkt-Basisfunktion (2.108). Um nun einen beliebigen Zustand exakt darstellen und somit unter anderem auch Korrelationseffekte berücksichtigen zu können, wird im Rahmen der VCI-Theorie eine Schwingungswellenfunktion des Systems als Linearkombination

$$|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{VCI}}\rangle = \sum_J C_{(\mathcal{I})J} |\Phi_J\rangle \quad (2.110)$$

von Produktfunktionen  $|\Phi_J\rangle = \prod_{i=1}^M |\xi_{\eta_i}^{(i)}\rangle$ , im Folgenden als *Konfigurationen* bezeichnet, angesetzt<sup>19</sup>. Dies entspricht der Entwicklung (2.109) in Vielteilchen-Produktfunktionen, welche eine vollständige Basis liefern. Das VCI-Verfahren als solches ist damit nach mathematischen Gesichtspunkten exakt. Die Konfigurationen sind dabei Elemente des Hilbert-Raumes und daher, ebenso wie die zugehörigen Entwicklungskoeffizienten  $C$ , im Allgemeinen komplex.

**Basisfunktionen** Im Folgenden wird die Darstellung des VCI-Zustands (2.110) in Normalkoordinaten

$$\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{VCI}}(q_1, \dots, q_M) = \sum_J C_{(\mathcal{I})J} \prod_{i=1}^M \varphi_i^{n_i^J}(q_i) \quad (2.111)$$

---

<sup>19</sup>Aufgrund einer übersichtlicheren Notation wurden hier die Einteilchen-Basisfunktionen  $|\xi_{\eta_i}^{(i)}\rangle$  zur Darstellung der Konfiguration verwendet. Die Basisfunktionen  $\xi$  können allgemein aber, wie oben beschrieben, sowohl Einteilchen-Funktionen als auch gemeinsame Eigenfunktionen  $\bar{\xi}_\eta^{(i_1, \dots, i_g)}$  in den entsprechenden Unterräumen sein. In dieser Arbeit findet eine Beschränkung auf Hartree-Produkte von Einteilchen-Funktionen statt.

betrachtet, wobei für die Konfigurationen Hartree-Produkte  $\Phi_J(q_1, \dots, q_M) = \prod_{i=1}^M \varphi_i^{n_i^J}(q_i)$  aus reellen Funktionen abhängig von einer Koordinate verwendet werden und die Entwicklungskoeffizienten  $C_{(\mathcal{I})J} \in \mathbb{R}$  Elemente des reellen Zahlenraumes sind. Die  $\varphi_i$  können beispielsweise harmonische Oszillatorfunktionen, verteilte Gauß-Funktionen oder VSCF-Modals gemäß Gleichung (2.101) sein. In dieser Arbeit werden ausschließlich Basen aus harmonischen Oszillatorfunktionen und VSCF-Modals betrachtet, wobei Letztere aufgrund der vorhergegangenen Optimierung mithilfe des VSCF-Verfahrens für gewöhnlich zu einer schnelleren Konvergenz der Entwicklung (2.111) führen. Dabei werden im Rahmen dieser Arbeit zwei Fälle unterschieden: Alle Modals, welche in der Entwicklung (2.111) verwendet werden, sind mithilfe des VSCF-Verfahrens entweder auf den a) Schwingungsgrundzustand (*grundzustandsbasierte Modals*) oder b) betrachteten Schwingungszustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  (*zustandsspezifische Modals*) optimiert worden. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass auch eine separate VSCF-Optimierung für verschiedene Referenzzustände  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  durchgeführt werden kann und die jeweiligen optimierten VSCF-Zustände als Basis für die Entwicklung (2.111) verwendet werden können [3]. Zu beachten ist dabei, dass verschiedene VSCF-Zustände nicht orthogonal sind.

Die Verwendung reeller Basisfunktionen führt einerseits zu einer schlanken Implementierung des VCI-Verfahrens, bringt in manchen Fällen aber auch Probleme mit sich. Da für die Entwicklung einer beliebigen Funktion lediglich eine vollständige Basis benötigt wird, ist die Verwendung der oben beschriebenen reellen Basisfunktionen legitim. Die zugehörigen Energieeigenwerte bleiben von der Art der Basis unberührt. Die Wellenfunktion ist jedoch unter Umständen, zumindest auf den ersten Blick, nicht vollständig charakterisiert, sofern die verwendeten Basisfunktionen nicht symmetrieadaptiert sind oder nicht die komplette physikalisch relevante Information abdecken. Dieser Aspekt wird in Kapitel 3 ausführlich diskutiert.

**VCI-Eigenwertproblem** Die Grundlage zur Beschreibung der Eigenzustände bildet der in Unterkapitel 2.3 eingeführte Watson-Hamiltonian (2.78) für nicht-rotierende Systeme. Multiplikation der stationären Schrödinger-Gleichung  $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  von links mit  $\langle\Psi|$  liefert unter Verwendung des Ansatzes (2.110) und Berücksichtigung der Nebenbedingung  $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$  die Gleichung

$$\sum_{JK} C_J C_K \langle\Phi_J|\hat{H}|\Phi_K\rangle = E. \quad (2.112)$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass die Koeffizienten  $C$  reell sind. Gleichung (2.112) lässt sich in Matrixschreibweise als verallgemeinertes Eigenwertproblem

$$\mathbf{HC} = \mathbf{CE} \quad (2.113)$$

darstellen. Die Hamilton-Matrix  $\mathbf{H}$  werde im Folgenden als VCI-Matrix bezeichnet. Die Lösung des Eigenwertproblems (2.113) erfolgt auf einfachstem Wege durch Diagonalisieren der VCI-Matrix, was alle Eigenzustände und Eigenenergien des Systems liefert.

Die konkrete praktische Bestimmung der Eigenzustände von Gleichung (2.113) birgt allerdings eine Reihe von Herausforderungen. Zwar liefert der VCI-Ansatz von theoretischer Seite her eine exakte Lösung des Problems, jedoch nur im Falle der Verwendung einer vollständigen Basis. Unter der Annahme, dass für jede Mode  $n_{tot}$  Modals zur Verfügung stehen<sup>20</sup> beziehungsweise verwendet werden, ergibt sich ein  $(n_{tot})^M$ -dimensionaler Korrelationsraum. Dieser (in den meisten Fällen nicht praktikable) Grenzfall wird im Folgenden als FVCI („*Full VCI*“) bezeichnet. Auf praktischer Ebene ist die Verwendung dieses vollen Raumes, außer für sehr kleine Systeme, nicht möglich, weshalb er, um eine praktische Umsetzung des Verfahrens auch für größere Systeme zu gewährleisten, eingeschränkt werden muss.

**Einschränkung des Korrelationsraumes** Um eine physikalisch sinnvolle Einschränkung des Korrelationsraumes vorzunehmen, können die Konfigurationen entsprechend ihrer jeweiligen Anregungsgrade klassifiziert werden. Wird von einer Referenzkonfiguration  $|\Phi_0\rangle$  ausgegangen, so bezeichnen die Konfigurationen  $|\Phi_S\rangle, |\Phi_D\rangle, |\Phi_T\rangle, \dots$  einfach (S, „*Singles*“), zweifach (D, „*Doubles*“), dreifach (T, „*Triples*“), ... angeregte Konfigurationen hinsichtlich  $|\Phi_0\rangle$ . Die Basisfunktionen unterscheiden sich dabei in einer bestimmten Anzahl an Moden in der jeweiligen Besetzungszahl von der Referenz. Die VCI-Wellenfunktionen kann dann dargestellt werden als

$$|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{VCI}}\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + \sum_S C_S|\Phi_S\rangle + \sum_D C_D|\Phi_D\rangle + \dots \quad (2.114)$$

Die Referenzkonfiguration  $|\Phi_0\rangle$  wird dabei meistens so gewählt, dass sie hinsichtlich ihrer Quantenzahlen dem harmonischen Zustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}\rangle$  entspricht<sup>21</sup>. Physikalisch relevante Kopplungen des gesuchten Zustands  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  über den Hamilton-Operator kommen meist mit Zuständen zustande, welche sich energetisch und in ihren Quantenzahlen nicht zu stark von  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  unterscheiden. Sehr hohe Anregungen ausgehend von  $|\Phi_0\rangle$  liefern vergleichsweise geringe Beiträge. Daher besitzt die Darstellung (2.114) den Vorteil, dass

---

<sup>20</sup>Im Anwendungsfall ist die Anzahl der möglichen Modals durch die Ausdehnung der Potentialfunktion bestimmt. Besitzt das Potential weniger einen harmonischen Verlauf als den eines Morse-Potentials, existiert lediglich eine endliche Zahl gebundener Modals und entsprechend stehen weniger Basisfunktionen zur Verfügung.

<sup>21</sup>Bei der Verwendung von Normalkoordinaten und der Betrachtung Abelscher Systeme besitzt die Referenzkonfiguration in vielen Fällen den größten Entwicklungskoeffizienten. Andernfalls muss die Referenzkonfiguration gegebenenfalls angepasst werden, was ausführlich in Kapitel 3 diskutiert wird.

signifikante Beiträge in der Entwicklung weiter vorne auftauchen und sie daher nach weniger Elementen abgebrochen werden kann.

Zur Einschränkung des rechentechnischen Aufwands kann die Summe in der Entwicklung (2.114) folglich hinsichtlich des zulässigen Anregungsgrads innerhalb einer Mode eingeschränkt werden<sup>22</sup>. Im Folgenden wird die maximale Besetzungszahl innerhalb eines Oszillators mit  $n_{\max}$  bezeichnet. Es hat sich herausgestellt, dass in vielen Fällen die Berücksichtigung von bis einschließlich fünffach beziehungsweise sechsfach angeregten Konfigurationen zu akkuraten Ergebnissen führt. Um die Größe des Konfigurationsraumes noch weiter einzuschränken, wird außerdem eine maximale Anzahl angeregter Moden  $n_{\text{ex}}$  innerhalb einer Konfiguration festgelegt, des Weiteren wird die Summe aller Anregungen innerhalb einer Konfiguration auf eine Anzahl  $n_{\text{sum}}$  limitiert.

Trotz der oben genannten Einschränkungen kann die Größe der VCI-Matrix selbst für Systeme mit wenigen Atomen bereits, größenordnungsmäßig,  $10^7$  Konfigurationen und mehr umfassen. Die praktische Durchführbarkeit ist damit durch die Diagonalisierung der VCI-Matrix beschränkt. Daher sind zusätzliche Techniken nötig, mithilfe welcher der Korrelationsraum weiter eingeschränkt werden kann, was auf die sogenannte *Konfigurationsselektion* führt.

### Konfigurationsselektion

Da nur eine vergleichsweise geringe Anzahl an Konfigurationen innerhalb des VCI-Korrelationsraumes wesentlich zur Zustandsenergie beiträgt, wurde eine entscheidende Steigerung der Effizienz von VCI-Algorithmen durch die Einführung einer Konfigurationsselektion erzielt [20–23, 138–140]. Dadurch sind viele Systeme erst numerisch zugänglich geworden. Viele dieser Verfahren basieren auf einem Ansatz von Malrieu [141], welcher ursprünglich im Rahmen der Elektronenstrukturtheorie entwickelt wurde. Die Gemeinsamkeit aller konfigurationsselektiven Verfahren besteht darin, dass anhand eines bestimmten Kriteriums eine Abschätzung durchgeführt wird, ob eine Basisfunktion einen relevanten Beitrag liefert oder nicht. In dieser Arbeit wird dafür ein VMP2-artiges Kriterium [20, 140], welches auch in MOLPRO implementiert ist, verwendet. Dieses soll im Folgenden motiviert werden.

Gegeben sei ein initialer Konfigurationsraum definiert durch die Größen  $n_{\max}$ ,  $n_{\text{ex}}$  und  $n_{\text{sum}}$ . Typische Werte sind dabei  $n_{\max} = 5 - 6$ ,  $n_{\text{ex}} = 5 - 6$  und  $n_{\text{sum}} = 12 - 15$ , welche je

---

<sup>22</sup>Es soll darauf hingewiesen werden, dass im Gegensatz zum elektronischen Problem die Entwicklung (2.114) nicht nach den zweifach angeregten Konfigurationen abgebrochen werden kann, da das Potential im Schwingungsstrukturfall nicht auf Zweiteilchen-Operatoren beschränkt ist (wie das im Elektronenstrukturfall vorliegende Coulomb-Potential), sondern auch höhere Kopplungsterme beinhaltet.

nach Anwendung angepasst werden müssen. Ferner gilt das Interesse der Bestimmung eines beliebigen Zustands  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$ , welcher als Entwicklung (2.114) dargestellt wird. Die Referenzkonfiguration  $|\Phi_0\rangle$  entspreche hinsichtlich ihrer Besetzungszahlen dabei den Quantenzahlen des harmonischen Ausgangszustands  $|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}\rangle$ .

Innerhalb dieses so definierten initialen Konfigurationsraumes sollen nun jene Konfigurationen bestimmt werden, welche einen nicht-vernachlässigbaren Beitrag zur Zustandsenergie von  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  liefern. Ausgangspunkt dafür stellt das in Abschnitt 2.4.2 dargestellte VMP2-Verfahren dar, welches Korrelationseffekte berücksichtigt. Da das Verfahren aber ausschließlich die direkte Wechselwirkung einzelner Konfigurationen mit der Referenzkonfiguration erfasst und keine indirekten Wechselwirkungen zwischen anderen Konfigurationen, wird nicht direkt Gleichung (2.105) als Kriterium verwendet, sondern eine Modifikation derselben. Um indirekte Wechselwirkungen zu erfassen, wird dazu die VCI-Wellenfunktion in einem, durch Anwendung des VMP2-Verfahrens auf die Referenzkonfiguration generierten, Unterraum aufgespannt. Diese Wellenfunktion wird im nächsten Iterationsschritt als Referenzwellenfunktion für die Auswertung eines VMP2-ähnlichen<sup>23</sup> Energiekriteriums verwendet. Dies führt auf folgendes iteratives Verfahren zur Bestimmung eines geeigneten Korrelationsraumes zur Beschreibung von  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$ :

1. Ausgehend von der Referenzkonfiguration  $|\Phi_0\rangle$  wird, basierend auf Gleichung (2.105), der Ausdruck

$$\epsilon_{\mathcal{I}J}^{(1)} = \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{H}'_{\mathcal{I}} | \Phi_J \rangle|^2}{\bar{E}_0 - \bar{E}_J} \quad (2.115)$$

für alle Konfigurationen  $|\Phi_K\rangle$  des initialen Konfigurationsraumes ausgewertet. Dabei wird mit  $\bar{E}_J$  die Summe der Energien der einzelnen Modals in der Konfiguration  $|\Phi_K\rangle$  gemäß Gleichung (2.106) bezeichnet<sup>24</sup>. Ist der über Gleichung (2.115) definierte Energiebeitrag  $\epsilon_{\mathcal{I}J}^{(1)}$  der betrachteten Konfiguration  $|\Phi_J\rangle$  größer als ein Grenzwert  $\epsilon_{\text{thres}}$ , so wird diese Konfiguration dem Raum der selektierten Konfigurationen  $K_{\text{sel}}$  hinzugefügt.

2. Der Raum der selektierten Konfigurationen bildet nun eine Basis zur Darstellung der VCI-Wellenfunktion in diesem Unterraum. Um die Wellenfunktion zu erhalten,

---

<sup>23</sup>Da die formalen Voraussetzungen zur Anwendung der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie für eine derartige Wellenfunktion nicht gegeben sind, wird in diesem Zusammenhang von VMP2-ähnlich gesprochen. Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei lediglich um eine Abschätzung für mögliche Energiebeiträge handelt und der konkrete Energieeigenwert des gesuchten Zustands über Lösung des VCI-Eigenwertproblems bestimmt wird. Daher spielen auch etwaige Divergenzen in Resonanzfällen im Zusammenhang mit der Konfigurationsselektion keine Rolle.

<sup>24</sup>Sofern eine Basis aus harmonischen Oszillatorfunktionen (2.75), wird entsprechend die Summe der Energien (2.76) verwendet.

wird die entsprechende VCI-Matrix diagonalisiert, woraus in der  $a$ -ten Iteration der Eigenzustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}(a)\rangle$  mit

$$|\Psi_{\mathcal{I}}(a)\rangle = \sum_{J \in K_{\text{sel}}(a)} C_{(\mathcal{I})J}^{(a)} |\Phi_J\rangle \quad (2.116)$$

in diesem Unterraum folgt. Mit  $C_{(\mathcal{I})J}^{(a)} \in \mathbb{R}$  werden dabei die VCI-Koeffizienten des Eigenvektors der VCI-Matrix zum Zustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}(a)\rangle$  bezeichnet, welche sich im  $a$ -ten Iterationsschritt ergeben.

3. Der Energieeigenwert des Zustands  $|\Psi_{\mathcal{I}}(a)\rangle$  wird auf Konvergenz überprüft. Falls keine Konvergenz vorliegt, wird mit Schritt 4 fortgefahren.
4. Um indirekte Wechselwirkungen zu erfassen, dient nun die Wellenfunktion (2.116) aus Schritt 3 als Referenzzustand zur Auswertung des VMP2-artigen Kriteriums [20, 140]

$$\epsilon_{\mathcal{I}J}^{(a+1)} = \frac{\left| \sum_{K \in K_{\text{sel}}(a)} C_{(\mathcal{I})K}^{(a)} \langle \Phi_K | \hat{H}'_{\mathcal{I}} | \Phi_J \rangle \right|^2}{\bar{E}_{\mathcal{I}}^{(a)} - \bar{E}_J}. \quad (2.117)$$

Dabei wird dem Zustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}^{(a)}\rangle$  eine gewichtete Summe der Modalenergien  $\bar{E}_J$  zugeordnet, d.h.

$$\bar{E}_{\mathcal{I}}^{(a)} = \sum_{J \in K_{\text{sel}}(a)} C_{(\mathcal{I})J}^{(a)} \bar{E}_J. \quad (2.118)$$

Ist der Ausdruck für eine Konfiguration  $|\Phi_K\rangle$  größer als  $\epsilon_{\text{thres}}$ , wird diese Konfiguration der Menge der selektierten Konfigurationen hinzugefügt, andernfalls nicht. Anschließend wird mit Schritt 2 fortgefahren.

Mithilfe der oben beschriebenen Konfigurationsselektion wird der Korrelationsraum anhand des VMP2-artigen Kriteriums (2.117) so lange iterativ erweitert, bis Konvergenz der zu ermittelnden Zustandsenergie erreicht ist. Der auf diese Art und Weise ermittelte Korrelationsraum umfasst deutlich weniger Konfigurationen als der initiale Raum.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass für gewöhnlich viele der Koeffizienten  $C_{(\mathcal{I})K}^{(a)}$  des Eigenvektors (2.116) sehr klein sind. Um den rechentechnischen Aufwand innerhalb der Konfigurationsselektion via Gleichung (2.117), welche eine Summe über alle  $K \in K_{\text{sel}}(a)$  enthält, zu reduzieren, werden geringfügig beitragende Konfigurationen vernachlässigt. Dabei werden diese Konfigurationen jedoch nicht aus dem Raum der selektierten Konfiguration entfernt, sondern lediglich nicht im Zuge der Konfigurationsselektion berücksichtigt.

Die oben beschriebene Methode zur Konfigurationsselektion stellt nun den Ausgangspunkt für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Erweiterungen, Anpassungen und rechenzeittechnischen Optimierungen der in MOLPRO verfügbaren konfigurationsselektiven VCI-Implementierung dar.

### Diagonalisierung der VCI-Matrix

Mithilfe der oben beschriebenen Konfigurationsselektion kann für einen gegebenen Zustand ein Korrelationsraum bestehend aus zur Beschreibung dieses Zustands relevanten Konfigurationen bestimmt werden. Damit ist die VCI-Matrix  $\mathbf{H}$  in diesem Korrelationsraum gegeben. Um nun den gesuchten Eigenzustand  $|\Psi_I\rangle$  und den zugehörigen Eigenwert zu bestimmen, muss das Eigenwertproblem (2.113) gelöst werden. Dieser Schritt kann die Gesamtrechenzeit dominieren und ferner die Rechnung hinsichtlich der Größe der VCI-Matrix limitieren.

Allgemein existieren viele unterschiedliche Verfahren<sup>25</sup> zur Bestimmung von Eigenwerten und Eigenvektoren, wobei bei den meisten die Eigenschaften der gegebenen Matrix genutzt werden, wie beispielsweise Symmetrie, Hermitizität oder Dünnbesetztheit („*Sparcity*“). Liegt letztere Eigenschaft vor, bietet sich unter anderem die Verwendung von Krylov-Unterraum-Verfahren an, wie zum Beispiel das Lanczos-Verfahren [143], welches auf Projektionen auf Krylov-Unterräume basiert und zur Bestimmung der extremalen Eigenwerte konzipiert ist.

Da quantenmechanische Operatoren und ihre zugehörigen Matrizen hermitesch sind, gilt dies auch für die VCI-Matrix. Ihre Einträge sind darüber hinaus reell und die Matrix somit symmetrisch. In der hier verwendeten Basis dominieren zudem die Diagonaleinträge, da die harmonische Näherung oftmals bereits eine gute Approximation liefert. Dies führt zu einer, in der Regel, dünnbesetzten Matrix. In MOLPRO sind verschiedene Verfahren zur Bestimmung von Eigenpaaren der VCI-Matrix implementiert, wie der QR-Algorithmus [144, 145], die Davidson-Methode [146, 147], das Jacobi-Davidson-Verfahren [148] und der RACE-Algorithmus [149]. Mithilfe der Davidson-Methode lassen sich einige (1-10) der kleinsten beziehungsweise größten Eigenwerte einer großen dünnbesetzten, reellen symmetrischen Matrix bestimmen, wobei das Verfahren umso effizienter ist, je diagonaldominierter („*sparser*“) die Matrix ist. Es handelt sich um ein iteratives Verfahren, welches auf der Projektion der Matrix auf sinnvolle Unterräume beruht. Das Jacobi-Davidson-Verfahren kann als Erweiterung der Davidson-Methode gesehen werden. Für Details zu diesen Verfahren sei auf [142, 147, 148] verwiesen. In dieser Arbeit

---

<sup>25</sup>Eine Übersicht über numerische Methoden zur Bestimmung von Eigenpaaren ist beispielsweise in [142] zu finden.



gilt der Fokus insbesondere der Diagonalisierung mithilfe der QR-Zerlegung und dem RACE-Algorithmus, auf welche im Folgenden eingegangen wird.

**Konventionelle Diagonalisierung** Im Folgenden wird mit „*konventioneller Diagonalisierung*“ die vollständige Diagonalisierung der gesamten VCI-Matrix, d.h. die Ermittlung aller Eigenwerte und Eigenvektoren basierend auf dem QR-Algorithmus [144, 145] bezeichnet. Die in MOLPRO verfügbare Implementierung stützt sich dabei auf der Routine SYEV der Programmbibliothek LAPACK [150], welches auf dem Multishift-Verfahren basiert [151–153]. Dieses stellt eine Erweiterung des klassischen QR-Algorithmus dar und skaliert kubisch in der Größe der Matrix. Im Rahmen des QR-Algorithmus wird die VCI-Matrix  $\mathbf{H}$  als Zerlegung  $\mathbf{H} = \mathbf{Q}\mathbf{T}\mathbf{Q}^T$  dargestellt, wobei  $\mathbf{T}$  eine symmetrische, tridiagonale Matrix und  $\mathbf{Q}$  eine orthogonale Matrix bezeichnet. Anschließend wird die Matrix  $\mathbf{T}$  als  $\mathbf{T} = \mathbf{P}\mathbf{\Lambda}\mathbf{P}^T$  faktorisiert, wobei  $\mathbf{P}$  orthogonal und  $\mathbf{\Lambda}$  diagonal ist. Die Eigenvektoren von  $\mathbf{H}$  sind die Spalten von  $\mathbf{Q}\mathbf{P}$ . Details zum LAPACK-Algorithmus sind in [150] zu finden.

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass es alle Eigenvektoren und Eigenwerte der Matrix  $\mathbf{H}$  liefert. Aufgrund der kubischen Skalierung des Aufwands mit der Größe der Matrix ist es allerdings für sehr große Matrizen, wie sie im Rahmen des VCI-Verfahrens für größere Moleküle auftreten können, weniger geeignet. Im Falle von Uneindeutigkeiten hinsichtlich der Zustandsidentität wird in dem in MOLPRO implementierten VCI-Algorithmus dennoch auf diese Art der Eigenwert-Bestimmung zurückgegriffen, um die Eigenvektoren analysieren zu können. Diese Notwendigkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit eliminiert, was in Kapitel 3 diskutiert wird.

**RACE-Algorithmus** Der RACE-Algorithmus („*Residual based algorithm for the calculation of eigenpairs*“) [149] ist ein iteratives Verfahren zur Bestimmung von Eigenpaaren dünnbesetzter Matrizen, welches auf einer Minimierung der Residuumsnorm der Lösung hinsichtlich einer Referenz basiert. Es konnte gezeigt werden, dass das Verfahren eine deutlich größere Effizienz als beispielsweise der Jacobi-Davidson- oder der Lanczos-Algorithmus [149] aufweist. Während sich die beiden letztgenannten Algorithmen vor allem zur Bestimmung von extremalen Eigenwerten eignen, ist das RACE-Verfahren nicht auf solche Eigenwerte beschränkt und kann im Rahmen des VCI-Verfahrens zur Ermittlung eines beliebigen Eigenzustands genutzt werden.

Anderes als bei der konventionellen Diagonalisierung werden unter Verwendung des RACE-Verfahrens nicht alle Eigenvektoren und Eigenwerte der Matrix  $\mathbf{H}$  bestimmt. Ausgehend von einem Referenzvektor, im Folgenden auch als Startvektor bezeichnet, werden innerhalb der Iterationen jene Eigenvektoren der Matrix bestimmt, welche den

größten Anteil des Referenzvektors beinhalten. Sei  $\{E_i, \mathbf{C}_i\}$  ein Eigenpaar gemäß des Eigenwertproblems (2.113) und  $\mathbf{C}_i^{\text{init}}$  ein beliebiger Startvektor. Der Anteil des Startvektors im Eigenvektor  $\mathbf{C}_i$  ist das Gewicht  $w_i = |(\mathbf{C}_i^{\text{init}})^T \mathbf{C}_i|^2$ . Der im Rahmen des RACE-Algorithmus eingeführte sogenannte *kontrahierte invariante Krylov-Unterraum* dient in diesem Zusammenhang der iterativen Approximation der Eigenvektoren mit den größten Gewichten bezüglich des Startvektors. Der Raum wird dabei sukzessive erweitert, was die Näherung der gesuchten Eigenvektoren verbessert. Für weiterführende Informationen sei auf [149] verwiesen.

Da im Rahmen der VCI-Theorie oftmals Zustände gesucht sind, welche einen großen Anteil eines harmonischen Referenzzustands beinhalten und innerhalb konfigurationsselektiver Implementierungen der Korrelationsraum auf einzelne Zustände angepasst wird, ist die Verwendung des RACE-Algorithmus zur Eigenpaar-Bestimmung gegenüber einer konventionellen Diagonalisierung aus rechenzeittechnischen Gründen vorteilhaft und soll daher in dieser Arbeit zur effizienten Bestimmung von Schwingungszuständen verwendet werden.

### Zustandsidentifikation

Die Bestimmung der Zustandsidentität spielt bei der Durchführung von VCI-Rechnungen sowohl für die korrekte Bestimmung des Eigenwerts als auch für die physikalische Interpretation des Ergebnisses eine zentrale Rolle. Betrachtet werde ein Eigenzustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}\rangle$  der harmonischen Näherung, welcher in einer reellen Basis als Produkt von eindimensionalen Oszillatorfunktionen dargestellt werden kann. Ziel ist es, das anharmonische Pendant dieses Zustands innerhalb der VCI-Rechnung zu ermitteln, wobei auch alle relevanten Quantenzahlen bestimmt werden sollen. Im Rahmen der Konfigurationsselektion wird dazu ein Konfigurationsraum ermittelt, in welchem der gesuchte Zustand mit der nötigen Genauigkeit (im Sinne einer Entwicklung) dargestellt werden kann. Abhängig davon, welche der oben genannten Möglichkeiten der Eigenpaar-Bestimmung verwendet wird, ergibt sich eine Unterscheidung von zwei möglichen Fällen:

(A) Konventionelle Diagonalisierung:

Wird die VCI-Matrix mithilfe einer konventionellen Diagonalisierung vollständig diagonalisiert, liegen alle Eigenvektoren und Eigenwerte vor. Aus diesen muss nun der gesuchte Zustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  ausgewählt werden. Zusätzlich sollen die Quantenzahlen des ausgewählten Zustands bestimmt werden.

(B) Iterative Eigenwertbestimmung:

Wird ein iteratives Verfahren zur Eigenwertbestimmung verwendet (z.B. der RACE-

Algorithmus), ist zur Ermittlung des gesuchten Zustands  $|\Psi_I\rangle$  ist eine sinnvolle Startnäherung nötig.

In dem in MOLPRO implementierten VCI-Algorithmus wird für die beiden oben genannten Fälle folgendermaßen vorgegangen:

(A) Methode des größten Koeffizienten:

Im Falle einer konventionellen Diagonalisierung wird unter allen Eigenvektoren derjenige herausgesucht, welcher den größten Koeffizienten  $C_0$  der Referenzkonfiguration  $|\Phi_0\rangle$  der Entwicklung (2.114) aufweist.

(B) Referenzkonfiguration als Startvektor:

Im Falle einer iterativen Eigenwert-Bestimmung entspricht die Auswahl des Zustands mit dem größten Koeffizienten  $C_0$  der Verwendung der Referenzkonfiguration als Startvektor.

Unter der Annahme, dass die Referenzkonfiguration die Entwicklung (2.114) dominiert, liefert dieses Vorgehen in den meisten Fällen den korrekten Energieeigenwert. Allerdings ist diese Annahme nur dann gerechtfertigt, wenn a) ein Abelsches System betrachtet wird, b) Normalkoordinaten verwendet werden und c) der betrachtete Zustand keine wesentlichen Resonanzen aufweist. In allen anderen Fällen versagt der Algorithmus und es wird nicht zwangsläufig der richtige Energieeigenwert ermittelt. In Kapitel 3 wird eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode vorgestellt, welche sowohl eine eindeutige Zustandsidentifikation unabhängig von der Punktgruppe, den verwendeten Koordinaten oder etwaigen Resonanzen ermöglicht als auch die akkurate Ermittlung des zugehörigen Energieeigenwerts sicherstellt.

## 2.5. Anwendungen der Gruppentheorie auf molekulare Schwingungen

Das Konzept von Symmetrie stellt ein mächtiges Instrument zur theoretischen Untersuchung von Systemen dar und ist aus physikalischer Sicht eng mit Erhaltungssätzen verknüpft (Noether-Theorem). Zur mathematischen Beschreibung von Symmetrien wird die Gruppentheorie herangezogen, welcher auch innerhalb der Chemie und vor allem der Spektroskopie eine große Bedeutung zukommt. Sie stellt ein leistungsfähiges Hilfsmittel dar, welches die systematische Nutzung von Symmetrie ermöglicht und kann auch im Rahmen der Schwingungsspektroskopie zur Vorhersage vieler wesentlicher Eigenschaften eingesetzt werden. Gruppentheoretische Betrachtungen stellen außerdem wichtige

Informationen zur Verfügung, welche sich in großem Umfang zur Interpretation von Spektren nutzen lassen. Die Symmetrieeinformation stellt damit eine wichtige Kenngröße dar, aus welcher sich beispielsweise Auswahlregeln ableiten lassen, und ist damit Teil einer vollständigen Charakterisierung von Schwingungszuständen. Im Rahmen quantenmechanischer Rechnungen können Symmetrieeigenschaften nicht zuletzt dazu verwendet werden, den nötigen Rechenaufwand erheblich zu reduzieren.

Dieses Unterkapitel dient der kondensierten Darstellung mathematischer Definitionen und grundlegender gruppentheoretischer Konzepte, auf welchen die entwickelten Methoden in dieser Arbeit basieren. Für ausführlichere Darstellungen sei beispielsweise auf [105, 154, 155] verwiesen. Zudem soll auf bestimmte Anwendungen von Gruppentheorie auf das Schwingungsproblem eingegangen werden, welche im Zusammenhang mit der Symmetrieebestimmung von Schwingungswellenfunktionen stehen.

### 2.5.1. Grundlegende Definitionen und Konzepte der Gruppentheorie

#### Der mathematische Gruppenbegriff

Sei  $G$  eine Menge und  $*$  eine innere binäre Verknüpfung auf  $G$ , d.h.  $*$  :  $G \times G \rightarrow G$  (Abgeschlossenheit). Das Paar  $(G, *)$  wird als *Gruppe* bezeichnet, sofern die folgenden Axiome, die Gruppenaxiome, erfüllt sind [156]:

1. Assoziativität: Für alle  $a, b, c \in G$  gilt  $(a * b) * c = a * (b * c)$ .
2. Existenz eines neutralen Elements: Es existiert ein neutrales Element  $e \in G$ , sodass  $a * e = e * a = a$ ,  $\forall a \in G$  gilt.
3. Existenz eines inversen Elements: Zu jedem  $a \in G$  existiert ein Element  $a^{-1} \in G$  mit  $a^{-1} * a = e$ .

Sofern zusätzlich  $a * b = a * b$ ,  $\forall a, b \in G$  (Kommutativität) gilt, wird die Gruppe als Abelsche Gruppe bezeichnet, andernfalls als nicht-Abelsche Gruppe. Im Falle, dass  $G$  endlich viele Elemente besitzt, heißt die Anzahl  $g = |G|$  der Elemente *Ordnung* von  $G$  und die Gruppe wird als *Punktgruppe* bezeichnet.

In dieser Arbeit wird das Konzept der Untergruppe zur Bestimmung der Symmetrie von Wellenfunktionen linearer Moleküle verwendet. Man spricht von einer *Untergruppe*  $\mathcal{G}' = (G', *)$  der Gruppe  $(G, *)$ , wenn  $G' \subset G$  und  $(G', *)$  alle Gruppenaxiome erfüllt.

Tabelle 2.1.: Mögliche Symmetrieelemente und Symmetrieeoperationen für Moleküle, nach [157].

Symbol	Symmetrieelement	Symmetrieeoperation
$E$	Identität	Drehung ( $0^\circ/360^\circ$ )
$C_n$	Drehachse	Drehung ( $2\pi/n$ )
$\sigma$	Spiegelebene	Spiegelung an einer Ebene
$i$	Inversionszentrum	Spiegelung am Punkt
$S_n$	Drehspiegelachse $C_n \times \sigma_h$	Drehspiegelung

### Symmetrieelemente und Symmetrieeoperationen

Soll die Symmetrie eines Körpers mathematisch erfasst werden, so gelingt dies mithilfe der Menge aller möglichen *Symmetrieeoperationen*, welche euklidische Bewegungen im Raum darstellen. Die Anwendung der Symmetrieeoperationen überführt das betrachtete Objekt in einen Zustand, der sich vom Ursprünglichen nicht unterscheiden lässt. Die Operationen werden dabei bezüglich sogenannter *Symmetrieelemente* ausgeführt, welche Punkte, Geraden, Ebenen oder Kopplungen davon sein können. Zusammen mit dem Hintereinanderausführen als Verknüpfung bildet die Menge von Symmetrieeoperationen eine Gruppe, was die Anwendung von Gruppentheorie auf Moleküle ermöglicht. Da bei allen derartig definierten Symmetrieeoperationen mindestens ein Punkt im Raum auf sich selbst abgebildet wird, werden solche Gruppen als (Symmetrie-)Punktgruppen bezeichnet. Sofern alle Symmetrieeoperationen der Gruppe kommutieren ist die Gruppe Abelsch, andernfalls nicht-Abelsch. In dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf nicht-Abelschen Punktgruppen.

In Tabelle 2.1 sind die für Moleküle möglichen Symmetrieelemente und Symmetrieeoperationen dargestellt. Es soll darauf hingewiesen werden, dass im Folgenden die Schoenflies-Symbolik [154] verwendet wird. Abhängig davon, welche Symmetrieelemente vorliegen, kann die entsprechende Punktgruppe klassifiziert werden. Zur Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls kann das Fließschema in Abbildung C.1 herangezogen werden.

### Darstellungen

Die Darstellungstheorie von Gruppen stellt eine wichtige Verbindung zwischen den abstrakten Gruppeneigenschaften und physikalischen Problemen dar, da diese eine direkte Verbindung zwischen Gruppeneigenschaften und Operationen im Ortsraum liefert. Die der Darstellungstheorie zugrunde liegende Idee ist dabei die Darstellung von Gruppenelementen durch Transformationen bestimmter mathematischer Objekte wie

zum Beispiel Matrizen.

**Matrixdarstellungen von Gruppen** Die Symmetrieoperationen in Tabelle 2.1 können im Ortsraum mithilfe von Matrizen beschrieben werden, was auf die sogenannte *Matrixdarstellung*, im Folgenden auch kürzer als *Darstellung* bezeichnet, der Gruppe führt.

Sei  $\mathcal{G} = (G, *)$  eine endliche Punktgruppe mit  $g$  Elementen und  $\mathbf{D}(a)$  eine quadratische Matrix, welche dem Element  $a \in G$  zugeordnet wird. Falls die Matrizen die Relation

$$\mathbf{D}(a)\mathbf{D}(b) = \mathbf{D}(c) \quad (2.119)$$

erfüllen, wenn für die entsprechenden Gruppenelemente  $a, b, c \in G$  die Beziehung  $a * b = c$  gilt, dann wird die Matrixgruppe<sup>26</sup>  $\mathcal{G}_M = (G_M, \cdot)$  mit  $G_M$  der Menge der Matrizen, welchen den Elementen aus  $G$  zugeordnet werden und  $|G_M| = g$ , als Darstellung von  $\mathcal{G}$  bezeichnet. Die beiden Gruppen  $\mathcal{G}$  und  $\mathcal{G}_M$  sind damit isomorph. Die Koordinaten, in welchen die Transformationsmatrizen dargestellt sind, werden in diesem Zusammenhang als *Basis* der Darstellung bezeichnet. Darstellungen werden im Folgenden mit dem Symbol  $\Gamma$  gekennzeichnet.

**Irreduzible Darstellungen** Aus obigen Überlegungen folgt unmittelbar, dass die Darstellung einer Gruppe nicht eindeutig ist. Die Gruppeneigenschaften fordern lediglich, dass die verwendeten Matrizen invertierbar sein müssen. Mithilfe von Ähnlichkeitstransformationen kann eine Darstellung  $\bar{\Gamma}$  in eine äquivalente Darstellung  $\Gamma$  überführt werden, welche Blockdiagonalgestalt hat. Ist die Darstellung  $\Gamma$  eine direkte Summe von Darstellungen  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n$  einer minimalen Dimension, wird sie als *irreduzible Darstellung* bezeichnet. Eindimensionale irreduzible Darstellungen werden mit A oder B (je nach Transformationsverhalten) gekennzeichnet, Zweidimensionale mit E und Dreidimensionale mit T. Eine Übersicht der Regeln zur Nomenklatur findet sich in [158].

Das Ausreduzieren von Darstellungen erfolgt beispielsweise über Schemata, welche auf Orthogonalitätsbeziehungen basieren<sup>27</sup>. Eine wichtige Rolle kommt dabei den sogenannten *Charakteren*  $\chi$  zu, welche als Spur der Matrix  $\mathbf{D}^\Gamma(a)$  definiert sind, d.h. es ist

$$\chi^\Gamma(a) = \text{tr}(\mathbf{D}^\Gamma(a)). \quad (2.120)$$

Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen endlicher Gruppen sind in Charaktertafeln

<sup>26</sup>Eine Matrixgruppe ist eine Menge von Matrizen, welche die Gruppenaxiome erfüllen. Die Verknüpfungsoperation ist die Matrixmultiplikation.

<sup>27</sup>Auf die Ermittlung von irreduziblen Darstellungen soll hier nicht weiter eingegangen sondern auf [154, 157, 158] verwiesen werden.

tabelliert, mithilfe welcher sich Eigenschaften wie beispielsweise IR- oder Raman-Aktivität von Schwingungszuständen (sofern ihre irreduziblen Darstellungen bekannt sind) direkt ablesen lassen.

**Basen von Darstellungen** Gegeben sei ein Satz linear unabhängiger Funktionen  $F = \{f_i\}$ . Ist  $F$  hinsichtlich  $\mathcal{G}$  abgeschlossen, d.h. gilt

$$Rf_i = \sum_j c_j f_j \quad \forall f_i \in F, R \in \mathcal{G}, \quad (2.121)$$

so erzeugt  $F$  eine Darstellung von  $\mathcal{G}$ . Der Vektorraum, welcher durch die Funktionen  $F$  aufgespannt wird, ist invariant bezüglich der Symmetrietransformationen der Gruppe und seine Basis bildet die Basis der durch den Raum erzeugten Darstellung. Im Rahmen der in dieser Arbeit entwickelten Konstruktion physikalisch sinnvoller Startvektoren zur Eigenwertbestimmung kommen Basen von Darstellungen eine besondere Bedeutung zu, wie in Unterkapitel 3.4 diskutiert wird.

### 2.5.2. Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls

Aufgrund der charakteristischen Symmetrieeigenschaften eines Moleküls kann ihm eine (Symmetrie-)Punktgruppe zugeordnet werden, was die Anwendung gruppentheoretischer Methoden erlaubt. Dies führt zu einer einheitlichen und abstrahierten Behandlung, durch welche sich übergeordnete Zusammenhänge erkennen lassen. Moleküle der gleichen Punktgruppe haben demzufolge gleiche Eigenschaften.

Um die Gruppentheorie innerhalb der Bestimmung von Molekülspektren ausnutzen zu können, muss zunächst die Punktgruppe des Systems bekannt sein. Diese kann mithilfe des in Abbildung C.1 dargestellten Fließschemas ermittelt werden, sofern die Symmetrieelemente des Moleküls beziehungsweise die Symmetrieelemente, welche das System invariant lassen, bekannt sind. Die technische Bestimmung der Symmetrieelemente in dem in MOLPRO implementierten Algorithmus beruht auf einer von Largent, Polik und Schmidt [159] präsentierten Methode. Ausgangspunkt dafür ist die Gleichgewichtsstruktur. Details zur Implementierung sind in [116] zu finden.

### 2.5.3. Symmetrie von Normalkoordinaten

Aufgrund der physikalischen Eigenschaften eines molekularen Systems lassen sie die Normalkoordinaten aus Abschnitt 2.3.3 den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe  $\mathcal{G}$  des Systems zuordnen, was im Folgenden gezeigt wird. Dies ermöglicht beispielsweise

die Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften bei der Bestimmung der Potentialenergieflächen, was zu enormen Rechenzeiterparnissen führt. Innerhalb von VCI-Rechnungen führt Berücksichtigung von Basisfunktionen verschiedener irreduzibler Darstellungen zu einer Symmetrieblockung der VCI-Matrix, was ebenfalls die erforderlichen Rechenzeiten erheblich verkürzt. Die Kenntnis der irreduziblen Darstellung der Normalkoordinaten ist außerdem essentiell zur Bestimmung der Symmetrie von Schwingungswellenfunktionen, worauf in Unterkapitel 3.5 näher eingegangen wird.

### Transformationsverhalten und irreduzible Darstellungen

Es soll gezeigt werden, dass die Normalkoordinaten unter den Symmetrieoperationen wie die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Systems transformieren. Die Darstellung folgt dabei der in [80].

Gegeben sei eine Punktgruppe  $\mathcal{G} = (G, *)$  mit Symmetrieoperationen<sup>28</sup>  $\hat{R} \in G$ . Es bezeichne  $\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R})$  die Matrix, welche in einer Darstellung  $\Gamma$  die Symmetrieoperation  $\hat{R}$  repräsentiert. Die Anwendung von  $\hat{R}$  überführt die Normalkoordinate  $\mathbf{q}$  in die transformierte Normalkoordinate  $\mathbf{q}'$ , d.h. es ist

$$\mathbf{q}' = \mathbf{D}^\Gamma(\hat{R})\mathbf{q}. \quad (2.122)$$

Betrachtet werden nun die Gleichungen (2.68) und (2.70) für die kinetische beziehungsweise die potentielle Energie, welche in Normalkoordinaten als  $T = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^T\dot{\mathbf{q}}$  beziehungsweise  $V = \frac{1}{2}\mathbf{q}^T\mathbf{\Lambda}\mathbf{q}$  gegeben sind. Einsetzen von Gleichung (2.122) in diese Ausdrücke liefert

$$T = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}'^T\dot{\mathbf{q}}' = \dot{\mathbf{q}}^T(\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}))^T\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R})\dot{\mathbf{q}} \quad (2.123a)$$

$$V = \frac{1}{2}\mathbf{q}'^T\mathbf{\Lambda}\mathbf{q}' = \frac{1}{2}\mathbf{q}^T(\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}))^T\mathbf{\Lambda}\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R})\mathbf{q}. \quad (2.123b)$$

Da die Normalkoordinaten gemäß Gleichung (2.73) über die Auslenkungsvektoren  $\mathbf{d}$  definiert sind und die kinetische beziehungsweise potentielle Energie gemäß der Gleichungen (2.68) und (2.70) von  $\mathbf{d}$  abhängen, müssen die Gleichungen (2.123) nach Anwendung der Symmetrieoperationen unverändert bleiben sofern sich die relativen Positionen und Geschwindigkeiten nicht ändern, d.h.  $T$  und  $V$  müssen invariant unter den Symmetrie-

---

<sup>28</sup>Im Zusammenhang mit konkreten physikalischen Operationen werden diese im Folgenden, wie andere Operatoren, mit einem Dach gekennzeichnet.



operationen der Punktgruppe sein. Daraus ergeben sich die Beziehungen

$$\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R})^T \mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}) = \mathbf{E} \quad (2.124a)$$

$$\mathbf{D}^\Gamma(\hat{R})^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{D}^\Gamma(\hat{R}) = \mathbf{\Lambda}. \quad (2.124b)$$

Aus den Gleichungen (2.124) folgt für nicht-entartete Normalkoordinaten  $q_i$  und  $q_j$  ( $\lambda_i \neq \lambda_j$ ), dass  $\mathbf{D}_{ij}^\Gamma(\hat{R}) = 0$  für  $i \neq j$  und  $\mathbf{D}_{ii}^\Gamma(\hat{R}) = \pm 1$  gelten muss. Dies bedeutet, dass nicht-entartete Normalkoordinaten nach Anwendung der Symmetrieeoperationen entweder unverändert bleiben (symmetrisch,  $\Gamma = A$ ) oder einen Vorzeichenwechsel aufweisen (antisymmetrisch,  $\Gamma = B$ ). Für doppelt entartete Normalkoordinaten  $q_i$  und  $q_j$  ( $\lambda_i = \lambda_j$ ) folgen die Beziehungen  $\mathbf{D}_{ii}^\Gamma(\hat{R})^2 + \mathbf{D}_{jj}^\Gamma(\hat{R})^2 = 1$ ,  $\mathbf{D}_{ij}^\Gamma(\hat{R})^2 + \mathbf{D}_{ji}^\Gamma(\hat{R})^2 = 1$  und  $\mathbf{D}_{ki}^\Gamma(\hat{R}) = 0$ ,  $\mathbf{D}_{kj}^\Gamma(\hat{R}) = 0$ , wobei  $k \neq i, j$ . Damit wird ein Element einer Menge von entarteten Normalkoordinaten unter Anwendung der Symmetrieeoperationen der Punktgruppe in eine Linearkombination der Elemente der Menge transformiert ( $\Gamma = E$ ). Ähnliches gilt für dreifach entartete Normalkoordinaten ( $\Gamma = T$ ).

Folglich bilden die Normalkoordinaten eine Basis für die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls. Allgemein spannen  $d$ -fach entartete Normalkoordinaten gemäß Gleichung (2.121) einen  $d$ -dimensionalen Unterraum auf und erzeugen eine  $d$ -dimensionale irreduzible Darstellung. Ähnliche Aussagen lassen sich für in Normalkoordinaten dargestellte (harmonische) Schwingungswellenfunktionen finden, welche in dieser Arbeit zur Konstruktion physikalisch sinnvoller Startvektoren zur Eigenwertbestimmung der VCI-Matrix ausgenutzt werden. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 3 ausführlich diskutiert.

### Zuordnung der irreduziblen Darstellung

Sei  $\Gamma_A$  eine irreduzible Darstellung der Punktgruppe des betrachteten Systems. Einer Normalkoordinate  $q_i$  kann, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, eindeutig eine irreduzible Darstellung der Punktgruppe des Moleküls zugeordnet werden. Zu deren Bestimmung können Projektionsoperatoren, wie beispielsweise die in [105], eingesetzt werden. Der Algorithmus der in MOLPRO implementierten Zuordnung beruht auf der Anwendung eines Projektionsoperators  $\hat{P}^{\Gamma_A}$  auf den Basisvektor  $\mathbf{l}_i$  der Koordinate  $q_i$  (vergleiche (2.72)). Diese liefert aufgrund der Eindeutigkeit

$$\hat{P}^{\Gamma_A} \mathbf{l}_i = \begin{cases} \mathbf{l}_i \\ \mathbf{0}. \end{cases} \quad (2.125)$$

Innerhalb der Projektion werden die Symmetrioperationen explizit auf die Vektoren  $\mathbf{l}_i$  angewandt. Details zum Algorithmus der in MOLPRO implementierten Zuordnung sind in [116] zu finden.

In Unterkapitel 3.5 wird gezeigt, dass sich auch Schwingungswellenfunktionen, obgleich sie in symmetrieadaptierten Konfigurationen entwickelt werden, den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Systems zuordnen lassen. Dies ermöglicht beispielsweise die Anwendung von Auswahlregeln. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher Schwingungswellenfunktionen, welche mithilfe des VCI-Verfahrens basierend auf reellen Basisfunktionen bestimmt worden sind, die entsprechende irreduzible Darstellung zugewiesen werden. Dies stellt für nicht-Abelsche Systeme bei Vorliegen nicht symmetrieadaptierter Basen eine Herausforderung dar und wird ausführlich in Unterkapitel 3.5 diskutiert.

# 3. Entwickelte Methoden zur Ermittlung von Zustandsidentitäten

Die Interpretation von Schwingungsspektren basiert größtenteils auf der Zuordnung von Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften, welche zusammengenommen die Zustandsidentität einzelner Schwingungsübergänge im Spektrum charakterisieren. Auch im Rahmen einer Analyse von experimentellen Daten ist die Kenntnis dieser Größen essentiell, da sie tiefere Einblicke in das Verhalten eines Systems ermöglicht. In diesem Kapitel werden innerhalb dieser Arbeit entwickelte Methoden zur eindeutigen Identifizierung von Zustandsidentitäten basierend auf einer überaus effizienten Berechnung von (mehrdimensionalen) Überlappungsintegralen mittels Quadratur auf dünnen Gittern vorgestellt. Des Weiteren werden Verfahren präsentiert, welche die Ermittlung der korrekten Wellenfunktion und des zugehörigen Energieeigenwerts innerhalb des in Kapitel 2 beschriebenen konfigurationsselektiven VCI-Algorithmus, unabhängig von der Punktgruppe des Systems und den verwendeten Koordinaten, sicherstellen. Die Bestimmung der irreduziblen Darstellung der resultierenden VCI-Wellenfunktionen wird durch Anwendung einer Projektion, resultierend in einem verallgemeinerten Algorithmus, gewährleistet, was die Charakterisierung der Schwingungszustände vervollständigt. Um die Leistungsfähigkeit des neuen Algorithmus zu demonstrieren, wurden ausführliche Benchmark-Rechnungen durchgeführt, welche am Ende dieses Kapitels diskutiert werden.

## 3.1. Problemstellung und Motivation

In variationellen Verfahren wie dem VCI-Verfahren gibt der führende Koeffizient  $C_0$  (siehe Gleichung (2.110)) in vielen Fällen Auskunft über die Zustandsidentität und seine Betrachtung ist ausreichend für eine eindeutige Identifizierung derselben. Dies ist gegeben, sofern sowohl symmetrieadaptierte Koordinaten für die Entwicklung der Potentialflächen verwendet werden als auch symmetrieadaptierte Basisfunktionen die Grundlage zur Darstellung der VCI-Wellenfunktion liefern. In solchen Fällen ist der führende Koeffizient, abgesehen von möglichen Resonanzen, relativ groß, die Zuordnung somit eindeutig und

Tabelle 3.1.: Schwingungsfrequenzen und VCI-Koeffizienten der CH-Streckschwingungen von Ethen bei Verwendung einer PES aufgespannt in lokalisierten Normalkoordinaten. Angelehnt an [160].

Mode	VSCF	VCI	$ C_{\nu_{11}} ^a$	$ C_{\nu_1} ^a$	$ C_{\nu_5} ^a$	$ C_{\nu_9} ^a$	Exp. <sup>b</sup>
$\nu_{11}$	3023,3	2984,2	0,44	0,44	0,44	0,44	2988
$\nu_1$	3023,3	3023,6	0,44	0,44	0,44	0,44	3021
$\nu_5$	3023,3	3078,6	0,47	0,47	0,48	0,47	3082
$\nu_9$	3023,3	3099,5	0,48	0,48	0,48	0,48	3104

<sup>a</sup> Mit  $C_{\nu_i}$  werden die Entwicklungskoeffizienten der den CH-Streckschwingungen entsprechenden VSCF-Funktionen in der VCI-Wellenfunktion bezeichnet.

<sup>b</sup> Experimentelle Werte aus [161].

kann auf dem in Abschnitt 2.4.3 dargestellten Wege bestimmt werden. Die Ermittlung der zugehörigen irreduziblen Darstellung erfolgt dann auf Grundlage des direkten Produkts der irreduziblen Darstellungen der (Normal-)Koordinaten.

Ist der führende Koeffizient des Zustands jedoch sehr klein oder gar größenmäßig identisch mit anderen, so ist die Ermittlung der Zustandsidentität auf dieser Basis nicht möglich. Dafür kann es mehrere Gründe geben:

1. Die zur Darstellung der PES gewählten Koordinaten sind nicht symmetrieadaptiert. So führt beispielsweise die Verwendung von LNCs, welche in aktuellen Arbeiten Beachtung finden [109, 115, 162–167], zu nicht aussagekräftigen VSCF-Energien und kleinen führenden Koeffizienten in VCI-Rechnungen. Ein Beispiel dafür stellt die Lokalisierung der CH-Streckschwingungen von Ethen dar (vergleiche Tabelle 3.1), wobei weder die VSCF-Energien noch die führenden Koeffizienten der entsprechenden Basisfunktion innerhalb des VCI-Vektors Informationen liefern, welche eine eindeutige Zuordnung des Zustands ermöglichen. Darüber hinaus bilden die LNCs, im Vergleich zu den NCs, keine Basis für die irreduziblen Darstellungen der molekularen Punktgruppe, sondern führen zum Auftreten von Permutationssymmetrien. Folglich kann die irreduzible Darstellung eines Schwingungszustands, dargestellt in LNCs, nicht einfach aus der Symmetrie der Koordinaten abgeleitet werden, sondern muss auf anderer Grundlage ermittelt werden. Ebenso stellt die Bestimmung zugehöriger Quantenzahlen eine Herausforderung dar.
2. Die Basisfunktionen sind nicht optimal zur Beschreibung des gesuchten Zustands geeignet. Sollen beispielsweise Obertöne von Molekülen nicht-Abelscher Punkt-

gruppen unter Verwendung reeller Basisfunktionen bestimmt werden, liefert die Orientierung am führenden Koeffizienten der VCI-Entwicklung in vielen Fällen nicht das korrekte Ergebnis. Auch hier bietet die VSCF-Energie keine zusätzliche Information. Im Zusammenhang mit Obertönen und Kombinationsbanden von Molekülen nicht-Abelscher Punktgruppen sind darüber hinaus zusätzliche Quantenzahlen von Interesse, die sich innerhalb reeller Basen nicht unmittelbar abbilden lassen.

3. Starke Kopplungen, wie beispielsweise das Auftreten von Fermi- oder Darling-Dennison-Resonanzen, führen aus physikalischen Gründen zu Uneindeutigkeiten hinsichtlich des führenden Koeffizienten.

Besonders Kombinationen der genannten Aspekte führen zu Situationen, in welchen sich die Bestimmung der Zustandsidentität nicht trivial gestaltet.

Das Problem der Zustandsidentifikation ist jedoch nicht ausschließlich auf die Kenntnis von Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften beschränkt, sondern eng verbunden mit der numerischen Bestimmung des VCI-Eigenzustands als solchem und somit vielmehr ein essentieller Bestandteil des Algorithmus. Obgleich ein konfigurationsselektiver Algorithmus verwendet und/oder ein iteratives Verfahren zur Eigenwertbestimmung der VCI-Matrix herangezogen wird, muss die Zustandsidentität innerhalb der Iterationen bekannt sein. Nur so kann sichergestellt werden, dass zur Bestimmung des Raumes gemäß Gleichung (2.117) der korrekte Zustand verwendet wird und/oder ein passender Startvektor zur Ermittlung des gesuchten Eigenpaares vorliegt. Letzteres ist vor allem dann relevant, wenn die verwendete Basis nicht die gesamte physikalische Information abdeckt, wie beispielsweise im Falle von Obertönen und Kombinationsbanden von Molekülen nicht-Abelscher Punktgruppen unter Verwendung reeller Basisfunktionen. Bildet der innerhalb der Iterationen der Konfigurationsselektion ermittelte Korrelationsraum und/oder der Startvektor für iterativen Eigenwertbestimmung den gesuchten Zustand nur unzureichend ab, liefert die Rechnung nicht das gewünschte Ergebnis oder eines einer geringen Genauigkeit. Auch wenn keine iterative Technik angewandt wird, führt dies unweigerlich dazu, dass der gesuchte Zustand nach einer vollständigen Diagonalisierung der VCI-Matrix unter vielen anderen identifiziert werden muss. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit von zuverlässigen Methoden der Zustandszuordnung.

Das Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung einer vollständig automatisierten und verallgemeinerten Identifizierung der Zustandsidentität innerhalb von VCI-Rechnungen. Im Rahmen dessen muss innerhalb des Algorithmus sichergestellt werden, dass a) der Korrelationsraum passend zum betrachteten Zustand gewählt wird, was sich durch geeignete Startnäherungen für die Konfigurationsselektion und korrekte Zustandszuordnung

innerhalb der Iterationen umsetzen lässt. Zudem muss gewährleistet werden, dass b) innerhalb der iterativen Eigenwertbestimmung der gesuchte Zustand ermittelt wird, was durch Konstruktion physikalisch sinnvoller Startvektoren erreicht wird. Außerdem sollte c) die vollständige Charakterisierung und die Berechnung selbst unabhängig von der molekularen Punktgruppe und den gewählten Koordinaten bzw. Basisfunktionen sein. Die zu diesem Zweck im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten theoretischen Überlegungen werden im Folgenden dargestellt<sup>1</sup>. Der resultierende Algorithmus wurde in MOLPRO implementiert und seine Leistungsfähigkeit mithilfe ausführlicher Benchmark-Rechnungen überprüft.

## 3.2. Zustandsanalyse und Startvektoren

Ausgangspunkt für alle folgenden Betrachtungen ist der in Kapitel 2 beschriebene konfigurationsselektive VCI-Algorithmus, welcher auf reellen Hartree-Produkten bestehend aus Modals abhängig von einer Koordinate basiert. Sowohl die Lokalisierung/Rotation von Normalkoordinaten, als auch die Berechnung von entarteten Zuständen führt zu identischen (reellen) VSCF-Lösungen gemäß der Gleichungen (2.98) und (2.99). Folglich liefern diese keine aussagekräftigen Informationen bezüglich der Zustandsidentität, welche daher auf anderem Wege gewonnen werden muss.

### 3.2.1. Bestimmung der Zustandsidentität

Betrachtet werde ein harmonischer Zustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}\rangle$ , welcher in Normalkoordinaten als Produkt  $\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}(\mathbf{q}) = \prod_{j=1}^M \phi_{j,n_j}^{\text{HO}}(q_j)$  der eindimensionalen harmonischen Eigenfunktionen  $\phi_{j,n_j}^{\text{HO}}(q_j)$  aus Gleichung (2.75) dargestellt werden kann und die Quantenzahlen  $n_j^{\mathcal{I}}$ ,  $j \in \{1, \dots, M\}$  besitzt. Im Falle Abelscher Systeme charakterisieren die Besetzungszahlen  $n_j^{\mathcal{I}}$  den Eigenzustand dabei vollständig, da sie die Eigenwerte eines vollständigen Satzes kommutierender Observablen darstellen<sup>2</sup>. Damit trägt die (reelle) harmonische Wellenfunktion  $\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}(\mathbf{q})$  die komplette physikalische Information bezogen auf den harmonischen Hamilton-Operator (2.74). Die harmonische Lösung  $\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}(\mathbf{q})$  werde im Folgenden als bekannt vorausgesetzt.

Innerhalb der VCI-Theorie wird die harmonische Wellenfunktion um anharmonische Effekte korrigiert. Die Besetzungszahlen der harmonischen Näherung stellen dabei keine guten Quantenzahlen im exakten Sinne mehr dar, sind aber näherungsweise zur Be-

---

<sup>1</sup>Es soll darauf hingewiesen werden, dass einige Aspekte bereits vorab in [160] veröffentlicht wurden.

<sup>2</sup>Auf nicht-Abelsche Systeme wird in Unterkapitel 3.4 eingegangen.

schreibung des betrachteten Zustands, sofern er keinen ausgeprägten Resonanzcharakter aufweist, geeignet. Je kleiner die anharmonische Korrektur, desto besser ist diese Näherung. Liegen unterdessen starke Resonanzen vor, so kann die Zustandsidentität in dem beschriebenen Sinne aus physikalischen Gründen nicht eindeutig festgelegt werden, was ausführlich in Unterkapitel 3.6 diskutiert wird. Im Falle der Verwendung von nicht symmetrieadaptierten Koordinaten (LNCs, RNCs, RLNCs) stellt die harmonische Lösung jedoch mehr physikalische Information als die VSCF-Lösung bereit, da die zugrunde liegenden Normalkoordinaten symmetrieadaptiert sind.

Aus diesem Grund wird der harmonische Zustand als Referenzzustand zur Ermittlung der Zustandsidentität herangezogen. Angelehnt an dem in [168] vorgestellten Ansatz, wird das Überlappungsintegral  $S_{\text{HO}}$  eines bestimmten VCI-Zustands mit dem harmonischen Referenzzustand gebildet.  $S_{\text{HO}}$  ist gegeben durch

$$S_{\text{HO}} = \langle \prod_j \phi_{j,n_j^{\text{HO}}}^{\text{HO}}(q_j) | \sum_J C_J \Phi_J(\mathbf{U}\mathbf{q}) \rangle, \quad (3.1)$$

wobei die unitäre Matrix  $\mathbf{U}$  entweder eine Lokalisierung und/oder eine Rotation der Normalkoordinaten  $q_j$  (siehe Abschnitt 2.3.3) beschreibt. Im einfachsten Fall, nämlich der Verwendung von kanonischen Normalkoordinaten, ist  $\mathbf{U}$  die Einheitsmatrix.

Die VCI-Wellenfunktion  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  ist gemäß Gleichung (2.110) als Linearkombination von Konfigurationen gegeben. Die Referenzkonfiguration  $\Phi_0$  entspricht hinsichtlich der Besetzungszahlen dabei jenen des betrachteten harmonischen Zustands  $\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}(\mathbf{q})$ . Um sicherzustellen, dass sich der innerhalb der Konfigurationsselektion ermittelte Korrelationsraum zur Beschreibung des zu bestimmenden Zustands eignet, wird Gleichung (2.117) auf den VCI-Zustand mit dem größten Überlappungsintegral (3.1) angewandt. In dieser Art wird der Konfigurationsraum für den nächsten Iterationsschritt festgelegt, welcher eine verbesserte Basis zur Darstellung des Zustands  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  liefert. Somit wird gewährleistet, dass lediglich solche Konfigurationen in den Korrelationsraum aufgenommen werden, welche für die anharmonische Korrektur des harmonischen Referenzzustandes relevant sind. Dies stellt sicher, dass die Genauigkeit der VCI-Rechnung hinsichtlich des Korrelationsraumes möglichst groß ausfällt.

Die oben beschriebene Vorgehensweise führt nicht nur zu einem akkuraten Ergebnis für den Energieeigenwert, sondern dient darüber hinaus auch der Beschleunigung der Konvergenz des VCI-Verfahrens. Für das in Tabelle 3.1 gezeigte Beispiel führt die Uneindeutigkeit der Zustandsidentität unter ausschließlicher Berücksichtigung der führenden Koeffizienten dazu, dass innerhalb der Iterationen möglicherweise auf einen zufälligen der vier Zustände selektiert werden würde. Dadurch geht nicht nur die Information der

Zustandsidentität verloren, auch das Schema der Konfigurationsselektion erfüllt nicht mehr ihren Zweck. Das oben beschriebene Verfahren stellt hingegen sicher, dass zu jedem Zeitpunkt innerhalb der Iterationen der korrekte Zustand betrachtet wird. Dies führt zu einem auf den betrachteten Zustand zugeschnittenen Raum und als direkte Konsequenz zu einer schnelleren Konvergenz des Energieeigenwertes.

### 3.2.2. Physikalisch sinnvolle Startvektoren zum Zwecke der Eigenwertbestimmung

Basierend auf den Überlegungen in Abschnitt 3.2.1 ist festgelegt, welcher der Eigenzustände der VCI-Matrix in einem beliebigen Selektionsschritt zur Auswertung des Selektionskriteriums (2.117) herangezogen werden soll. Im Falle der Verwendung einer konventionellen Diagonalisierung liegen alle Eigenvektoren der VCI-Matrix vor und können hinsichtlich des Überlappungsintegrals (3.1) analysiert werden. Allerdings stellt diese Art der Diagonalisierung eine Limitierung hinsichtlich der zugänglichen Dimension des Konfigurationsraumes dar und begrenzt somit die handhabbare Molekülgröße. Aus diesem Grund wurde, im Rahmen dieser Arbeit, der in Abschnitt 2.4.3 beschriebene RACE-Algorithmus zur Bestimmung der gesuchten Eigenpaare in den bestehenden VCI-Algorithmus eingebaut.

Damit sichergestellt wird, dass mithilfe des RACE-Verfahrens das anharmonische Pendant des gesuchten Zustands  $\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}(\mathbf{q})$  unter allen Eigenzuständen ermittelt werden kann, ist ein geeigneter Startvektor  $\mathbf{C}_{(\mathcal{I})}^{\text{init}}$ , welcher geeignete Entwicklungskoeffizienten enthält, erforderlich. Um Unabhängigkeit von den verwendeten Koordinaten und Basisfunktionen für die Konfigurationen zu erlangen, wird  $\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{HO}}(\mathbf{q})$  in der Basis der VCI-Entwicklung, das heißt dem aktuellen Konfigurationsraum in einem bestimmten Iterationsschritt, dargestellt. Dazu werden die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten durch Projektion des harmonischen Zustands auf den Konfigurationsraum bestimmt. Unabhängig von der Wahl der Koordinaten und der Basisfunktionen für die Konfigurationen, kann der auf diese Art bestimmte Startvektor geschrieben werden als

$$\mathbf{C}_{(\mathcal{I})}^{\text{init}} = \begin{pmatrix} \langle \prod_j \phi_{j,n_j}^{\text{HO}}(q_j) | \Phi_1(\mathbf{U}\mathbf{q}) \rangle \\ \langle \prod_j \phi_{j,n_j}^{\text{HO}}(q_j) | \Phi_2(\mathbf{U}\mathbf{q}) \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Die Dimension des Vektors (3.2) ist dabei gleich derer des aktuellen Konfigurationsraumes.



Die Verwendung des Startvektors (3.2) für den RACE-Algorithmus stellt sicher, dass Zustände, welche eine große Gewichtung hinsichtlich des harmonischen Referenzzustands besitzen, bestimmt werden. Stellt die harmonische Wellenfunktion für den betrachteten Zustand eine gute Näherung dar, so wird der korrespondierende VCI-Zustand ein sehr großes Gewicht ( $>0.9$ ) aufweisen. Sofern Resonanzen mit einer physikalischen Ursache vorliegen, ergeben sich mehrere Zustände mit kleineren Gewichten, da der harmonische Referenzzustand in solchen Fällen auf die resonierenden Zustände verteilt ist. Letzteres wird in Unterkapitel 3.6 zur Bestimmung eines sinnvollen Korrelationsraumes für resonierende Zustände ausgenutzt.

Es soll darauf hingewiesen werden, dass im Zusammenhang mit dem Startvektor (3.2) keine Notwendigkeit besteht, den betrachteten harmonischen Zustand exakt im aktuellen Korrelationsraum darzustellen. Die Qualität der VCI-Lösung hängt vielmehr, neben anderen Aspekten, von der Qualität der Potentialflächen und der Wahl des Korrelationsraumes selbst ab. Ein Abbrechen der Entwicklung der harmonischen Wellenfunktion spielt in Anwendungsfällen eine untergeordnete Rolle, da a) der harmonische Zustand selbst eine Näherung darstellt, b) die Qualität des Konfigurationsraumes mit fortschreitender Anzahl an Iterationen zunimmt (und sich, damit verbunden, auch der Vektor (3.2) immer mehr dem echten harmonischen Zustand des Systems annähert) und c) der Startvektor vordergründig der Abbildung aller physikalisch relevanten Eigenschaften des gesuchten Zustands zu Zwecken der Zustandsidentifikation dient.

### 3.3. Effiziente Berechnung von Überlappungsintegralen

Sowohl die Bestimmung des Überlappungsintegrals (3.1) als auch die des Startvektors (3.2) für die iterative Eigenwertbestimmung beinhalten die Auswertung (mehrdimensionaler) Integrale der Form

$$\langle \prod_j \phi_{j,n_j}^{\text{HO}}(q_j) | \Phi_J(\mathbf{U}\mathbf{q}) \rangle. \quad (3.3)$$

Deren konkrete Berechnung kann jedoch aus zwei Gründen zu einem rechenzeitbestimmenden Faktor werden: Erstens müssen die Integrale (3.3) innerhalb einer VCI-Rechnung sehr oft ausgewertet werden, wobei die konkrete Anzahl von der Größe des Korrelationsraumes, der Anzahl der Iterationen und der Anzahl der zu analysierenden Zustände abhängt<sup>3</sup>. Zweitens können im Ausdruck (3.3) echte mehrdimensionale Integrale enthalten sein, deren Dimension von der Anzahl der über  $\mathbf{U}$  gekoppelten Koordinaten abhängt. So

---

<sup>3</sup>In Anwendungsrechnungen können zwischen  $10^5$  und  $10^8$  solcher Auswertungen erforderlich sein, wobei die genaue Zahl, zumal sie von vielen verschiedenen Faktoren abhängig ist, stark schwanken kann.

ist beispielsweise im Falle einer Lokalisierung der CH-Streckschwingungen von Ethen (vergleiche Tabelle 3.1) unter anderem die Auswertung vierdimensionaler Integrale erforderlich. Um den Rechenaufwand zu reduzieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, welche eine überaus effiziente Auswertung von Integralen der Form (3.3) ermöglicht und im Folgenden vorgestellt wird.

### 3.3.1. Kombinationstechnik für dünne Gitter

Wie in Unterkapitel 2.1 dargestellt, können verschiedene Techniken zur Auswertung mehrdimensionaler Integrale verwendet werden. Die Grundlage für die folgenden Überlegungen stellt die in Unterkapitel 2.1 eingeführte Dünngittermethode in der klassischen Konstruktion nach Gleichung (2.15) dar. Das Hauptaugenmerk in diesem Formalismus liegt dabei auf einer Reduktion der nötigen Funktionsauswertungen im Vergleich zur Verwendung eines Produktgitters. Der Fokus im Falle einer Anwendung auf Integrale der Form (3.3) muss jedoch auf einer Reduktion der nötigen Schleifendurchläufe liegen, da diese, und nicht die Auswertung des Integranden, die Rechenzeit dominiert. Aus diesem Grund wurde für diese Anwendung eine zu (2.15) alternative Darstellung ausgewählt. Sie ist durch

$$Q_l^d f := \sum_{l \leq |\mathbf{k}_1| \leq l+d-1} (-1)^{l+d-1-|\mathbf{k}_1|} \binom{d-1}{|\mathbf{k}_1|-l} (Q_{k_1}^1 \otimes \dots \otimes Q_{k_d}^1) f \quad (3.4)$$

gegeben und auch unter dem Namen *Kombinationstechnik* [48] bekannt. Ein Beweis für die Identität von Gleichung (2.15) und Gleichung (3.4) findet sich in [169]. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, werden in Gleichung (3.4) zusätzlich die blau unterlegten Gitter nicht zur Konstruktion des dünnen Gitters herangezogen, was die Gesamtzahl der Schleifendurchläufe verringert. Daher wird für die Anwendung, welche sich im Rahmen dieser Arbeit ergibt, die Kombinationstechnik verwendet.

### 3.3.2. Wahl der univariaten Quadraturregel

Wie bereits in Unterkapitel 2.1 erwähnt, hat die Wahl der zugrunde liegenden eindimensionalen Quadraturregel einen signifikanten Einfluss auf die Qualität des Ergebnisses. Dies gilt sowohl für Produktgitter als auch für dünne Gitter. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene dünne Gitter hinsichtlich ihrer Eignung zur numerischen Berechnung von Integralen der Form (3.3) untersucht sowie das für eine hinreichende Genauigkeit nötige Level  $l$  bestimmt. Im Folgenden wird auf zwei eindimensionale Quadraturregeln eingegangen, nämlich die Clenshaw-Curtis-Regel und die Gauß-Hermite-Regel.

### Clenshaw-Curtis-Quadratur (CC-Quadratur)

Die Clenshaw-Curtis-Quadratur [64] basiert auf einer Entwicklung des Integranden in Tschebyscheff-Polynomen, deren Extrema zur Näherung der Funktion durch Polynome verwendet werden. Die Polynome werden dann exakt integriert. Die Stützstellen

$$x_{l,i}^{\text{CC}} = \cos\left(\frac{\pi(i-1)}{n_l^1 - 1}\right) \quad \text{für } i = 1, \dots, n_l^1 \quad (3.5)$$

sind nicht äquidistant und durch die Extrema der Tschebyscheff-Polynome gegeben [64]. Die zugehörigen Gewichte lauten

$$w_i^{\text{CC}} = \frac{c_i^{\text{CC}}}{n_l^1 - 1} \left( 1 - \sum_{j=1}^{n_l^1 - 1/2} \frac{b_j^{\text{CC}}}{4j^2 - 1} \cos\left(2j(i-1)\frac{\pi}{n_l^1 - 1}\right) \right), \quad (3.6)$$

wobei

$$b_j^{\text{CC}} = \begin{cases} 1 & \text{für } j = (n_l^1)/2 \\ 2 & \text{für } j < (n_l^1 - 1)/2 \end{cases} \quad (3.7)$$

und

$$c_i^{\text{CC}} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = 1, n_l^1 \\ 2 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.8)$$

Es soll darauf hingewiesen werden, dass sich die Gewichte  $w_i^{\text{CC}}$ , basierend auf einer diskreten Fourier-Transformation, sehr effizient bestimmen lassen [170].

Die Clenshaw-Curtis-Quadratur besitzt eine Genauigkeit vergleichbar mit Gauß-Quadraturformeln und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Der polynomiale Exaktheitsgrad ist dabei durch  $n_l^1 - 1$  gegeben und für die Fehlerschranke lässt sich

$$|E_l^1 f| = \mathcal{O}(2^{lr}) \quad (3.9)$$

finden [61]. Da, im Gegensatz zu vielen Gauß-Formeln, die Stützstellen geschachtelt sind, ist die Clenshaw-Curtis-Regel gut zur Erzeugung dünner Gitter geeignet. Die Anzahl der Punkte kann, abhängig vom gewählten Level  $l$ , mit

$$n_l^1 = 2^{l-1} + 1, l \geq 2 \quad (3.10)$$

angegeben werden.

Bei Verwendung der Stützstellen (3.5) ist der zugängliche Integrationsbereich das Intervall  $[-1, 1]$ , weshalb für die Anwendung auf das Integral (3.3) eine Skalierung auf einen größeren Bereich nötig ist. Auf diese Art wird jedoch zwangsläufig lediglich ein

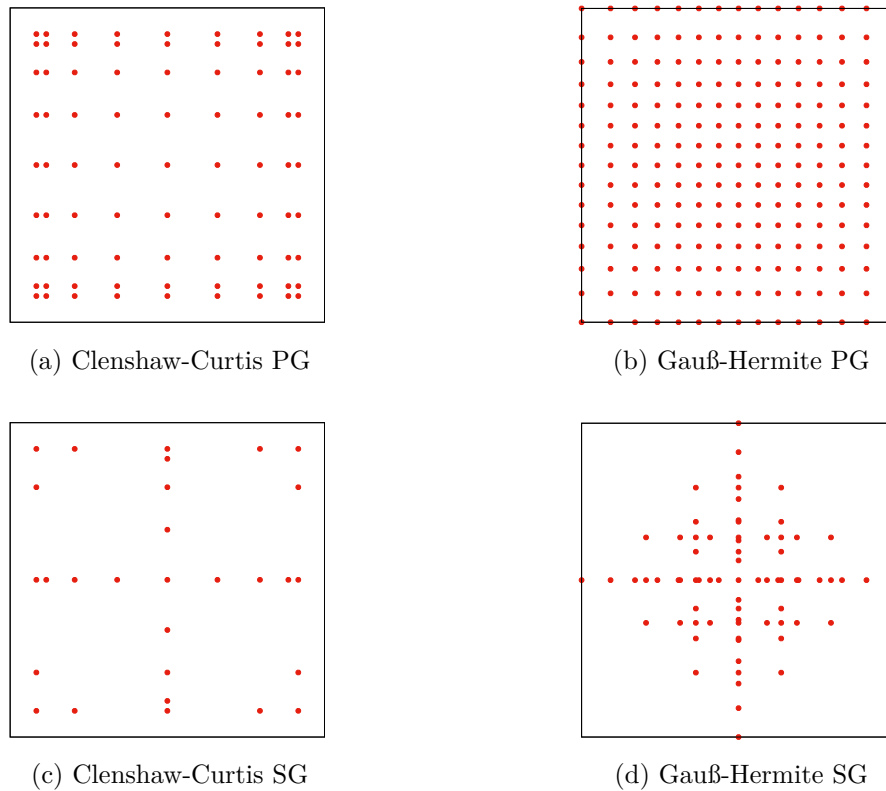


Abbildung 3.1.: Produktgitter (PG) und dünne Gitter (SG) für  $d = 2$ ,  $l = 4$  basierend auf der Clenshaw-Curtis-Regel (a+c) und der Gauß-Hermite-Regel (b+d). Die Verteilung der Punkte auf dem Bereich hängt wesentlich von der 1d-Regel ab. Die Punkte wurden mit dem in dieser Arbeit implementierten Algorithmus erzeugt.

endliches Intervall betrachtet, was Auswirkungen auf die Genauigkeit haben kann.

Die Clenshaw-Curtis-Quadratur wurde im Rahmen dieser Arbeit als Basis zur Erzeugung dünner Gitter und einer numerischen Quadratur gemäß Gleichung (3.4) implementiert. In Abbildung 3.1 (c) ist ein entsprechendes dünnes Gitter für den zweidimensionalen Fall dargestellt. Wie leicht zu erkennen ist, ist die Anzahl der Gitterpunkte auf den Rändern des Integrationsbereichs deutlich höher als in der Mitte. Es hat sich, wie weiter unten diskutiert wird, gezeigt, dass eine solche Verteilung für die numerische Berechnung von Überlappungsintegralen der Form (3.3) nicht optimal geeignet ist.

### Gauß-Hermite-Quadratur (GH-Quadratur)

Gauß-Quadraturvorschriften besitzen generell eine hohe Genauigkeit, liefern oftmals jedoch keine geschachtelten Punkte. Für die Anwendung dieser Arbeit hat sich dennoch die Verwendung der Gauß-Hermite-Regel als zielführend herausgestellt. Die Gauß-Hermite-Quadratur [60] ist eine spezielle Variante der Gauß-Quadratur für Integrale der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} f(x) dx \approx \sum_{i=1}^n \tilde{w}_i f(x_i). \quad (3.11)$$

Als Stützstellen werden die Nullstellen der Hermite-Polynome  $H_n(x)$

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \quad (3.12)$$

gewählt, die korrespondierenden Gewichte ergeben sich zu

$$\tilde{w}_i = \frac{2^{n-1} n! \sqrt{\pi}}{n^2 (H_{n-1}(x_i))^2}. \quad (3.13)$$

Der Fehler bei der Quadratur beläuft sich auf

$$E_l^1(n) f = \frac{n! \sqrt{\pi}}{2^n (2n)!} f^{(2n)}(\zeta) \quad (3.14)$$

mit  $\zeta \in \mathbb{R}$  [59].

Die Anzahl der Punkte abhängig vom gewählten Level ist gegeben durch

$$n_l^1 = 2^l - 1, \quad (3.15)$$

wobei die Stützstellen nicht geschachtelt sind. Die Ersparnis hinsichtlich der Anzahl der Funktionsauswertungen ist somit im Vergleich zu geschachtelten Regeln geringer. Für die in dieser Arbeit betrachtete Anwendung ist dies jedoch nicht weiter relevant, da nicht die Funktionsauswertung selbst den rechenintensiven Teil darstellt, sondern die Anzahl der Schleifendurchläufe die Rechenzeit dominiert.

Da die Gauß-Hermite Quadratur explizit für Bereiche  $(-\infty, \infty)$  konzipiert ist, ist sie für die in dieser Arbeit betrachteten Zwecke weitaus besser geeignet als die Clenshaw-Curtis Regel, welche auf einen größeren Bereich erweitert wurde. Dies wird im Folgenden diskutiert.

### Anwendung auf Überlappungsintegrale

Mithilfe der im Rahmen dieser Arbeit implementierten numerischen Quadratur basierend auf der Kombinationstechnik (3.4) wurde die Qualität der Näherung von Integralen der Form (3.3) abhängig von der gewählten eindimensionalen Quadraturregel untersucht. Dabei führte die Verwendung der GH-Regel zu akkuraten Ergebnissen, während sich die CC-Regel als nicht optimal geeignet erwies. Dieses Ergebnis ist aus zwei Gründen nicht überraschend:

1. Die Gauß-Hermite-Quadratur ist speziell für Integrale der Form  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} f(x) dx$  konzipiert. Die harmonischen Oszillatorfunktionen  $\phi_{i,n_i}^{\text{HO}}$ , welche einen Teil des Integranden bilden, besitzen die Form (2.75). Die Konfigurationen auf der linken Seite des Ausdrucks (3.3) sind entweder Produkte der Funktionen (2.75) oder aber VSCF-Modals, welche zusätzlich anharmonische Korrekturen beinhalten. Ein Rotieren der Normalkoordinaten unter Verwendung der unitären Matrix  $\mathbf{U}$  führt lediglich zu einem Integranden in diesen Koordinaten, ändert aber dessen funktionale Form nicht. Der komplette Integrand (das heißt das Produkt beider Teile) im Ausdruck (3.3) besitzt somit ebenfalls Gauß-Charakter, was in einer hohen Genauigkeit der Näherung der GH-Quadratur resultiert<sup>4</sup>.
2. Die GH-Regel ist auf Integrationsintervalle  $(-\infty, \infty)$  zugeschnitten, was dem Integrationsbereich der hier vorliegenden Anwendung entspricht. Im Gegensatz dazu eignen sich Clenshaw-Curtis-Punkte vorrangig für die numerische Integration auf endlichen Intervallen. Folglich besitzt die GH-Regel von vornherein eine geeignetere Punktverteilung, welche durch die Methoden in Abschnitt 3.3.3 zusätzlich optimiert wird.

Diese Aspekte führen dazu, dass die GH-Regel, obwohl die CC-Regel zu geschachtelten Stützstellen führt und, wie in der Literatur diskutiert [171], für  $k$ -fach differenzierbare Integranden eine Genauigkeit vergleichbar mit Gauß-Quadraturregeln aufweist, für die konkrete Anwendung dieser Arbeit deutlich besser geeignet ist.

Um dies anschaulich zu verdeutlichen, werde die Grundzustandswellenfunktion von  $\text{BH}_3$  betrachtet. Das System besitzt entartete Normalkoordinaten  $q_a$  und  $q_b$ , welche der irreduziblen Darstellung  $E'$  der Punktgruppe  $D_{3h}$  zugeordnet werden können und zu entarteten Schwingungszuständen führen. Da  $q_a$  und  $q_b$  entartet sind, können sie beliebig linearkombiniert werden. Für die folgende Betrachtung wird dazu beispielhaft eine Drehung der Koordinaten mit einem Winkel von  $45^\circ$  gewählt. Dies führt im Ausdruck (3.3)

---

<sup>4</sup>Es soll angemerkt werden, dass die hohe Genauigkeit in diesem Zusammenhang mitunter auch durch Anwendung der in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen technischen Anpassungen generiert wird.

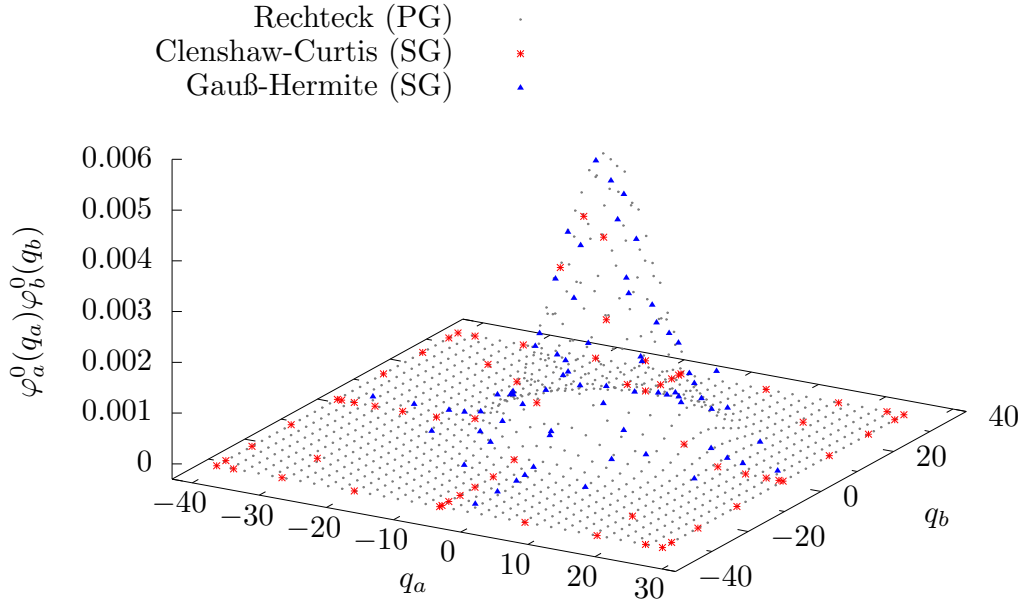


Abbildung 3.2.: Zweidimensionaler Anteil der VCI-Wellenfunktion (Grundzustand von  $\text{BH}_3$ ) abhängig von den entarteten Normalkoordinaten  $q_a$  und  $q_b$ . Die Koordinaten  $q_a(E')$  und  $q_b(E')$  wurden um einen Winkel von  $45^\circ$  gegeneinander rotiert. Ein volles Produktgitter basierend auf der Rechtecksregel ist durch die grauen Punkte gegeben, während die roten (blauen) Punkte (Dreiecke) das dünne Gitter, konstruiert mit der Clenshaw-Curtis-Regel (Gauß-Hermite-Regel), darstellen.

zu einem echten zweidimensionalen Integral, während alle anderen Teile in eindimensionale Integrale zerfallen.

Eine Veranschaulichung des zugehörigen zweidimensionalen Anteils einer Wellenfunktion auf verschiedenen Gittern ist in den Abbildungen 3.2 und 3.3 gegeben. Beide Abbildungen zeigen den Anteil der VCI-Grundzustandswellenfunktion der Koordinaten  $q_a$  und  $q_b$ . Die grauen Punkte repräsentieren ein volles Tensorproduktgitter basierend auf der Rechtecksregel [68] und visualisieren gleichzeitig die funktionale Form der Wellenfunktion. Das dünne Gitter bestehend aus Clenshaw-Curtis Punkten ( $l_{CC} = 5$ ,  $n_l^1 = 17$ ) ist mit roten Punkten dargestellt, das Gitter basierend auf Gauß-Hermite Stützstellen ( $l_{GH} = 4$ ,  $n_l^1 = 15$ ) mit blauen Dreiecken.

Die Gitterpunkte, welche von der zugrunde liegenden eindimensionalen Quadraturregel

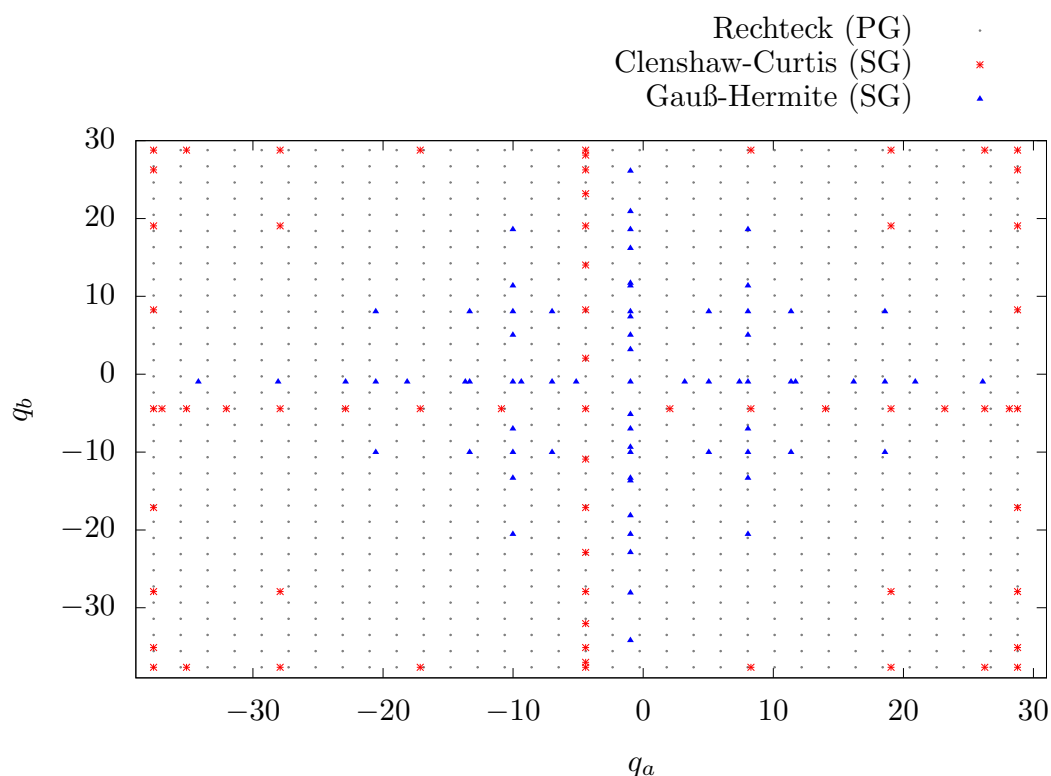


Abbildung 3.3.: Projektion der Wellenfunktion dargestellt in Abbildung 3.2 auf die  $q_a q_b$ -Ebene. Die Farben sind identisch zu Abbildung 3.2 gewählt. Im Gegensatz zu den GH-Punkten wird durch die CC-Punkte der relevante Teil der Funktion nicht abgedeckt.

erzeugt werden, sollten, anschaulich gesehen, alle wichtigen Bereiche der zu integrierenden Funktion abdecken. Abbildung 3.2 zeigt deutlich, dass dies für die GH-Punkte der Fall ist, nicht jedoch für die CC-Punkte. Funktionswerte ungleich null finden sich vor allem in der Mitte des Bereichs, welcher mithilfe der CC-Punkte nur unzureichend berücksichtigt werden kann. Dies führt bei der Auswertung des Ausdrucks (3.4) zu Ergebnissen geringer Genauigkeit. Die Verwendung der GH-Regel zur Erzeugung des dünnen Gitters führt hingegen zu exzellenten Ergebnissen, da der relevante Bereich hinreichend abgedeckt wird. Dieses Resultat wurde anhand verschiedener Rechnungen für unterschiedliche Moleküle und Wellenfunktionen verifiziert.

### 3.3.3. Technische Aspekte

Um die nötige Genauigkeit und numerische Stabilität zu erreichen, waren zusätzliche technische Überlegungen notwendig, welche im Folgenden erläutert werden.



### Erhöhung der Flexibilität durch Anpassung der Gewichte

Da die Integranden in den Integralen (3.3) nicht zwangsläufig die exakte Form (3.11) besitzen, wird zur Erhöhung der Flexibilität der exponentielle Faktor  $e^{-x^2}$  in den Gewichten absorbiert, das heißt mit der Gewichtsfunktion verrechnet. Man erhält für eine beliebige Funktion  $g(x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x) dx \approx \sum_{i=1}^n \tilde{w}_i e^{x_i^2} g(x_i) = \sum_{i=1}^n w_i g(x_i) \quad (3.16)$$

mit

$$w_i = \tilde{w}_i \cdot \exp(x_i^2). \quad (3.17)$$

Diese Anpassung wurde auch in anderen Zusammenhängen verwendet [172].

### Level des dünnen Gitters

Für die Anzahl der Punkte in eine Koordinatenrichtung gilt der Zusammenhang (3.15). Allgemein weist die Gauß-Hermite-Quadratur ein günstiges Konvergenzverhalten nach Gleichung (3.14) auf. Um ausführliche Benchmark-Rechnungen zum Konvergenzverhalten durchführen zu können, wurde zunächst ein Tensorproduktansatz (vollständig konvergiert) zugrunde gelegt, mittels welchem Referenzwerte für das Integral (3.3) bestimmt wurden. Es zeigte sich, dass für die betrachtete Anwendung ein dünnes Gitter (basierend auf der GH-Regel) mit  $l_{\text{GH}} = 4$  bereits die erforderliche Genauigkeit liefert.

### Skalierung des Bereichs

Unterschiedliche Normalkoordinaten  $q_i$  gehören zu unterschiedlichen harmonischen Frequenzen. Um diesen Unterschieden Rechnung zu tragen, werden die Gewichte  $w_i$  in Gleichung (3.17) und Stützstellen  $x_{j,i}$  (Nullstellen der Hermite-Polynome (3.12)) hinsichtlich der Grenzen der Potentialflächen skaliert. Die Skalierung ist gegeben als

$$x_{j,i} \rightarrow \tilde{x}_{j,i} = (a_j + b_j) + (b_j - a_j) \frac{x_{j,i}}{2} \quad (3.18a)$$

$$w_i \rightarrow \tilde{w}_i = \prod_{j=1}^d (b_j - a_j) \frac{w_i}{2^d}, \quad (3.18b)$$

wobei mit  $a_j$  und  $b_j$  die Grenzen der eindimensionalen Potentialflächen zu der Normal-Koordinate  $q_j$  bezeichnet werden und  $d$  die Dimension des zu berechnenden Integrals darstellt. Alternativ dazu könnten bei der Bestimmung der Gewichte und Stützstellen

die harmonischen Frequenzen in Form einer direkten Abhängigkeit berücksichtigt werden. Für die Anwendung in dieser Arbeit führt die Skalierung (3.18) jedoch zu genaueren Ergebnissen, da auf diese Art und Weise zusätzlich unmittelbar die Ausdehnung der Potentialflächen berücksichtigt wird.

## 3.4. Behandlung entarteter Schwingungszustände

Wie bereits erwähnt ist der in MOLPRO implementierte VCI-Algorithmus auf die Verwendung reeller Basisfunktionen beschränkt. Dies ermöglicht zwar eine schlanke und effiziente Implementierung, bringt aber im Zuge einer Betrachtung von Molekülen nicht-Abelscher Punktgruppen Probleme mit sich, da die reellen Basisfunktionen a) nicht symmetrieadaptiert sind und b) daher nicht alle physikalisch relevanten Quantenzahlen abbilden. Dies hat weitreichende Konsequenzen:

1. Da ein einzelnes reelles Hartree-Produkt für entartete Zustände nicht-Abelscher Systeme keine gute Näherung darstellt, ist es nicht als Startnäherung für die Konfigurationsselektion geeignet (siehe Schritt 1 des in Abschnitt 2.4.3 beschriebenen Verfahrens) und seine Verwendung kann zu Symmetriebrüchen in den VCI-Rechnungen führen. Dies liegt an einer unausgewogenen Behandlung, welche zu Korrelationsräumen führt, die bei der Beschreibung des gesuchten Zustands Defizite zeigen.
2. Ebenso beinhaltet die harmonische Wellenfunktion, welche aus einem Produkt der eindimensionalen harmonischen Funktionen (2.75) besteht, nicht die vollständige physikalische Information. Da sie als Referenzzustand zur Ermittlung des Startvektors (3.2) für die iterative Eigenwertbestimmung eingeht, liefert der RACE-Algorithmus jedoch unter Umständen nicht das korrekte Ergebnis.
3. Aufgrund der Uneindeutigkeit zusätzlicher Quantenzahlen, wie der Quantenzahl  $l$  des Schwingungsdrehimpulses (3.21), ist die Zustandsidentität der VCI-Wellenfunktion weder zu Beginn der VCI-Rechnung (Startnäherung) noch nach deren Konvergenz bekannt.
4. Da die verwendeten Konfigurationen nicht symmetrieadaptiert sind, kann dem ermittelten VCI-Zustand durch ausschließliche Betrachtung einer einzelnen Konfiguration (direktes Produkt) keine irreduzible Darstellung zugeordnet werden. Im schlimmsten Fall besitzt der berechnete Zustand keine feste Symmetrie, zum

Beispiel falls aufgrund eines nicht korrekt bestimmten Korrelationsraumes (siehe Punkt 1) fälschlicherweise Konvergenz festgestellt wird.

Um diese Probleme zu lösen und die Anwendbarkeit von VCI-Algorithmen basierend auf reellen Basisfunktionen auf Systeme nicht-Abelscher Punktgruppen zu erweitern, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, welches die Ermittlung des korrekten Energieeigenwertes sowie die eindeutige Zustandscharakterisierung innerhalb dieses Formalismus ermöglicht. Dieses soll im Folgenden vorgestellt werden.

### 3.4.1. Quantenzahlen zur Charakterisierung entarteter Zustände

Um eine vollständige Charakterisierung der reellwertigen VCI-Wellenfunktion zu ermöglichen, müssen deren relevante Quantenzahlen festgelegt werden. Im Folgenden werden Paare von entarteten Koordinaten  $(q_a, q_b)$  betrachtet. Die zugehörigen Schwingungszustände mit den Besetzungsquantenzahlen  $n_a = n_b$  besitzen nach Gleichung (2.76) dieselbe harmonische Energie. Die mithilfe des in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen VSCF-Verfahrens erhaltene Zustandsenergie ist ebenfalls identisch. Aus den Postulaten der Quantenmechanik folgt, dass ein quantenmechanischer Zustand vollständig charakterisiert ist, sofern die Quantenzahlen (beziehungsweise Eigenwerte) aller Operatoren bekannt sind, welche den Observablen eines vollständigen Satzes kommutierender Observablen entsprechen. Demzufolge sind zur vollständigen Charakterisierung von Zuständen, welche sich aus entarteten Koordinaten ableiten, weitere Quantenzahlen nötig.

Der Hamilton-Operator eines entarteten Modenpaares  $(q_a, q_b)$  mit Eigenwerten  $\lambda_a = \lambda_b = \lambda$  lautet in der harmonischen Näherung gemäß Gleichung (2.74)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} (\partial_{q_a}^2 + \partial_{q_b}^2) + \frac{1}{2} \lambda (q_a^2 + q_b^2). \quad (3.19)$$

Diese Gleichung kann als Bewegungsgleichung eines Teilchens mit der Masse 1 in der  $(q_a, q_b)$ -Ebene unter Einfluss des harmonischen Potentials interpretiert werden. Die Bewegung erzeugt einen (Schwingungs-)Drehimpuls<sup>5</sup>  $L$  senkrecht zu dieser Ebene. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Der den Schwingungsdrehimpuls beschreibende Operator lautet

$$\hat{L} = -i (q_a \partial_{q_b} - q_b \partial_{q_a}) \quad (3.20)$$

---

<sup>5</sup>Der hier beschriebene Schwingungsdrehimpuls ist nicht zu verwechseln mit den VAM-Termen aus Abschnitt 2.3.4.

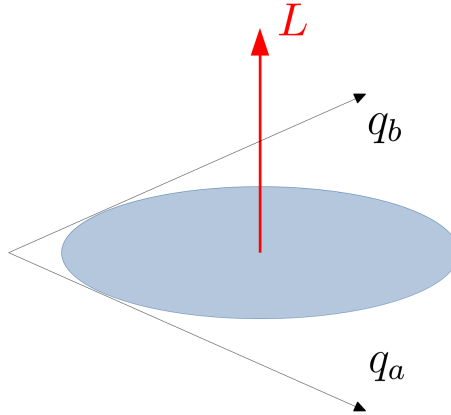


Abbildung 3.4.: Erzeugung eines Drehimpulses  $L$  durch Bewegung eines Teilchens in der  $(q_a, q_b)$ -Ebene unter Einfluss eines harmonischen Potentials.

und erfüllt die Eigenwertgleichung

$$\hat{L}|\psi_{n,l}\rangle = l|\psi_{n,l}\rangle, \quad (3.21)$$

wobei die entsprechende Quantenzahl mit  $l$  bezeichnet werde.  $l$  kann  $(n + 1)$  Werte  $l = n - 2, n, \dots, -n + 2, -n$  annehmen.

Da die beiden Operatoren (3.19) und (3.21) kommutieren, existieren gemeinsame Eigenzustände von  $\hat{H}$  und  $\hat{L}$ . Diese sind komplexe Funktionen<sup>6</sup> und gegeben als

$$\psi_{n,l}^{\text{HO}}(q_a, q_b) = N_{n,l} e^{-\frac{1}{2}(q_a^2 + q_b^2)} \left( \sqrt{q_a^2 + q_b^2} \right)^{|l|} L_{(n+|l|)/2}^{|l|} \left( \sqrt{q_a^2 + q_b^2} \right) e^{i \arctan\left(\frac{q_b}{q_a}\right)}, \quad (3.22)$$

wobei mit  $N_{n,l}$  ein Normierungsfaktor bezeichnet wird und  $n = n_a + n_b$  gilt. Die zugeordneten Laguerre-Polynome  $L_p^q$  [173] werden dabei aus den gewöhnlichen Laguerre-Polynomen  $L_q$  über

$$L_p^q(x) = (-1)^q \frac{d^q}{dx^q} L_{p+q}(x) \quad p, q = 0, 1, \dots \quad (3.23)$$

gewonnen. Da die beiden Operatoren  $\hat{H}$  und  $\hat{L}$  einen vollständigen Operatorensatz bilden, ist zur vollständigen Charakterisierung von Zuständen resultierend aus zweifach entarteten Normalkoordinaten die Kenntnis der Quantenzahl  $l$  zwingend notwendig. In einer Basis aus eindimensionalen harmonischen Oszillatorfunktionen ist der Eigenzustand

---

<sup>6</sup>Es soll darauf hingewiesen werden, dass das Problem entarteter Koordinaten oftmals auch im Rahmen des sogenannten zweidimensionalen harmonischen Oszillators diskutiert wird (siehe zum Beispiel [77]), wobei zur Beschreibung meist Polarkoordinaten verwendet werden.

des Hamilton-Operators (3.19) nach Gleichung (2.75) hingegen gegeben durch

$$\phi_{a,n_a}^{\text{HO}}(q_a)\phi_{b,n_b}^{\text{HO}}(q_b) = N_{n_a}N_{n_b}e^{-\frac{1}{2}(q_a^2+q_b^2)}H_{\nu_a}(q_a)H_{\nu_b}(q_b), \quad (3.24)$$

welcher nicht die vollständige physikalisch relevante Information zur Verfügung stellt.

### 3.4.2. Verfahren zur Berücksichtigung zusätzlicher Quantenzahlen innerhalb reeller Basen

Um eine vollständige Zustandscharakterisierung im Rahmen eines reellwertigen VCI-Ansatzes und dadurch eine korrekte Eigenwertbestimmung zu ermöglichen, muss die fehlende Information bezüglich der Quantenzahl  $l$  physikalisch sinnvoll im reellen Raum abgebildet werden. Dazu muss im Wesentlichen ein passender Referenzzustand gefunden werden, welcher die nötige Information trägt. Dieser kann als Linearkombination von Basisfunktionen dargestellt werden und dann a) anstelle der Konfiguration  $|\Phi_0\rangle$  als Referenz in der Entwicklung (2.114) dienen, was zu einer sinnvollen und ausgewogenen Konfigurationsselektion führt und b) zur Konstruktion eines geeigneten Startvektors zur iterativen Eigenwertbestimmung sowie als Grundlage zur Bestimmung von Überlappungsintegralen zum Zwecke der Zustandsidentifikation verwendet werden. Dies stellt die korrekte Ermittlung des gesuchten Energieeigenwertes sicher. Die Zustandsidentität ist dann von Beginn der VCI-Rechnung an bekannt und die resultierende Wellenfunktion wird, im Falle eines konvergierten Korrelationsraumes, die korrekten Symmetrieeigenschaften aufweisen, was eine eindeutige Zuordnung der irreduziblen Darstellung ermöglicht.

#### Ermittlung geeigneter Referenzzustände

Um einen solchen Referenzzustand zu finden, wird die Tatsache ausgenutzt, dass die harmonischen (komplexen) Eigenzustände (3.22) mit gleichem Betrag der Quantenzahl  $l$  energetisch entartet sind. Folglich stellen auch Linearkombinationen von Zuständen mit gleichem  $|l|$  Eigenzustände des Operators (3.19) dar. Diese Linearkombinationen können reell gewählt werden und die resultierenden Zustände besitzen einen wohldefinierten Wert für  $|l|$ . Auf diese Weise lassen sich physikalisch sinnvolle Eigenfunktionen finden, welche die korrekten Eigenschaften zur Ermittlung des gesuchten Energieeigenwertes im Rahmen des VCI-Verfahrens aufweisen.

Zur Bestimmung der oben beschriebenen physikalisch sinnvollen Linearkombinationen von reellen Basisfunktionen, welche einen spezifizierten Wert von  $|l|$  besitzen, wurde daher folgendes Vorgehen entwickelt:

1. Zunächst wird ein sinnvoller Unterraum von reellen Basisfunktionen  $\bar{\phi}_{n_a, n_b}^{\text{HO}} = \phi_{a, n_a}^{\text{HO}}(q_a)\phi_{b, n_b}^{\text{HO}}(q_b)$  (siehe Gleichung (3.24)) mit fester Besetzungsquantenzahl  $n = n_a + n_b$  ausgewählt.
2. Die Darstellung der komplexen Eigenfunktion  $\psi_{n, l}^{\text{HO}}$ , welche dem zu berechnenden Zustand mit gegebenen Quantenzahlen  $n$  und  $l$  im harmonischen Bild entspricht, wird in der gewählten reellen Basis  $\{\bar{\phi}_{n_a, n_b}^{\text{HO}}\}$  bestimmt. Zu diesem Zweck wird der Schwingungsdrehimpuls-Operator (3.21) in der Basis  $\{\bar{\phi}_{n_a, n_b}^{\text{HO}}\}$  diagonalisiert, was komplexe Eigenfunktionen liefert.
3. Aus den in Schritt 2 erhaltenen komplexen Eigenfunktionen mit gleichem  $|l|$  werden reelle Linearkombinationen gebildet.

### Zustandsidentifikation und Konstruktion geeigneter Startvektoren

Die auf diese Art und Weise erhaltenen reellen Linearkombinationen beinhalten alle nötigen Informationen, um im Rahmen eines VCI-Verfahrens basierend auf reellen Basisfunktionen die Lösung zu ermitteln, welcher der gesuchten komplexen Lösung mit gegebenen Quantenzahlen  $n$  und  $l$  entspricht. Um den entsprechenden Zustand zu identifizieren, wird, analog zu Gleichung (3.1), das Überlappungsintegral

$$S_{\text{HO}} = \left\langle \sum_k c_k \prod_j \phi_j^{\text{HO}}(q_j) \middle| \sum_I C_I \Phi_I(\mathbf{U}\mathbf{q}) \right\rangle \quad (3.25)$$

bestimmt, wobei mit  $c_k \in \mathbb{R}$  die Koeffizienten der mithilfe des oben beschriebenen Verfahrens ermittelten reellen Linearkombination bezeichnet werden.

Um einen geeigneten Startvektor für die iterative Eigenwertbestimmung mithilfe des RACE-Algorithmus zu konstruieren, wird ebenfalls die oben bestimmte reelle Linearkombination als Referenz herangezogen. Die Darstellung dieser Linearkombination in der reellen Basis liefert für  $\mathbf{C}_{(\mathcal{I})}^{\text{init}}$  den Ausdruck

$$\mathbf{C}_{(\mathcal{I})}^{\text{init}} = \begin{pmatrix} \sum_k c_k \langle \prod_j \phi_j^{\text{HO}}(q_j) | \Phi_1(\mathbf{U}\mathbf{q}) \rangle \\ \sum_k c_k \langle \prod_j \phi_j^{\text{HO}}(q_j) | \Phi_2(\mathbf{U}\mathbf{q}) \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

Das Ergebnis einer VCI-Rechnung unter Verwendung des Startvektors (3.26) liefert Schwingungszustände, welche den gesuchten Energieeigenwert besitzen und einen wohldefinierten Wert für  $|l|$  aufweisen. Da der Schwingungsdrehimpuls-Operator für das

Gesamtsystem keine gute Quantenzahl liefert, ist auch der entsprechende Eigenwert nicht von Interesse. Die verbleibende Uneindeutigkeit hinsichtlich des Vorzeichens von  $l$ , welche im Rahmen einer reellwertigen Behandlung nicht beseitigt werden kann, ist für die Bestimmung des Energieerwartungswertes unerheblich. Es soll darauf hingewiesen werden, dass im Falle der Verwendung kanonischer Normalkoordinaten und komplexer Konfigurationen der Vektor (3.26) der Projektion einer einzelnen Konfiguration auf den aktuellen Korrelationsraum entspricht.

Die Gleichungen (3.25) bzw. (3.26) stellen nicht nur bei Vorliegen einer nicht-Abelschen Punktgruppe die Ermittlung des korrekten Zustands unter Verwendung von Normalkoordinaten sicher, sondern auch bei Vorliegen zusätzlicher Lokalisierung oder Rotation ebendieser. Die VCI-Rechnungen sind unter Verwendung des beschriebenen Verfahrens folglich sowohl von der Punktgruppe des Systems als auch von der Koordinatenwahl unabhängig. Die Leistungsfähigkeit der entsprechenden Implementierung, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, wurde anhand von Benchmark-Rechnungen verifiziert, welche in Unterkapitel 3.7 dargestellt sind.

### 3.4.3. Anwendung des Verfahrens auf erste Obertöne entarteter Zustände

Das oben beschriebene Verfahren soll nun an einem konkreten Beispiel veranschaulicht werden. Betrachtet wird wieder das zweifach entartete Modenpaar  $(q_a, q_b)$  von  $\text{BH}_3$  mit Symmetrie  $E'$ , sowie der Unterraum mit  $n_a + n_b = 2$ . Dieser Unterraum beinhaltet die drei reellen Basisfunktionen  $\{\bar{\phi}_{n_a, n_b}\} = \{\bar{\phi}_{2,0}, \bar{\phi}_{0,2}, \bar{\phi}_{1,1}\}$ . Bestimmt werden sollen physikalisch sinnvolle Linearkombinationen zur Beschreibung der ersten Obertöne und der zugehörigen Kombinationsbande bezogen auf  $(q_a, q_b)$ . Bei Verwendung einer komplexen Basis ist in diesem Zusammenhang der Satz  $\{\psi_{n,l}\} = \{\psi_{2,2}, \psi_{2,-2}, \psi_{2,0}\}$  mit den Quantenzahlen  $n = n_a + n_b$  und  $l$  relevant. Abbildung 3.5 zeigt die den Basisfunktionen entsprechenden Energieniveaus und Übergänge in der harmonischen Näherung.

Die Diagonalisierung des Schwingungsdrehimpuls-Operators  $\hat{L}$  aus Gleichung (3.21) in der reellen Basis  $\{\bar{\phi}_{n_a, n_b}\}$  liefert für die Darstellung der echten Eigenfunktionen  $\{\psi_{n,l}\}$  in dieser Basis die Ausdrücke

$$\psi_{2,2} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\bar{\phi}_{0,2} - \bar{\phi}_{2,0}) + \bar{\phi}_{1,1} \quad (3.27a)$$

$$\psi_{2,-2} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\bar{\phi}_{2,0} - \bar{\phi}_{0,2}) + \bar{\phi}_{1,1} \quad (3.27b)$$

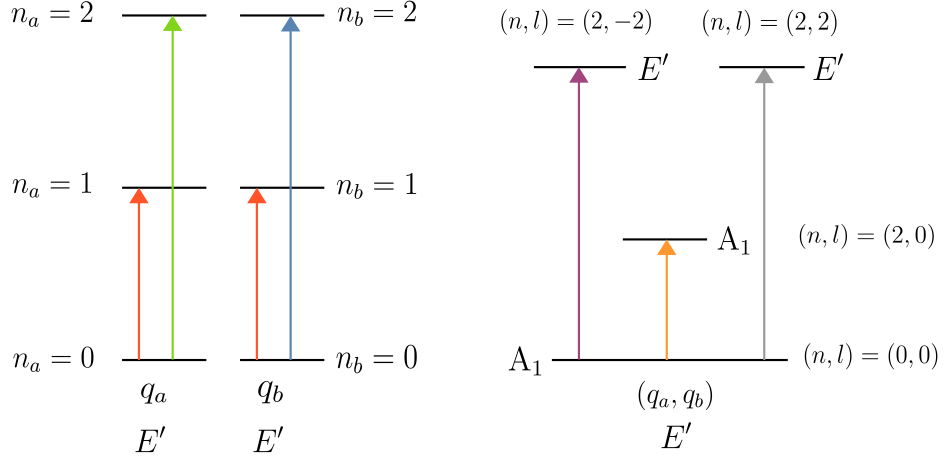


Abbildung 3.5.: Energieniveaus und Übergänge der mit den ersten Obertönen und zugehöriger Kombinationsbande assoziierten Energieniveaus des entarteten Modenpaares  $(q_a, q_b)$  (a) ohne Berücksichtigung der Quantenzahl  $l$  und (b) echte physikalische Übergänge. Die relative Lage der Niveaus beider Beschreibungen ist in der Abbildung nicht erfasst.

$$\psi_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\phi}_{0,2} + \bar{\phi}_{2,0}). \quad (3.27c)$$

Das Bilden reeller Linearkombination der Funktionen  $\{\psi_{2,l}\}$  mit gleichem  $|l|$  führt auf

$$\frac{1}{2} (\psi_{2,2} + \psi_{2,-2}) = \bar{\phi}_{1,1} \quad (3.28a)$$

$$\frac{i}{2} (\psi_{2,2} - \psi_{2,-2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\phi}_{2,0} - \bar{\phi}_{0,2}) \quad (3.28b)$$

$$\psi_{2,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\phi}_{0,2} + \bar{\phi}_{2,0}). \quad (3.28c)$$

Die Linearkombinationen (3.28) stellen Referenzfunktionen, welche hinsichtlich des Absolutbetrags von  $l$  charakterisiert sind, dar und können zur Ermittlung des Startvektors (3.26) verwendet werden.



#### 3.4.4. Basisfunktionen zur Bildung von Konfigurationen

Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 erwähnt, werden im Wesentlichen entweder grundzustandsbasierte oder zustandsspezifische Modals zur Bildung der Konfigurationen herangezogen. Zur Beschreibung von Schwingungszuständen nicht-Abelscher Systeme mithilfe des oben vorgestellten Verfahrens der Bildung sinnvoller harmonischer Referenzfunktionen ist die Verwendung zustandsspezifischer Modals jedoch nicht sinnvoll. Dies liegt daran, dass bei der Betrachtung von Linearkombinationen, welche insgesamt einen physikalischen Zustand modellieren, eine unausgewogene Berücksichtigung einzelner Anteile vermieden werden sollte. Daher wurde der implementierte Algorithmus auf solche Basisfunktionen, unter anderem grundzustandsbasierte Modals, beschränkt, welche eine ausgewogene Betrachtung der einzelnen Anteile ermöglichen. Es soll darauf hingewiesen werden, dass eine ähnliche Argumentation dem in Anhang B beschriebenen CA-VSCF-Verfahren [174] zugrunde liegt. Auch hier wird explizit eine balancierte Betrachtung einzelner Komponenten in den zugrunde liegenden Gleichungen angestrebt. Im Vergleich dazu wird derselbe Aspekt im VMSCF-Verfahren durch gleichzeitige Optimierung von Koeffizienten und Basisfunktionen implizit umgesetzt, wobei durch die zusätzlichen Freiheitsgrade eine stärkere Anpassung an andere Einflussfaktoren (zum Beispiel die PES) möglich ist, was in diesem Zusammenhang jedoch nicht von Vorteil sein muss.

### 3.5. Symmetriestimmung von Schwingungszuständen

Aufgrund der physikalischen Eigenschaften des Hamilton-Operators kann jeder Schwingungswellenfunktion eines molekularen Systems eine ihrem Transformationsverhalten unter den Symmetrioperationen der jeweiligen Punktgruppe entsprechende irreduzible Darstellung zugeordnet werden. Damit ist die Symmetrie eine gute Quantenzahl und ihre Kenntnis ist daher zur vollständigen Charakterisierung eines Zustands unerlässlich. Darüber hinaus können aufgrund von Symmetrieeigenschaften allgemeine Aussagen über das Verhalten eines Systems getroffen werden. Beispielsweise können bestimmte Übergänge als verboten identifiziert werden, da die entsprechenden Integrale aus Symmetriegründen verschwinden (Auswahlregeln). Eine weitere Anwendung ist die Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften zur Reduktion des Rechenaufwands, was auch innerhalb von VCI-Algorithmen Einsatz findet.

Im Falle Abelscher Systeme kann die Symmetrie einer Schwingungswellenfunktion, dargestellt in kanonischen Normalkoordinaten, über die direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen der Normalkoordinaten gewonnen werden. Falls keine symmetrieadaptierten Koordinaten (zum Beispiel LNCs) und/oder keine symmetrieadaptierten Basisfunktionen

vorliegen, wie im Falle der Beschreibung nicht-Abelscher Systeme mithilfe von Basen reellwertiger Funktionen, ist dies nicht mehr möglich. In solchen Fällen müssen alternative Verfahren zur Bestimmung der irreduziblen Darstellung angewandt werden.

In diesem Unterkapitel wird eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode der Bestimmung der irreduziblen Darstellung einer beliebigen VCI-Wellenfunktion (2.110) vorgestellt, auf deren Basis eine vollständig automatisierte Symmetriestimmung unabhängig von der Punktgruppe und den gewählten Koordinaten in MOLPRO implementiert wurde.

#### 3.5.1. Voraussetzungen der eindeutigen Zuweisbarkeit irreduzibler Darstellungen innerhalb reeller Basen

In Abschnitt 2.5.3 wurde explizit gezeigt, dass der harmonische Hamilton-Operator, bestehend aus den Anteilen (2.68) und (2.70), mit den Symmetrieeoperationen der Punktgruppe vertauscht. Dies gilt auch für den Watson-Operator  $\hat{H}$  in Gleichung (2.79). Dies soll folgendermaßen begründet werden: Betrachtet wird der Ausdruck (2.46) für den molekularen Hamilton-Operator. Das Potential hängt lediglich von den Abständen zwischen den Kernen ab, welche nach Abbildung des Systems auf sich selbst unverändert bleiben. Ebenso ist die Summe der Laplace-Operatoren in den Anteilen der kinetischen Energie invariant unter solchen Operationen. Da sich der Watson-Operator aus dem molekularen Hamilton-Operator ableitet, vertauscht auch dieser mit allen Symmetrieeoperationen der Punktgruppe. Alternativ kann argumentiert werden, dass ein physikalisch sinnvoller Hamilton-Operator zur Beschreibung molekularer Eigenschaften, unabhängig von seiner konkreten Form, invariant unter den Symmetrietransformationen sein muss, da diese das System in einen, von einer Ausgangskonfiguration nicht unterscheidbaren, Zustand überführen. Ein solcher äquivalenter Zustand muss dieselbe Energie besitzen, was die Invarianz des Hamilton-Operators voraussetzt<sup>7</sup>.

Im Folgenden sei  $\mathcal{G}$  eine Punktgruppe der Ordnung  $g$ , deren Symmetrieeoperationen mit  $\hat{R}$  bezeichnet werden. Da  $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$ ,  $\hat{R} \in \mathcal{G}$  gilt, existieren gemeinsame Eigenvektoren des Hamilton-Operators und der Symmetrieeoperationen der Punktgruppe des Moleküls. Da Eigenfunktionen der Symmetrieeoperationen ein definiertes Transformationsverhalten aufweisen, muss jeder Schwingungswellenfunktion eine irreduzible Darstellung zugeordnet werden können, welche in diesem Zusammenhang eine gute Quantenzahl zu deren Beschreibung liefert. Die gemeinsamen Eigenzustände bilden daher in korrekter Weise die physikalische Realität ab.

---

<sup>7</sup>Eine äquivalente Aussage ist, dass diese Operationen die Bewegungsgleichungen invariant lassen.

Wie in Unterkapitel 3.4 diskutiert worden ist, stellen die reellen Hartree-Produkte, auf welchen der VCI-Algorithmus in MOLPRO basiert, im Falle nicht-Abelscher Systeme keine symmetrieadaptierten Funktionen dar. Die VCI-Wellenfunktionen (2.110) besitzen dennoch wohldefinierte Symmetrieeigenschaften, da sie Eigenzustände des Watson-Operators darstellen. Da diese durch Diagonalisierung der VCI-Matrix gewonnen wurden, werden die Eigenschaften von  $\hat{H}$  dadurch, unabhängig von den verwendeten Basisfunktionen/Koordinaten, auf die Wellenfunktion übertragen (sofern die Basis hinreichend groß ist). Aus diesem Grund ist eine eindeutige Zuordnung der irreduziblen Darstellung auch hier möglich. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die in Unterkapitel 3.4 beschriebene Methode zu reellen Linearkombinationen führt, welche Erzeuger der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe sind<sup>8</sup>. Die korrespondierenden Referenzfunktionen (Startvektoren zur Eigenwertbestimmung) tragen aus diesem Grund nicht nur wohldefinierte Werte für  $|l|$ , sondern auch physikalisch sinnvolle Symmetrieeigenschaften.

### 3.5.2. Projektionsalgorithmus zur Bestimmung der irreduziblen Darstellung

Um ein von der Punktgruppe und den Koordinaten/VCI-Basisfunktionen unabhängiges Verfahren zu erhalten, soll die Symmetrieeinformation direkt aus der VCI-Wellenfunktion  $|\Psi^{\text{VCI}}\rangle$  gewonnen werden. Dies wird im Folgenden mithilfe einer Projektion der Wellenfunktion auf die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_{\mathcal{A}}$  der Punktgruppe umgesetzt. Dazu wird in dieser Arbeit ein Projektionsoperator  $\hat{P}^{\Gamma_{\mathcal{A}}}$ , gegeben durch [105]

$$\hat{P}^{\Gamma_{\mathcal{A}}} = \frac{d^{\Gamma_{\mathcal{A}}}}{g} \sum_{\hat{R}} \chi^{\Gamma_{\mathcal{A}}}(\hat{R})^* \hat{R}, \quad (3.29)$$

verwendet. Dabei bezeichnet  $d^{\Gamma_{\mathcal{A}}}$  die Dimension der irreduziblen Darstellung  $\Gamma_{\mathcal{A}}$  und  $g$  die Ordnung der Punktgruppe.  $\chi^{\Gamma_{\mathcal{A}}}(\hat{R})$  stellt den Charakter der Darstellungsmatrix  $\mathbf{D}^{\Gamma_{\mathcal{A}}}(\hat{R})$  dar.

Aufgrund der obigen Eigenschaften muss die irreduzible Darstellung eines VCI-Eigenzustands, unabhängig von den verwendeten Koordinaten und Basisfunktionen, eindeutig

---

<sup>8</sup>Ausnahmen können in Systemen mit Hauptachsen  $C_2$  und  $C_4$  auftreten, was in Abschnitt 3.7.2 am Beispiel von Allen ( $D_{2d}$ ) diskutiert wird.

sein<sup>9</sup>. Es existieren daher die zwei möglichen Fälle

$$\hat{P}^{\Gamma_A}|\Psi^{\text{VCI}}\rangle = \begin{cases} |\Psi^{\text{VCI}}\rangle \\ |0\rangle. \end{cases} \quad (3.30)$$

Zur Auswertung des Ausdrucks  $\hat{P}^{\Gamma_A}|\Psi^{\text{VCI}}\rangle$  muss die Wirkung der Symmetrieoperation  $\hat{R}$  auf die Wellenfunktion  $|\Psi^{\text{VCI}}\rangle$  bekannt sein. Dazu soll ausgenutzt werden, dass für eine beliebige Funktion  $f(\mathbf{x})$  mit dem Ortsvektor  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$  der Zusammenhang  $\hat{R}f(\mathbf{x}) = f(\hat{R}^{-1}\mathbf{x}) = f(\tilde{\mathbf{x}})$  gilt. Damit führt die Anwendung des Projektionsoperators (3.29) auf die Ortsdarstellung der VCI-Wellenfunktion auf den Ausdruck

$$\hat{P}^{\Gamma_A}\Psi^{\text{VCI}}(\mathbf{q}) = \frac{d_{\Gamma_A}}{g} \sum_{\hat{R}} \chi^{\Gamma_A}(\hat{R})^* \Psi^{\text{VCI}}(\tilde{\mathbf{q}}), \quad (3.31)$$

wobei  $\tilde{\mathbf{q}} = \hat{R}^{-1}\mathbf{q}$  die transformierten Normalkoordinaten mit Bezug auf die Inverse der Symmetrieoperation  $\hat{R}$  bezeichnet. Die Normalkoordinaten  $\mathbf{q}$  ergeben sich nach Gleichung (2.73), welche auch geschrieben werden kann als

$$q_i = \sum_a \mathbf{L}_{ai} \mathbf{d}_a. \quad (3.32)$$

Dabei bezeichnet  $\mathbf{L}$  die unitäre Matrix, welche die massegewichteten Vektoren  $\mathbf{d}_a$  in Normalkoordinaten überführt. Um die transformierten Normalkoordinaten  $\tilde{q}_i$  zu bestimmen, wird die inverse Symmetrieoperation auf die Spalten  $\mathbf{l}_i$  von  $\mathbf{L}$  angewandt. Da die Normalkoordinaten eine Basis hinsichtlich der Darstellung der Symmetrieoperationen bilden, gilt der Zusammenhang (2.121). Aufgrund der Gruppeneigenschaften kann das Ergebnis daher als Linearkombination aller  $\mathbf{l}_i$  dargestellt werden, d.h. es gilt

$$\hat{R}^{-1}\mathbf{l}_i = \sum_j c_{ij} \mathbf{l}_j \quad (3.33)$$

mit Koeffizienten  $c_{ij} \in \mathbb{R}$ . Die Koeffizienten lassen sich durch Lösen des Gleichungssystems (3.33) ermitteln. Die transformierten Normalkoordinaten  $\tilde{q}_i$  können dann geschrieben werden als

$$\tilde{q}_i = \sum_j c_{ji} q_j. \quad (3.34)$$

Durch Einsetzen der transformierten Koordinaten (3.34) in Gleichung (3.31) kann die

---

<sup>9</sup>Streng genommen gilt dies nur für konvergierte Korrelationsräume, mindestens müssen bei Verwendung nicht symmetrieadaptierter Basisfunktionen jedoch ausreichend viele Konfigurationen zur Bildung symmetrieadaptierter Kombinationen vorhanden sein.

Projektion ausgeführt werden, was die, der VCI-Wellenfunktion entsprechende, irreduzible Darstellung liefert.

Die Implementierung des oben beschriebenen Verfahrens führt zu einem verallgemeinerten Algorithmus, welcher zur vollständig automatisierten Bestimmung der irreduziblen Darstellung einer VCI-Wellenfunktion verwendet werden kann. Im Falle der Verwendung lokalisierter oder rotierter Normalkoordinaten müssen diese vor Ausführung der Projektion entsprechend gedreht werden. Es hat sich gezeigt, dass aufgrund vieler verschiedener Einflussfaktoren die technische Umsetzung des obigen Verfahrens anspruchsvoll ist. Im Folgenden werden technische Aspekte diskutiert, welche zu einem numerisch stabilen Algorithmus beitragen.

#### 3.5.3. Technische Aspekte und Implementierung

##### Vollständigkeit von Unterräumen

Wie bereits diskutiert, weisen die reellen Hartree-Produkte für nicht-Abelsche Systeme keine Symmetrieadaptierung hinsichtlich der Symmetrieeoperationen auf. Um dennoch sicherzustellen, dass die resultierende VCI-Wellenfunktion überhaupt erst die korrekten Symmetrieeigenschaften aufweist, muss die Vollständigkeit des Korrelationsraumes hinsichtlich Konfigurationen, welche zur Bildung symmetrieadaptierter Kombinationen benötigt werden, gewährleistet sein. Erst dadurch liegt eine Eindeutigkeit hinsichtlich der irreduziblen Darstellung vor, welche dann mithilfe des Projektionsoperators (3.31) ermittelt werden kann. Darüber hinaus gewinnt die Wellenfunktion und auch der Energieeigenwert an numerischer Stabilität und Genauigkeit. Konkret bedeutet dies, dass alle Konfigurationen mit einer festen Gesamtbesetzungszahl  $n = n_a + n_b$  in Unterräumen entarteter Koordinaten verfügbar sein müssen. Dies gilt insbesondere für Konfigurationen, welche sich in ihren Quantenzahlen nicht zu stark von der (den) Referenzkonfiguration(en) unterscheiden.

##### Beschränkung der einzubeziehenden Konfigurationen

Neben großen Beiträgen zur Beschreibung statischer Korrelationen beinhaltet die VCI-Wellenfunktion für gewöhnlich viele Konfigurationen, welche einen (sehr) kleinen Koeffizienten aufweisen. Diese dienen der Beschreibung dynamischer Korrelationseffekte. Allerdings finden sich in der Wellenfunktion auch Beiträge, welche von numerischen Effekten herrühren. In diesem Zusammenhang soll die Festlegung der irreduziblen Darstellung hauptsächlich anhand der Eigenschaften der führenden Konfigurationen (im Sinne des entsprechenden Überlappungsintegrals und nicht des Koeffizienten) erfolgen

und auf Grundlage weniger relevante Beiträge. Um numerische Stabilität des Algorithmus zu erhöhen, wurde daher die Anwendung der Projektion (3.31) hinsichtlich der zu berücksichtigenden Konfigurationen beschränkt.

#### Verwendung harmonischer Funktionen

Für die numerische Stabilität des Ergebnisses spielt auch die Qualität der verwendeten Potentialflächen eine große Rolle. Es zeigte sich, dass diese einen nicht vernachlässigbaren Effekt auf die VSCF-Modals haben kann, welche Auswirkungen auf die Stabilität des Algorithmus besitzen kann. Um in solchen Fällen eine Unabhängigkeit der Zuordnung der irreduziblen Darstellung vom Potential zu gewährleisten, wird diese auf Grundlage der harmonischen Basis durchgeführt. Dabei wird ausgenutzt, dass die harmonische Basis unabhängig von den verwendeten Potentialflächen ist. Da sich anharmonische Schwingungsfunktionen  $|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{anharm}}\rangle$  generell als Linearkombination

$$|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{anharm}}\rangle = \sum_J a_J |\Phi_J^{HO}\rangle \quad (3.35)$$

von Konfigurationen  $|\Phi_J^{HO}\rangle$  bestehend aus harmonischen Oszillatorfunktionen darstellen lassen, müssen zwangsläufig alle Anteile  $|\Phi_J^{HO}\rangle$  das gleiche Transformationsverhalten unter den Symmetrieoperationen der Punktgruppe zeigen [79]. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass die Anharmonizität die Symmetrieeigenschaften nicht ändert, da die irreduzible Darstellung eine gute Quantenzahl ist. Auf dieser Grundlage wird in Fällen, in denen das verwendete Potential keine hinreichende Qualität aufweist, die harmonische Referenzfunktion zur Bestimmung der irreduziblen Darstellung der VCI-Wellenfunktion verwendet<sup>10</sup>. Zu beachten ist dabei, dass nur im Falle von symmetrieadaptierten Funktionen  $|\Phi_J^{HO}\rangle$  alle Anteile gleich unter den Symmetrieoperationen transformieren. Aus diesem Grund müssen hierzu die in Unterkapitel 3.4 ermittelten Linearkombinationen verwendet werden.

#### Anwendung der Projektion als Kontrollgröße

Aufgrund der oben beschriebenen Einflussfaktoren auf die numerische Stabilität des Ergebnisses (3.30) der Projektion kann diese Größe selbst als Kontrollgröße für eben diese Einflussfaktoren verwendet werden. So kann anhand des Ergebnisses der Projektion umgekehrt eine Aussage über die Qualität des Potentials getroffen werden und außer-

---

<sup>10</sup>Es soll darauf hingewiesen werden, dass die harmonische Basis lediglich für die Symmetriestimmung verwendet wird und nicht für die VCI-Rechnung selbst.

dem die Konvergenz des Korrelationsraumes im Falle nicht-Abelscher Punktgruppen kontrolliert werden.

### **Verwendung der Projektion bei der Generierung des Konfigurationsraumes**

Aufgrund der Vertauschungsrelation  $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$ ,  $\hat{R} \in \mathcal{G}$  ist die VCI-Matrix bei der Verwendung symmetrieadaptierter Basisfunktionen blockdiagonal. Werden reelle Hartree-Produkte verwendet, kann diese Eigenschaft in großem Maße zur Beschleunigung der VCI-Rechnungen für Abelsche Systeme verwendet werden, da Konfigurationen anderer Symmetrie als die der Referenzkonfiguration von vornherein ausgeschlossen werden können. Dies führt zu deutlich geringeren Konfigurationsräumen und damit zu erheblich verkürzten Rechenzeiten. Im Falle nicht-Abelscher Punktgruppen kann die Symmetrie der Basisfunktionen nicht derart einfach ausgenutzt werden, da die Basisfunktionen Mischungen einzelner irreduzibler Darstellungen darstellen.

Um die Symmetrie auch für die Berechnung nicht-Abelscher Systeme zumindest zu einem gewissen Grad ausnutzen zu können, wurde der Konfigurationsgenerator des in MOLPRO implementierten VCI-Algorithmus hinsichtlich einer Symmetriebestimmung einzelner Konfigurationen mittels des oben beschriebenen Projektionsverfahrens erweitert. Auf dieser Basis werden dann nur solche Konfigurationen zugelassen, welche für die Konstruktion symmetrieadaptierter Kombinationen eines gegebenen harmonischen Referenzzustands erforderlich sind. Es zeigte sich jedoch, dass auf diese Weise unter Umständen sehr wenige Konfigurationen vernachlässigt werden können. Dies ist allerdings der Wahl der Basis selbst geschuldet und kann innerhalb derselben nicht weiter optimiert werden.

## **3.6. Behandlung von Zuständen mit ausgeprägtem Resonanzcharakter**

Die oben beschriebenen Methoden der Zustandsidentifizierung stützen sich auf den Wert des Überlappungsintegrals (3.1) bzw. (3.25) der VCI-Wellenfunktion mit einer harmonischen Referenzfunktion. Liefert die harmonische Näherung eine qualitativ gute Beschreibung der physikalischen Gegebenheiten, so ist dieser Wert für einen der VCI-Zustände relativ groß (während alle anderen Zustände kleine Werte liefern) und bietet daher eine Grundlage zur Zustandsidentifikation. Liegen allerdings Zustände vor, welche einen ausgeprägten Resonanzcharakter aufweisen, so stellt die harmonische Referenzfunktion keine passende Näherung mehr dar und auf ihrer Grundlage berechnete

Überlappungsintegrale lassen keinen eindeutigen Schluss auf die Zustandsidentität zu. In solchen Fällen ist eine Zuordnung zu Zuständen des harmonischen (stark simplifizierten) Bildes weder möglich und noch sinnvoll. Die Zustände sind nicht durch einen harmonischen Anteil dominiert sondern stellen aus physikalischen Gründen Mischungen dieser dar.

Obgleich eine Zuweisung einer Zustandsidentität im oben beschriebenen Sinne nicht möglich ist, muss dem Resonanzcharakter solcher Zustände innerhalb konfigurationsselektiver VCI-Algorithmen Rechnung getragen werden. Um akkurate Ergebnisse zu erhalten, muss der Korrelationsraum auf beide (oder mehrere) an der Resonanz beteiligte Zustände zugeschnitten sein. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit die Konfigurationsselektion so angepasst, dass resonierende Zustände ausgewogen behandelt werden können. Dazu wird für einen gegebenen Zustand innerhalb der Iterationen anhand des Wertes für das Überlappungsintegral festgestellt, ob eine ausgeprägte (physikalische) Resonanz vorliegt. Ist dies der Fall, so wird anstelle des Selektionskriteriums (2.117) der Ausdruck

$$\epsilon_{\mathcal{I}_{\text{res}}J}^{(a+1)} = \sum_{\bar{\mathcal{I}} \in \mathcal{I}_{\text{res}}(a)} \frac{\left| \sum_{K \in K_{\text{sel}}(a)} C_{(\bar{\mathcal{I}})K}^{(a)} \langle \Phi_K | \hat{H}' | \Phi_J \rangle \right|^2}{\bar{E}_{\bar{\mathcal{I}}}^{(a)} - \bar{E}_J} \quad (3.36)$$

zum Zwecke der Konfigurationsselektion herangezogen. Dabei läuft die Summe über  $\bar{\mathcal{I}}$  über Elemente der Menge  $\mathcal{I}_{\text{res}}$  aller in Resonanz stehenden Zustände. Mithilfe des Ausdrucks (3.36) werden dabei solche Konfigurationen dem Korrelationsraum hinzugefügt, welche einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zu mindestens einem der resonierenden Zustände liefern. Der auf diese Weise gewonnene Korrelationsraum bietet eine ausgewogene Basis, in welcher alle an der Resonanz beteiligten Zustände akkurat beschrieben werden können.

Auf programmiertechnischer Ebene setzt eine Selektion mithilfe des Kriteriums (3.36) voraus, dass die VCI-Eigenzustände aller an der Resonanz beteiligten Zustände nach der Eigenwertbestimmung vorliegen. Dies kann bei Verwendung des RACE-Algorithmus durch die Wahl eines passenden Grenzwertes für die Summe der Gewichte der Eigenvektoren mit dem größten Anteil des vorgegebenen Startvektors gewährleistet werden. Wird dieser relativ groß gewählt und außerdem für den Startvektor der Ausdruck (3.2) bzw. (3.26) verwendet, so werden alle relevanten Eigenvektoren bestimmt. Diese können dann zur Selektion nach Gleichung (3.36) verwendet werden. Im Falle der Durchführung einer konventionellen Diagonalisierung müssen die in Resonanz stehenden Zustände vor der Selektion mithilfe des Überlappungsintegrals (3.1) bzw. (3.25) identifiziert werden.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass das in diesem Unterkapitel beschriebene Verfahren zwar akkurate Ergebnisse für mehrere Zustände (nämlich alle resonierenden)



gleichzeitig liefert, was eine separate Berechnung überflüssig macht, der Rechenaufwand im Vergleich zu Zuständen ohne ausgeprägten Resonanzcharakter aber dennoch höher ist. Dies liegt daran, dass die Konfigurationsselektion die Gesamtrechenzeit für die meisten Systeme dominiert. Der Effekt ist umso größer, je höher die Anzahl der Konfigurationen im Korrelationsraum ist. Diese ist im Falle resonierender Zustände, natürlicherweise, relativ groß bzw. im Vergleich größer, da der Raum zur akkuraten Beschreibung mehrerer Zustände geeignet sein muss.

## 3.7. Benchmarking aller entwickelter Methoden

Alle in diesem Kapitel dargestellten theoretischen Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit in MOLPRO implementiert. Der resultierende Algorithmus ist dabei sowohl unabhängig von der Verwendung der Koordinaten (NC, LNC, RNC, RLNC) als auch von der Punktgruppe des Moleküls. Dabei wird nicht nur eine korrekte Zustandsidentifikation hinsichtlich relevanter Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften gewährleistet, sondern auch eine akkurate Ermittlung des korrekten Energieeigenwertes sichergestellt.

Um die Leistungsfähigkeit des neuen VCI-Algorithmus zu demonstrieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit ausführliche Benchmark-Rechnungen durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse sollen hier an Rechnungen an Chlormethan ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), Diisocyan ( $\text{CNNC}$ ) und Allen ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) diskutiert werden.

### 3.7.1. Benchmarksysteme und Durchführung der Rechnungen

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsstrukturen und harmonischen Frequenzen wurde für die drei Systeme Chlormethan ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), Allen ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) und Diisocyan ( $\text{CNNC}$ ) zunächst eine Geometrieoptimierung sowie eine harmonische Frequenzbestimmung mithilfe explizit korrelierter Coupled-Cluster-Verfahren in Kombination mit einem Triple- $\zeta$ -Basissatz [175], d.h. CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12, durchgeführt. Für alle Systeme wurden kanonische Normalkoordinaten durch Diagonalisierung der entsprechenden massegewichteten Hesse-Matrix ermittelt. Unter Verwendung des in Abschnitt 2.3.3 und [115] beschriebenen Schemas wurden für Chlormethan und Allen zusätzlich lokalisierte Normalkoordinaten bestimmt, wobei zur Lokalisierung die Koordinaten der CH-Streckschwingungen verwendet wurden.

Zur Darstellung der Potentialfläche wurde die  $n$ -Modenentwicklung (2.80) angesetzt, wobei die Gleichgewichtsstruktur, welche innerhalb der Geometrieoptimierung bestimmt wurde, als Entwicklungspunkt diente. Die Potentialentwicklung wurde dabei nach den Termen vierter Ordnung abgebrochen. Im Falle von  $\text{CNNC}$  wurden alle Terme unter

Verwendung von CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 bestimmt, während für CH<sub>3</sub>Cl und C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> ein Multi-Level-Ansatz [176–178] verwendet wurde, um den Rechenaufwand zu reduzieren. Dabei wurden die 1D und 2D Terme mit CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12, die 3D und 4D Terme hingegen mit CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12, also einem kleineren Basissatz, berechnet. Eine analytische Darstellung der PES wurde mithilfe des effizienten Fit-Algorithmus basierend auf Kronecker-Produkten, welcher in [122] beschrieben ist, generiert.

Zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen wurde der Watson-Hamiltonian (2.79) für nicht-rotierende Systeme zugrunde gelegt. Analog zur PES wurde die Mehrmoden-Entwicklung (2.91) zur Darstellung des  $\mu$ -Tensors [123] genutzt, wobei in allen Rechnungen lediglich die Terme nullter Ordnung berücksichtigt wurden. Zur Beschreibung des Watson-Korrekturterms wurden Terme bis zu den 3-Moden-Kopplungen einbezogen.

Um Basisfunktionen für die anschließenden VCI-Rechnungen zu ermitteln, wurden die VSCF-Gleichungen (2.98) und (2.99) unter Verwendung von 20 modenabhängigen verteilten Gauß-Funktionen (2.102) gelöst [174], was reellwertige VSCF-Modals liefert. Diese wurden zur Bildung von Hartree-Produkten (Konfigurationen) herangezogen, welche in den VCI-Rechnungen als Basisfunktionen dienen<sup>11</sup>. Wie bereits erwähnt sind diese Basisfunktionen für Systeme nicht-Abelscher Punktgruppen nicht symmetrieadaptiert. Darüber hinaus weisen Konfigurationen in lokalisierten Koordinaten im Allgemeinen keine Symmetrieadaptierung auf. Wie oben ausführlich diskutiert, kann die Verwendung nicht symmetrieadaptierter Basisfunktionen zu anspruchsvollen Situationen innerhalb von VCI-Rechnungen führen. Um sicherzustellen, dass die Zustandsidentität dennoch korrekt ermittelt wird, der Korrelationsraum passend zum gesuchten Zustand gewählt wird, der Zustand die physikalisch erforderlichen Eigenschaften hinsichtlich Symmetrie und harmonischen Quantenzahlen aufweist und der richtige Energieeigenwert ermittelt wird, wurden die in Kapitel 3 vorgestellten Methoden verwendet.

Für die VCI-Rechnungen wurde für alle Systeme ein initialer Konfigurationsraum mit den Parametern  $n_{\text{sum}} = 15$ ,  $n_{\text{ex}} = 6$  und  $n_{\text{max}} = 7$  gewählt. Da der verwendete VCI-Algorithmus auf reellen Basisfunktionen basiert, liegt die VCI-Matrix für Systeme nicht-Abelscher Punktgruppen nicht in Blockdiagonalgestalt vor. Die Verwendung lokalisierter Normalkoordinaten führt für alle Punktgruppen zur Aufhebung der Blockstruktur. Aus diesem Grund wird zunächst der komplette initiale Konfigurationsraum verwendet. Mithilfe der in Unterabschnitt 2.4.3 beschriebenen Konfigurationsselektion werden aus diesem Raum iterativ Konfigurationen, welche nach dem Kriterium (2.117) einen großen

---

<sup>11</sup>Im Vergleich zu einer Verwendung von eindimensionalen harmonischen Oszillatorfunktionen zur Bildung von Konfigurationen führt die Verwendung von VSCF-Modals in der Regel zu kleineren Korrelationsräumen in VCI-Rechnungen.

Beitrag bezüglich einer Referenz liefern, ausgewählt. Wie in Unterkapitel 3.2 bzw. 3.4 beschrieben, wird das Schema der Konfigurationsselektion auf den VCI-Zustand, dargestellt im aktuellen Konfigurationsraum, mit dem größten Überlappungsintegral (3.1) bzw. (3.25) bezüglich der Referenzfunktion angewandt. Die Referenzfunktion stellt für Abelsche Systeme den entsprechenden harmonischen Zustand dar, für nicht-Abelsche System erfolgt seine Konstruktion nach dem in Unterkapitel 3.4 vorgestellten Verfahren<sup>12</sup>. Dies stellt unabhängig von den verwendeten Koordinaten und der Punktgruppe eine sinnvolle Wahl des Korrelationsraumes sicher, in welchem der Zustand akkurat beschrieben werden kann. Wird ein ausgeprägter Resonanzcharakter des zu bestimmenden Zustands detektiert, so wird anstelle des Selektionskriteriums (2.117) der Ausdruck (3.36) herangezogen.

Um die gesuchten Eigenpaare zu ermitteln, wurde das iterative RACE-Verfahren, welches in Unterabschnitt 2.4.3 beschrieben ist, angewandt. Um sicherzustellen, dass der korrekte Zustand ausgewählt wird, wird der Startvektor (3.2) bzw. (3.26) verwendet, mithilfe welchem, unabhängig von den Koordinaten und der Punktgruppe, alle physikalisch relevanten Zustandsinformationen abgedeckt sind. Für nicht-Abelsche Systeme werden die reellen Koeffizienten  $c_k$ , wie in Unterkapitel 3.4 beschrieben, so gewählt, dass die reellen Linearkombinationen die Eigenschaften der komplexen harmonischen Referenzzustände abbilden. Auf diese Weise können auch im reellen Raum alle physikalisch relevanten Quantenzahlen berücksichtigt werden, was die Identifizierung des gesuchten Zustands innerhalb aller Eigenzustände ermöglicht und somit der richtige Energieeigenwert bestimmt werden kann.

Liegt die VCI-Wellenfunktion in einem konvergierten Korrelationsraum vor, wird zur Bestimmung ihrer entsprechenden irreduziblen Darstellung der in Unterkapitel 3.5 beschriebene Projektionsalgorithmus verwendet.

## 3.7.2. Ergebnisse und Diskussion

### Verwendung dünner Gitter zur Berechnung von Überlappungsintegralen

Die Verwendung der Kombinationstechnik (3.4) zur Berechnung von Integralen der Form (3.3) führt zu einer vernachlässigbaren Rechenzeit sowohl für die Zustandsanalyse nach Gleichung (3.1) bzw. (3.25) als auch für die Bestimmung von Startvektoren (3.2) bzw. (3.26). Im Vergleich zu auf Produktgittern basierenden Algorithmen stellen mehrfache Transformationen von Startvektoren oder Berechnungen von Überlappungsintegralen auf

---

<sup>12</sup>Auf den speziellen Fall von Molekülen mit den Hauptachsen  $C_2$  oder  $C_4$ , für welche auch die Funktion  $\psi_{n,l}^{\text{HO}}$  nicht die vollständige physikalische Information trägt, wird am Beispiel von Allen in Abschnitt 3.7.2 eingegangen.

Tabelle 3.2.: Anzahl der Gitterpunkte für Produktgitter (PG) und dünne Gitter (SG) erzeugt mit der Gauß-Hermite-Regel ( $l_{\text{GH}} = 4$ ). Angelehnt an [160].

Dim. $d$	PG Gauß-Hermite	SG Gauß-Hermite
1	15	15
2	225	73
3	3375	159
4	50625	289
5	759375	471
6	11390625	713
7	170859375	1023
8	2562890625	1409

diese Weise keine die Rechenzeit bestimmenden Schritte mehr dar.

In Tabelle 3.2 ist die Anzahl der Gitterpunkte für die numerische Integration auf dem verwendeten dünnen Gitter im Vergleich zu einem korrespondierenden Produktgitter für verschiedene Dimensionen  $d$  dargestellt. Die Werte beziehen sich auf Gauß-Hermite-Punkte mit  $l_{\text{GH}} = 4$ , welche, wie bereits diskutiert, die erforderliche Genauigkeit für den Wert des Integrals liefern. Offensichtlich ist die Ersparnis bezüglich der zu verwendenden Punkte erheblich. Der Effekt ist umso beträchtlicher, je größer die betrachtete Dimension ist. Da ein einzelnes Integral im Ausdruck (3.3) mehrdimensional und/oder ein Produkt aus mehreren mehrdimensionalen Integralen sein kann, führt die Verwendung dünner Gitter in solchen Fällen zu einem immensen Vorteil hinsichtlich der Rechenzeit. Für das Beispiel Ethen (vergleiche Tabelle 3.1) muss bei einer Lokalisierung der Koordinaten der CH-Streckschwingungen innerhalb jedes Ausdrucks (3.3) ein echtes vierdimensionales Integral ausgewertet werden. Die Auswertung muss dabei für jedes Hartree-Produkt innerhalb der Entwicklung der VCI-Wellenfunktion durchgeführt werden. Im konkreten Fall von Ethen beträgt die Anzahl der erforderlichen Gitterpunkte für ein einzelnes vierdimensionales Integral im dünnen Gitter gerade einmal 0,6% der Gitterpunkte eines Produktgitters. Da Integrale von Hartree-Produkten mit harmonischen Referenzfunktionen innerhalb einer VCI-Rechnung sehr oft ausgewertet werden müssen, führt die Verwendung des neuen Algorithmus zur Aufhebung des rechentechnischen Engpasses.

In diesem Zusammenhang ist darüber hinaus ein weiterer Aspekt von Bedeutung: Die Konstruktion von Startvektoren, welche alle relevanten physikalischen Informationen tragen, führen dazu, dass im Falle der Verwendung lokalisierter Normalkoordinaten eine konventionelle Diagonalisierung der VCI-Matrix hinfällig ist. Diese ist dann von Nöten, wenn alle Eigenvektoren zum Zwecke einer Zustandsanalyse gemäß Gleichung (3.1) bzw. (3.25) vorliegen müssen, um den korrekten Zustand auszuwählen. Im Falle

einer Diagonalisierung mithilfe des RACE-Algorithmus, welcher nur bestimmte Eigenvektoren liefert, müssen nur diese analysiert werden. Dies reduziert den erforderlichen Rechenaufwand erheblich, da sowohl die Eigenwertbestimmung als auch die Analyse selbst deutlich schneller durchgeführt werden können, wobei letztere seltener als zuvor nötig ist. Die Startvektoren selbst können wiederum mithilfe der Dünngitterintegration sehr effizient berechnet werden. Die Kombination aller Aspekte führt zu einem Algorithmus, dessen Anwendungsbereich wesentlich erweitert werden konnte. VCI-Rechnungen in lokalisierten/rotierten Normalkoordinaten können nun ebenso effizient und akkurat durchgeführt werden, wie unter Verwendung von Normalkoordinaten.

### Chlormethan

Wesentliche Aspekte hinsichtlich Zustandsidentifikation und Zustandszuordnung innerhalb konfigurationsselektiver VCI-Algorithmen unter Verwendung reeller Basisfunktionen sollen am Beispiel des nicht-Abelschen Moleküls Chlormethan ( $C_{3v}$ ) veranschaulicht werden. Wie bereits erwähnt wurden dazu Rechnungen in kanonischen und lokalisierten Normalkoordinaten durchgeführt, anhand welcher das Problem der Identifizierung von Zustandsidentitäten genauer erklärt werden soll. Es wird gezeigt, dass die Berechnung von Überlappungsintegralen (3.25) bzw. die Verwendung von Startvektoren (3.26) zielführend ist um sicherzustellen, dass a) der korrekte Zustand ausgewählt wird, b) im Rahmen der Konfigurationsselektion die richtige Referenzfunktion gewählt wird und c) der Zustand die richtigen Eigenschaften hinsichtlich physikalischen Symmetrien aufweist. Diese Aspekte gewährleisten, dass der resultierende Energieeigenwert sowohl der gesuchte ist, als auch die nötige Genauigkeit aufweist. Um alle in Kapitel 3 genannten Aspekte zu kombinieren, wurden Obertöne von Chlormethan unter Verwendung lokalisierter Koordinaten berechnet. Dies stellt in diesem Zusammenhang die anspruchsvollste Situation dar. Die Ermittlung des korrekten Ergebnisses erfordert hierbei die Verknüpfung aller in Kapitel 3 dieser Arbeit vorgestellten Techniken.

Die Ergebnisse der VCI-Rechnungen für Chlormethan sind in den Tabellen 3.3 (Fundamentalbanden, NC), 3.4 (Fundamentalbanden, LNC), 3.8 (Obertöne, NC) und 3.9 (Obertöne, LNC) zusammengefasst. Dabei ist jeweils in der fünften Spalte das Überlappungsintegral gemäß Gleichung (3.25) mit dem entsprechenden harmonischen Referenzzustand angegeben. Die sechste Spalte in allen Tabellen beinhaltet Informationen über die Zustandszusammensetzung hinsichtlich der beitragenden Konfigurationen, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Wichtigsten aufgelistet sind. Die Normalkoordinaten von Chlormethan sind dabei folgendermaßen sortiert:  $\nu_1$  ist die symmetrische CH-Streckschwingung,  $\nu_2$  die symmetrische CH-Deformationsschwingung,  $\nu_3$  die

CCI-Streckschwingung,  $\nu_4$  die antisymmetrische CH-Streckschwingung,  $\nu_5$  die entartete CH-Deformationsschwingung und  $\nu_6$  die entartete Schaukelschwingung.

**Notation** Um die Basisfunktionen hier und im Folgenden, zu kennzeichnen, werden die entsprechenden Quantenzahlen in Form eines Vektors angegeben. Würden komplexe harmonische Basisfunktionen zur Erzeugung von Hartree-Produkten verwendet werden, so wäre die vollständige Charakterisierung einer Konfiguration durch den Vektor  $|n_1, n_2, n_3, n_4^{l_4}, n_5^{l_5}, n_6^{l_6}\rangle$  gegeben, wobei  $n_i$  die Quantenzahl der Mode  $i$  hinsichtlich der Energie und  $l_i$  jene hinsichtlich des Schwingungsdrehimpulses (3.21) bezeichnet. Bei Verwendung einer reellen Basis werden die entarteten komplexen Funktionen (3.22) durch eindimensionale (nicht-entartete) harmonische Oszillatorfunktionen (2.75) ersetzt. Der Vektor aller Quantenzahlen, welcher die korrespondierende Konfiguration beschreibt, besteht daher aus neun Quantenzahlen  $n_i$ , d.h.  $|n_1, n_2, n_3, n_{4a}, n_{4b}, n_{5a}, n_{5b}, n_{6a}, n_{6b}\rangle$ , wobei die Komponenten  $a$  und  $b$  jeweils ein entartetes Modenpaar kennzeichnen. Die Reihenfolge der Moden ist dieselbe wie für die entsprechende komplexe Basis.

Zur Unterscheidung verschiedener Situationen werden Hartree-Produkte bestehend aus eindimensionalen harmonischen Oszillatorfunktionen mit  $|n_1, n_2, n_3, n_{4a}, n_{4b}, n_{5a}, n_{5b}, n_{6a}, n_{6b}\rangle_{\text{HO}}$  gekennzeichnet. Diese Produkte bzw. Linearkombinationen derselben werden zur Bestimmung des Überlappungsintegrals (3.25) mit dem VCI-Zustand  $\sum_I C_I |\Phi_I\rangle$  verwendet. In allen hier dargestellten VCI-Rechnungen wurden zur Entwicklung der VCI-Wellenfunktion grundzustandsbasierte VSCF-Modals als Grundlage für die Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle$  verwendet. Analog zur Notation für die Hartree-Produkte bestehend aus harmonischen Oszillatorfunktionen wird der Vektor  $|n_1, n_2, n_3, n_{4a}, n_{4b}, n_{5a}, n_{5b}, n_{6a}, n_{6b}\rangle_{\text{NC}}$  zur Kennzeichnung eines Produktes bestehend aus in Normalkoordinaten dargestellten VSCF-Modals mit zugehörigen Anregungen verwendet, im Falle lokalisierter Koordinaten entsprechend  $|n_1, n_2, n_3, n_{4a}, n_{4b}, n_{5a}, n_{5b}, n_{6a}, n_{6b}\rangle_{\text{LNC}}$ . Um die Notation übersichtlich zu halten, werden Einträge mit  $n_i = 0$  unterdrückt und stattdessen die Nummer der Mode mit der zugehörigen Quantenzahl als Exponent (beispielsweise wird für  $|2, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0\rangle$  kürzer  $|1^2 4b^1\rangle$  geschrieben) angegeben. Diese Notation wird in allen Tabellen und im Folgenden verwendet.

**Fundamentalbanden unter Verwendung von NCs** Zur Behandlung der Fundamentalbanden in NCs wird der Unterraum der komplexen Basisfunktionen (3.22) in den beiden entarteten Koordinaten  $q_a$  und  $q_b$  mit  $l \pm 1$  betrachtet. Basierend auf den Koordinaten  $q_a$  und  $q_b$  können die reellen Basisfunktionen  $|\phi_{i,n_i}^{\text{HO}}(q_i)\phi_{j,n_j}^{\text{HO}}(q_j)\rangle$ ,  $i, j \in \{a, b\}$  gebildet werden. Dabei erfüllen die einzelnen Konfigurationen  $|\phi_{a,1}^{\text{HO}}(q_a)\phi_{b,0}^{\text{HO}}(q_b)\rangle$  und  $|\phi_{a,0}^{\text{HO}}(q_a)\phi_{b,1}^{\text{HO}}(q_b)\rangle$  bereits die in Kapitel 3.4 geforderten Eigenschaften, da sie Linearkombinationen der

Tabelle 3.3.: Fundamentalbanden von CH<sub>3</sub>Cl. Die VCI-Energien wurden in Rechnungen basierend auf Normalkoordinaten ermittelt. Zwecks besserer Lesbarkeit wurde der Index „NC“ zur Kennzeichnung der Konfigurationen unterdrückt. Die Auflistung beschränkt sich auf die wichtigsten Konfigurationen. Der Wert des Überlappungsintegrals bezieht sich auf den Ausdruck (3.1), wobei die im Text beschriebenen harmonischen Referenzfunktionen verwendet wurden. Alle Energien sind in cm<sup>-1</sup> angegeben. Angelehnt an [160].

Zustand $\nu_i^{ l_i }$	$\Gamma$	Exp.	VCI	$S_{\text{HO}}$	$ \Psi^{\text{VCI}}\rangle = \sum_I C_I  \Phi_I\rangle_{\text{NC}}$
$\nu_1$	A <sub>1</sub>	2967,7691 <sup>a</sup>	2964,3	0,81	0,85  1 <sup>1</sup> ⟩ + 0,33  5b <sup>2</sup> ⟩
$\nu_2$	A <sub>1</sub>	1354,8811 <sup>b</sup>	1354,4	0,98	0,99  2 <sup>1</sup> ⟩
$\nu_3$	A <sub>1</sub>	732,8422 <sup>b</sup>	733,3	0,97	1,00  3 <sup>1</sup> ⟩
$\nu_4^1$	E	3039,2635 <sup>a</sup>	3032,6	0,82	0,84  4a <sup>1</sup> ⟩ + 0,37  6a <sup>3</sup> ⟩
	E		3032,4	0,83	0,86  4b <sup>1</sup> ⟩ + 0,34  6b <sup>3</sup> ⟩
$\nu_5^1$	E	1452,1784 <sup>b</sup>	1450,4	0,98	0,99  5a <sup>1</sup> ⟩
	E		1450,4	0,98	0,99  5b <sup>1</sup> ⟩
$\nu_6^1$	E	1018,0709 <sup>b</sup>	1017,0	0,98	0,99  6a <sup>1</sup> ⟩
	E		1017,1	0,98	0,99  6b <sup>1</sup> ⟩

<sup>a</sup> Siehe [179].    <sup>b</sup> Siehe [180].

komplexen Funktionen mit  $|l| = 1$  sind. Sie stellen daher geeignete harmonische Referenzfunktionen dar. Die entsprechenden Konfigurationen, dargestellt in der VSCF-Basis, wurden daher als Startvektoren für die Eigenwertbestimmung herangezogen. Die resultierende VCI-Wellenfunktion ist ein Zustand, welcher einen Betrag von  $l$  gleich eins bezüglich des Paares  $(q_a, q_b)$  aufweist.

In allen hier dargestellten Rechnungen wurden grundzustandsbasierte VSCF-Modals verwendet. Wie in Tabelle 3.3 dargestellt, wurden die Fundamentalbanden, welche mit einem Paar entarteter Normalkoordinaten assoziiert werden, unabhängig voneinander unter Verwendung beider möglicher Startvektoren berechnet. Eine getrennte Berechnung ermöglicht gleichzeitig eine Validierung der Energieeigenwerte. Obwohl unterschiedliche Startvektoren verwendet wurden, sind die resultierenden Übergänge innerhalb des Zehntels einer Wellenzahl entartet. Dies zeigt, dass einerseits die PES die nötige Genauigkeit aufweist und andererseits die Korrelationsräume für beide Zustände ausgewogen gewählt worden sind. Der Vergleich mit experimentellen Daten (siehe Tabelle 3.3) bestätigt außerdem, dass die Verwendung der oben genannten Startvektoren zur Eigenwertbestimmung

auf den korrekten Zustand führt. Die berechneten und die experimentellen Werte weichen, bis auf den Übergang  $\nu_4^1$ , nicht mehr als 3,0 Wellenzahlen voneinander ab. Die etwas größere Abweichung im Falle von  $\nu_4^1$  ist dabei nicht auf eine falsche Zustandsidentifikation zurückzuführen, sondern befindet sich innerhalb des Fehlerbalkens der Coupled-Cluster Rechnungen und resultiert daher vermutlich aus Defiziten der Elektronenstrukturrechnungen [181]. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigen die Zustände  $\nu_4^1$  und  $\nu_1$  Resonanzen mit Obertönen, was weiter unten ausführlich diskutiert wird.

**Fundamentalbanden unter Verwendung von LNCs** Die Situation hinsichtlich der VCI-Koeffizienten ändert sich drastisch, sofern lokalisierte Normalkoordinaten verwendet werden. Diese werden durch Drehung der mit den CH-Streckschwingungen assoziierten kanonischen Normalkoordinaten gewonnen. Die unitäre Transformationsmatrix, welche die NCs in LNCs überführt, ist für Chlormethan gegeben durch

$$\mathbf{U}_{\text{CH-Streck}} = \begin{pmatrix} 0,57671 & -0,57777 & 0,57757 \\ 0,81692 & 0,41304 & -0,40253 \\ -0,00599 & 0,70398 & 0,71020 \end{pmatrix}, \quad (3.37)$$

wobei die erste Spalte zu der CH-Streckschwingung der Symmetrie  $A_1$  gehört.

Geeignete Startvektoren für den RACE-Algorithmus wurden, gemäß Gleichung (3.26) unter Verwendung der Matrix (3.37), mithilfe der oben genannten harmonischen Referenzfunktionen ermittelt. Dies kann zu Mischungen verschiedener (reeller) Konfigurationen im Startvektor führen, da dieser die Darstellung des harmonischen Referenzzustands in den lokalisierten Normalkoordinaten repräsentiert. Folglich sind bestimmte Zustände, welche unter Verwendung von lokalisierten Normalkoordinaten berechnet wurden, im Gegensatz zu NCs, nicht durch eine einzelne Konfiguration dominiert. Dies gilt sowohl für Fundamentalbanden als auch für Obertöne, welche in Normalkoordinaten von einer Konfiguration dominiert sind (d.h. Obertöne, welche zu nicht-entarteten Moden gehören).

Wie in Tabelle 3.4 dargestellt, tragen neben der Referenzkonfiguration auch eine Reihe anderer Konfigurationen bei, wobei ihre Koeffizienten von vergleichbarer Größe sein können. Im konkreten Beispiel Chlormethan betrifft dies Zustände, für welche mindestens eine der Quantenzahlen  $n_i \neq 0$  mit  $i \in \{1, 4a, 4b\}$  der im Zuge der Lokalisierung gedrehten Koordinaten ungleich null ist. Daher stellen die Zustände  $\nu_1$  und beide  $\nu_4^1$  illustrative Beispiele für mögliche Situationen dar (siehe Tabelle 3.4):  $\nu_1$  besteht im Wesentlichen aus drei Konfigurationen, deren Koeffizienten größenmäßig identisch sind (abgesehen von den Konfigurationen, welche dem ersten Oberton zugeordnet werden



Tabelle 3.4.: Fundamentalbanden von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Die VCI-Energien wurden in Rechnungen basierend auf lokalisierten Normalkoordinaten ermittelt. Zwecks besserer Lesbarkeit wurde der Index „LNC“ zur Kennzeichnung der Konfigurationen unterdrückt. Die Auflistung beschränkt sich auf die wichtigsten Konfigurationen. Der Wert des Überlappungsintegrals bezieht sich auf den Ausdruck (3.1). Alle Energien sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Angelehnt an [160].

$\nu_i^{ l_i }$	$\Gamma$	Exp.	VCI	$S_{\text{HO}}$	$ \Psi^{\text{VCI}}\rangle = \sum_I C_I  \Phi_I\rangle_{\text{LNC}}$
$\nu_1$	$A_1$	2967,7691 <sup>a</sup>	2963,9	0,80	$0,49  1^1\rangle + 0,50 \cdot ( 4a^1\rangle +  4b^1\rangle) + 0,32 \cdot ( 5a^2\rangle +  5b^2\rangle)$
$\nu_2$	$A_1$	1354,8811 <sup>b</sup>	1355,1	0,98	$0,99  2^1\rangle$
$\nu_3$	$A_1$	732,8422 <sup>b</sup>	733,4	0,96	$1,00  3^1\rangle$
$\nu_4^1$	E	3039,2635 <sup>a</sup>	3034,1	0,85	$0,33  4a^1\rangle - 0,73  1^1\rangle + 0,39  4b^1\rangle$
	E		3034,1	0,84	$-0,59  4b^1\rangle + 0,67  4a^1\rangle$
$\nu_5^1$	E	1452,1784 <sup>b</sup>	1450,8	0,98	$1,00  5a^1\rangle$
	E		1450,9	0,98	$1,00  5b^1\rangle$
$\nu_6^1$	E	1018,0709 <sup>b</sup>	1017,6	0,98	$0,99  6a^1\rangle$
	E		1017,7	0,98	$0,99  6b^1\rangle$

<sup>a</sup> Siehe [179].    <sup>b</sup> Siehe [180].

können), während der zweite Zustand mit der Identität  $\nu_4^1$  von zwei Konfigurationen dominiert ist<sup>13</sup>. Der größte Koeffizient des ersten Zustands von  $\nu_4^1$  in Tabelle 3.4 gehört hingegen zu  $|1^1\rangle_{\text{LNC}}$ . Folglich kann keiner der genannten Zustände anhand des größten Eintrags des VCI-Vektors zugeordnet werden, da die entsprechende Basisfunktion aufgrund der Lokalisierung der Koordinaten ihre ursprüngliche Bedeutung, die Abbildung der Eigenschaften der harmonischen Referenzfunktion, verliert. Ein Extrembeispiel stellt in diesem Zusammenhang der erste Zustand  $2\nu_4^2$  in Tabelle 3.9 dar, welcher von der Konfiguration  $|4a^1 4b^1\rangle$  dominiert sein sollte. Dieser Aspekt wird weiter unten ausführlich diskutiert.

Die oben gezeigten Beispiele demonstrieren, dass sich die ausschließliche Betrachtung des führenden Koeffizienten nicht zur Identifikation der Zustandsidentität eignet<sup>14</sup>. Im

<sup>13</sup>An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die Koeffizienten  $C_I$  der Zustände  $\nu_1$  und  $\nu_4^1$  und die Einträge der Rotationsmatrix (3.37) ähnliche Werte aufweisen. Dies folgt daraus, dass sich die Basisfunktionen  $|1^1\rangle_{\text{LNC}}$ ,  $|4a^1\rangle_{\text{LNC}}$  und  $|4b^1\rangle_{\text{LNC}}$  aus  $|1^1\rangle_{\text{HO}}$ ,  $|4a^1\rangle_{\text{HO}}$  und  $|4b^1\rangle_{\text{HO}}$  ableiten, welche Polynome vom Grad eins beinhalten, während der exponentielle Anteil invariant unter der Rotation  $\mathbf{U}_{\text{CH-Streck}}$  ist.

<sup>14</sup>Es soll angemerkt werden, dass dieses Verhalten nicht spezifisch für das System Chlormethan ist, sondern auch in anderen Systemen, zum Beispiel auch in Abelschen, auftritt. Effekte dieser Art sind

Tabelle 3.5.: Schwingungszustände von CH<sub>3</sub>Cl, bestimmt in lokalisierten Normalkoordinaten und detaillierte Zusammensetzung der VCI-Wellenfunktion. Die Werte der Spalte ganz rechts beinhalten das Überlappungsintegral des gegebenen VCI-Zustands mit dem reellen harmonischen Zustand, welcher die selben Quantenzahlen wie die Konfigurationen der fünften Spalte aufweist. Zwecks besserer Lesbarkeit wird der Index „LNC“ zur Kennzeichnung der Konfigurationen unterdrückt. Die Energien sind in cm<sup>-1</sup> angegeben. Angelehnt an [160].

Zustand $\nu_i^{ l_i }$	$\Gamma$	Energie	$C_I$	$ \Phi_I\rangle_{\text{LNC}}$	$S_{\text{HO}}$
$\nu_1$	A <sub>1</sub>	2963,9	0,49	$ 1^1\rangle$	0,80
			0,50	$ 4a^1\rangle$	0,00
			0,50	$ 4b^1\rangle$	0,00
			0,32	$ 5a^2\rangle$	0,32
			0,32	$ 5b^2\rangle$	0,32
$\nu_4^1$	E	3034,1	0,33	$ 4a^1\rangle$	0,85
			-0,73	$ 1^1\rangle$	0,00
	E	3034,1	0,39	$ 4b^1\rangle$	0,05
			-0,59	$ 4b^1\rangle$	0,82
$2\nu_4^2$	E	6053,2	0,67	$ 4a^1\rangle$	0,04
			-0,01	$ 4a^1 4b^1\rangle$	0,61

Gegensatz dazu erlaubt der Wert des Überlappungsintegrals mit einer sinnvollen harmonischen Referenzfunktion eine eindeutige Zustandszuordnung. Da die harmonische Näherung für alle der betrachteten Zustände eine akkurate Approximation liefert, sind diese durch den entsprechenden harmonischen Anteil dominiert, wie die Werte des Überlappungsintegrals in Tabelle 3.4 verdeutlichen. Ohne dessen Kenntnis könnte keiner der Zustände korrekt zugeordnet werden.

Um diesen Aspekt noch weiter zu veranschaulichen, zeigt Tabelle 3.5 die Zusammensetzung der kritischen Zustände  $\nu_1$ ,  $\nu_4^1$  und  $\nu_4^2$  hinsichtlich der betragenden Konfigurationen. Die Koeffizienten  $C_I$  gehören zu einer bestimmten reellen Basisfunktion  $|\Phi_I\rangle$ . Die letzte Spalte in Tabelle 3.5 beinhaltet das Überlappungsintegral des VCI-Eigenvektors mit dem entsprechenden harmonischen Referenzzustand. Obgleich alle Zustände geringe Koeffizienten hinsichtlich der Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle_{\text{LNC}}$  aufweisen, können sie anhand des Überlappungsintegrals eindeutig identifiziert werden. Die Integrale mit anderen harmonischen Referenzzuständen sind dabei klein und der größte Wert  $S_{\text{HO}}$  liefert die Zustandsidentität. Es soll angemerkt werden, dass der Zustand  $\nu_1$  einen relativ großen

---

in nicht-Abelschen System jedoch oftmals ausgeprägter.

Tabelle 3.6.: CH<sub>3</sub>Cl: Überlappungsintegrale harmonischer Zustände mit einfach angeregten Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle_{\text{LNC}}$ . Angelehnt an [160].

HO Zustand	Konfiguration $ \Phi_I\rangle_{\text{LNC}}$		
	$ 1^1\rangle_{\text{LNC}}$	$ 4a^1\rangle_{\text{LNC}}$	$ 4b^1\rangle_{\text{LNC}}$
$ 1^1\rangle_{\text{HO}}$	0,54	0,54	0,54
$ 4a^1\rangle_{\text{HO}}$	0,78	0,39	0,38
$ 4b^1\rangle_{\text{HO}}$	0,00	0,67	0,68

Tabelle 3.7.: CH<sub>3</sub>Cl: Überlappungsintegrale harmonischer Zustände mit zweifach angeregten Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle_{\text{LNC}}$ . Angelehnt an [160].

HO Zustand	Konfiguration $ \Phi_I\rangle_{\text{LNC}}$		
	$ 1^14b^1\rangle_{\text{LNC}}$	$ 1^14a^1\rangle_{\text{LNC}}$	$ 4a^14b^1\rangle_{\text{LNC}}$
$ 1^14b^1\rangle_{\text{HO}}$	0,35	0,36	0,00
$ 1^14a^1\rangle_{\text{HO}}$	0,20	0,28	0,41
$ 4a^14b^1\rangle_{\text{HO}}$	0,52	0,52	0,00

Wert für  $S_{\text{HO}}$  mit Konfigurationen, welche Obertönen zugeordnet werden können, aufweist. Der Grund dafür ist eine Fermi-Resonanz von  $\nu_1$  mit dem Oberton  $2\nu_5^0$ .

Da der extrem kleine „führende“ Koeffizient des Zustands  $2\nu_4^2$  (vergleiche Tabelle 3.5) auf den ersten Blick überraschend erscheint, werden die Basisfunktionen in LNCs genauer betrachtet. Die Tabellen 3.6 und 3.7 beinhalten die Überlappungsintegrale der Basisfunktionen  $|\Phi_I\rangle_{\text{LNC}}$  mit reellen harmonischen Zuständen mit gleichen Anregungsmustern. Die Werte in Tabelle 3.6 zeigen, dass der harmonische Zustand  $|4b^1\rangle_{\text{HO}}$  auf die beiden LNC Konfigurationen  $|4a^1\rangle_{\text{LNC}}$  und  $|4b^1\rangle_{\text{LNC}}$  verteilt ist. Dies ist zu erwarten, da die Koordinaten  $q_{4a}$  und  $q_{4b}$  entartet sind und gemäß der Matrix (3.37) in einem 50:50 Verhältnis gemischt werden. Als Konsequenz besteht der zweite Zustand  $\nu_4^1$  (vergleiche Tabelle 3.4) nahezu zu gleichen Teilen aus  $|4a^1\rangle$  und  $|4b^1\rangle$ . Die beiden anderen Fälle sind hingegen komplizierter. Tabelle 3.6 zeigt, dass die dem Zustand  $\nu_1$  entsprechende harmonische Wellenfunktion, d.h.  $|1^1\rangle_{\text{HO}}$ , zu gleichen Teilen in den Basisfunktionen  $|1^1\rangle_{\text{LNC}}$ ,  $|4a^1\rangle_{\text{LNC}}$  und  $|4b^1\rangle_{\text{LNC}}$  enthalten ist. Aus diesem Grund ist auch die VCI-Wellenfunktion des Zustands  $\nu_1$  in lokalisierten Normalkoordinaten von diesen drei Konfigurationen dominiert (vergleiche Tabelle 3.4). Für den ersten Zustand  $\nu_4^2$  gestaltet sich die Situation ähnlich, jedoch sogar noch diskursiver: Die größten Anteile des harmonischen Zustands mit  $n_{4a} = 1$  und  $n_{4b} = 1$  sind in den Konfigurationen  $|1^14b^1\rangle_{\text{LNC}}$  und  $|1^14a^1\rangle_{\text{LNC}}$  enthalten, während  $|4a^14b^1\rangle_{\text{LNC}}$  für diesen Zustand keinerlei Bedeutung besitzt. Dieser Sachverhalt

resultiert in einem sehr kleinen Koeffizienten für  $|4a^14b^1\rangle_{\text{LNC}}$ , da relevante Beiträge ausschließlich durch andere Basisfunktionen abdeckt sind. Infolgedessen ist zu Zwecken der Zustandsanalyse das Überlappungsintegral (3.1) in diesem Zusammenhang unabdingbar, da die Betrachtung des führenden VCI-Koeffizienten keine eindeutige Zustandszuordnung erlaubt.

Um zu gewährleisten, dass der ermittelte Korrelationsraum zur Darstellung des gesuchten Zustands geeignet ist, ist es zwingend erforderlich, dass die Zustandsidentität in jedem Iterationsschritt der Konfigurationsselektion korrekt ermittelt wird. Nur so beinhaltet der Konfigurationsraum nach der Selektion alle zur Beschreibung des Zielzustands relevanten Konfigurationen. Andernfalls wäre nicht nur die identifizierte Zustandsidentität fehlerhaft, sondern auch der berechnete Energieeigenwert. Würde beispielsweise lediglich eine einzelne Konfiguration, dargestellt in LNCs, als Startvektor zur Bestimmung einer der kritischen Zustände verwendet werden, so bestünde die Gefahr, den gesuchten Zustand innerhalb der Iteration des Algorithmus zu verlieren, da der Startvektor keine akkurate Näherung darstellt. Das Kriterium der Konfigurationsselektion würde folglich auf den falschen Zustand angewandt werden.

**Obertöne unter Verwendung von NCs** Da Chlormethan zu der nicht-Abelschen Punktgruppe  $C_{3v}$  gehört, wurde die Berechnung und Zustandszuordnung von Obertönen unter Verwendung reeller Konfigurationen mithilfe der in Unterkapitel 3.4 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Ergebnisse der VCI-Rechnungen (NC) für die ersten Obertöne von Chlormethan sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

**Obertöne nicht-entarteter Normalmoden** Zur Berechnung aller Zustände mit  $A_1$ -Symmetrie wurde die entsprechende reelle VSCF-Basisfunktion als Startvektor zur Eigenwertbestimmung verwendet, da sie für diese Zustände eine adäquate Näherung liefert. Wie in Tabelle 3.8 dargestellt, besitzen die Zustände  $2\nu_2$  und  $2\nu_3$  große Werte für das Überlappungsintegral mit dem korrespondierenden harmonischen Zustand. Die zugehörigen VCI-Energien weisen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Referenzwerten auf.

Das Überlappungsintegral des Zustands  $2\nu_1$ , welcher einen Oberton der symmetrischen CH-Streckschwingung darstellt, ist mit einem Wert von ungefähr 0,5 hingegen relativ klein. Dies liegt in einer vorhandenen Darling-Dennison Resonanz mit dem Zustand  $2\nu_4^0$  begründet. Infolgedessen weist der Zustand ein relatives kleines Überlappungsintegral mit seinem harmonischen Pendant auf. Dies spricht für eine vergleichsweise starke Wechselwirkung zwischen den beiden Zuständen, weshalb sie nicht als getrennte Zustände sondern vielmehr als wechselwirkendes Paar zu betrachten sind. Daher verliert die

Tabelle 3.8.: Erste Obertöne von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Die VCI-Energien wurden unter Verwendung kanonischer Normalkoordinaten ermittelt. Zwecks besserer Lesbarkeit wird der Index „NC“ zur Kennzeichnung der Konfigurationen unterdrückt. Die Auflistung beschränkt sich auf die wichtigsten Konfigurationen. Der Wert des Überlappungsintegrals bezieht sich auf den Ausdruck (3.25), wobei die im Text beschriebenen Referenzfunktionen verwendet wurden. Alle Energien sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Angelehnt an [160].

$\nu_i^{ \ell_i }$	$\Gamma$	Exp.	VCI	$S_{\text{HO}}$	$ \Psi^{\text{VCI}}\rangle = \sum_I C_I  \Phi_I\rangle_{\text{NC}}$
$2\nu_4^0$	$A_1$	6015,3 <sup>a</sup>	6005,7	0,73	0,55 $ 4a^2\rangle + 0,51  4b^2\rangle - 0,38  1^2\rangle$
$2\nu_1$	$A_1$	5878, <sup>b</sup>	5815,5	0,53	-0,60 $ 1^2\rangle + 0,32  5b^4\rangle$
$2\nu_5^0$	$A_1$	2879,25 <sup>a</sup>	2875,2	0,87	0,62 $ 5a^2\rangle + 0,62  5b^2\rangle - 0,43  1^1\rangle$
$2\nu_2$	$A_1$	2693,00 <sup>a</sup>	2693,1	0,95	0,96 $ 2^2\rangle$
$2\nu_6^0$	$A_1$	2029,3753 <sup>c</sup>	2026,8	0,96	0,69 $ 6a^2\rangle + 0,68  6b^2\rangle$
$2\nu_3$	$A_1$	1456,7626 <sup>c</sup>	1457,8	0,90	0,99 $ 3^2\rangle$
$2\nu_4^2$	E	6042, <sup>d</sup>	6060,0	0,56	0,59 $ 4a^14b^1\rangle + 0,36  3^15a^15b^26b^1\rangle$
	E	6042, <sup>d</sup>	6054,5	0,65	0,46 $ 4a^2\rangle - 0,46  4b^2\rangle$ - 0,36 $ 4b^16b^3\rangle + 0,33  4a^16a^3\rangle$
$2\nu_5^2$	E	2895,566 <sup>e</sup>	2894,3	0,96	0,97 $ 5a^15b^1\rangle$
	E	2895,566 <sup>e</sup>	2894,1	0,96	-0,69 $ 5a^2\rangle + 0,68  5b^2\rangle$
$2\nu_6^2$	E	2038,3262 <sup>c</sup>	2035,8	0,97	0,98 $ 6a^16b^1\rangle$
	E	2038,3262 <sup>c</sup>	2036,4	0,97	-0,69 $ 6a^2\rangle + 0,70  6b^2\rangle$

<sup>a</sup> Siehe [182]. <sup>b</sup> Siehe [183]. <sup>c</sup> Siehe [180]. <sup>d</sup> Siehe [184]. <sup>e</sup> Siehe [179].

Zustandsidentität aus physikalischen Gründen zu einem gewissen Grad an Bedeutung, da das harmonische Bild keine geeignete Näherung darstellt. Die große Diskrepanz zwischen berechneter und experimentell bestimmter Zustandsenergie von rund  $60 \text{ cm}^{-1}$  für den Zustand  $2\nu_1$  liegt möglicherweise in einer unterschiedlichen Interpretation der Zustandsidentität begründet. Da die Zustandsidentität in diesem Fall nicht eindeutig ist, können sich Rechnung und Experiment unterscheiden. Dies ist jedoch als Artefakt resultierend aus der physikalischen Natur des Übergangs zu verstehen und ist kein Hinweis auf eine unzureichende Qualität der experimentellen oder numerischen Betrachtung. Innerhalb der VCI-Rechnung selbst führt die Resonanz zu keinen weiteren Problemen, da der Wert des Überlappungsintegrals eine hinreichende Größe zur Identifizierung des Zustand innerhalb der Iterationen aufweist.

**Obertöne entarteter Normalmoden** Die Startvektoren zur Bestimmung der Obertöne von zweifach entarteten Moden wurden mithilfe der in Unterkapitel 3.4 beschrie-

benen Methode ermittelt. Wie in Abschnitt 3.4.3 dargestellt, existieren im Unterraum mit der Gesamtquantenzahl  $n = n_a + n_b = 2$  zweier entarteter Moden  $q_a$  und  $q_b$  drei mögliche reelle Linearkombinationen der Basisfunktionen, von welchen zwei  $|l| = 2$  und eine  $l = 0$  aufweisen. Eine Diagonalisierung des Schwingungsdrehimpuls-Operators in diesem Unterraum liefert die drei reellen Kombinationen  $(|\varphi_a^2(q_a)\varphi_b^0(q_b)\rangle + |\varphi_a^0(q_a)\varphi_b^2(q_b)\rangle)/\sqrt{2}$ , mit  $l = 0$ , und  $|\varphi_a^1(q_a)\varphi_b^1(q_b)\rangle$  sowie  $(|\varphi_a^2(q_a)\varphi_b^0(q_b)\rangle - |\varphi_a^0(q_a)\varphi_b^2(q_b)\rangle)/\sqrt{2}$  mit  $|l| = 2$ .

Wie in Tabelle 3.8 dargestellt sind alle Zustände mit  $l = 0$  durch die Summe der Konfigurationen der ersten Obertöne dominiert. Dies gilt für das entsprechende Überlappungsintegral, aber ebenso entspricht das Verhältnis der beitragenden Konfigurationen dem des Startvektors. Wie bereits erwähnt, weist der Zustand  $2\nu_5^0$  eine Fermi-Resonanz mit dem Zustand  $\nu_1$  auf, welcher ebenfalls  $A_1$ -Symmetrie besitzt. Daher ist  $S_{\text{HO}}$  des Zustands mit dem Startvektor, welcher dem korrespondierenden harmonischen Zustand mit  $n = 2$  und  $l = 0$  entspricht, relativ klein. Der Zustand  $2\nu_6^0$  hingegen zeigt keine Wechselwirkung mit anderen Zuständen, weshalb die harmonische Wellenfunktion eine gute Näherung darstellt. Dies resultiert in einem großen Überlappungsintegral und Koeffizienten<sup>15</sup> von näherungsweise  $1/\sqrt{2}$ . Im Gegensatz dazu ist der Zustand  $2\nu_4^0$ , welcher einen Oberton der entarteten CH-Streckschwingung darstellt, einer starken Wechselwirkung mit  $2\nu_1$ , ebenfalls einem Oberton der CH-Streckschwingung, unterworfen.

Die Zustände mit  $|l| = 2$  zeigen verschiedenartiges Verhalten: Der erste Zustand mit der Zustandsidentität  $2\nu_5^2$  in Tabelle 3.8 besitzt einen großen Koeffizienten hinsichtlich der Basisfunktion, welche Einfachanregungen beider entarteter Moden beinhaltet. Die Konfigurationen, welche den Obertönen zugeordnet werden können, tragen jeweils in einem Verhältnis von 50:50 bei. Die Überlappungsintegrale beider Zustände sind relativ groß und erlauben daher eine eindeutige Zustandszuordnung. Es soll darauf hingewiesen werden, dass beide Zustände  $2\nu_5^2$  näherungsweise entartete Energien besitzen, obwohl sie separat berechnet worden sind und daher nicht unerheblich verschiedene Korrelationsräume für die Rechnung verwendet wurden. Nichtsdestotrotz unterscheiden sie sich um weniger als eine halbe Wellenzahl. Darüber hinaus stimmen die berechneten Werte gut mit den experimentellen Daten überein. Analoge Überlegungen gelten für die Zustände  $2\nu_6^2$ .

Gegenteiliges Verhalten zeigen die Zustände  $2\nu_4^2$ , welche entartete Obertöne der entarteten CH-Streckschwingungen darstellen. Sowohl die führenden Koeffizienten als auch die Überlappungsintegrale weisen relativ geringe Werte auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass auch in diesem Fall die Zustandsidentität nicht völlig eindeutig ist. Dies ist nicht verwunderlich, da sich energetisch relativ hoch liegende Zustände in Bereichen

---

<sup>15</sup>Würden komplexe Basisfunktionen verwendet werden, so entspräche dies dem Vorliegen eines führenden Koeffizienten von nahezu eins.

hoher Zustandsdichte befinden und die harmonische Näherung aufgrund zahlreicher Kopplungen keine hinreichende Beschreibung der Situation liefert. Jedoch gibt es in diesem Zusammenhang zwei nennenswerte Aspekte: Erstens scheinen die Zustände mit zwei völlig unterschiedlichen Obertönen/Kombinationszuständen in Resonanz zu stehen und zweitens liegt eine Energiedifferenz von ungefähr 5,5 Wellenzahlen zwischen den Zuständen, welche, zumindest im harmonischen Bild, entartet sein sollten, vor. Beide Aspekte bilden nicht die physikalische Realität ab, sondern sind höchstwahrscheinlich eine Folge der Unvollständigkeit der Potentialflächen, welche für energetisch hoch liegende Zustände einen größeren Einfluss aufweist. Diese These wird durch die Ergebnisse der LNC Rechnungen unterstützt (vergleiche Tabelle 3.9), bei welchen dieser Effekt nicht auftritt. Es wurde bereits in der Literatur diskutiert [115, 167], dass die Entwicklung der Potentialenergieflächen unter Verwendung von lokalisierten Koordinaten früher abgebrochen werden kann als bei der Verwendung kanonischer Normalkoordinaten. In dem hier vorliegenden Fall scheinen bestimmte relevante Bereiche der PES in einer Darstellung in LNCs abgedeckt zu sein, welche in der Darstellung in NCs möglicherweise fehlen. Aus diesem Grund werden möglicherweise Artefakte der Unvollständigkeit der PES in NCs für die Zustände  $2\nu_4^2$  beobachtet, welche in den LNC Ergebnissen nicht auftreten.

**Obertöne unter Verwendung von LNCs** Die Drehung der Normalkoordinaten mittels der Matrix (3.37) besitzt einen wesentlichen Einfluss auf alle Zustände, welche einen großen Beitrag derjenigen Konfigurationen aufweisen, welche in den Moden der gedrehten Koordinaten angeregt sind. In dem konkreten Beispiel hier betrifft dies vor allem die Obertöne der CH-Streckschwingungen. Wie Tabelle 3.9 entnommen werden kann, besitzen  $2\nu_1$ ,  $2\nu_4^0$  und beide Zustände  $2\nu_4^2$  extrem geringe führende Koeffizienten. Darüber hinaus entspricht das Verhältnis der Konfigurationen, welche zur Bildung der physikalisch sinnvollen Startvektoren verwendet werden, nicht dem der harmonischen Referenzfunktion. Einige Komponenten treten dabei sogar überhaupt nicht in Erscheinung, was sich anhand des Zustands  $2\nu_4^0$  demonstrieren lässt. Diese Situation macht deutlich, dass die genannten Zustände ohne Betrachtung des Überlappungsintegrals (3.25) nicht hätten identifiziert werden können.

Ein Vergleich der Ergebnisse der NC und der LNC Rechnungen mit den experimentellen Daten zeigt, dass der Algorithmus zum korrekten Zustand konvergiert. Generell decken sich für alle berechneten Zustände, welche nicht die CH-Streckschwingungen beschreiben, die Ergebnisse der Rechnungen in kanonischen und lokalisierten Normalkoordinaten, auch hinsichtlich der Zusammensetzung der Wellenfunktion. Das liegt daran, dass die Basisfunktionen der Konfigurationen, welche die größten Beiträge zur Wellenfunktion liefern, in diesen Fällen unverändert bleiben. Da die zugehörigen Koeffizienten relativ

### 3. Entwickelte Methoden zur Ermittlung von Zustandsidentitäten

Tabelle 3.9.: Erste Obertöne von CH<sub>3</sub>Cl. Die VCI-Energien wurden unter Verwendung lokalisierter Normalkoordinaten ermittelt. Zwecks besserer Lesbarkeit wird der Index „LNC“ zur Kennzeichnung der Konfigurationen unterdrückt. Die Auflistung beschränkt sich auf die wichtigsten Konfigurationen. Der Wert des Überlappungsintegrals bezieht sich auf den Ausdruck (3.25), wobei die im Text genannten Referenzfunktionen verwendet wurden. Alle Energien sind in cm<sup>-1</sup> angegeben. Angelehnt an [160].

$\nu_i^{ l_i }$	$\Gamma$	Exp.	VCI	$S_{\text{HO}}$	$ \Psi^{\text{VCI}}\rangle = \sum_I C_I  \Phi_I\rangle_{\text{LNC}}$
$2\nu_4^0$	A <sub>1</sub>	6015,3 <sup>a</sup>	6008,4	0,69	-0,27 $ 4a^2\rangle + 0,43 \cdot ( 1^14b^1\rangle +  1^14a^1\rangle +  4a^14b^1\rangle)$
$2\nu_1$	A <sub>1</sub>	5878, <sup>b</sup>	5816,5	0,35	-0,22 $ 1^2\rangle - 0,49  2^15b^16b^3\rangle$
$2\nu_5^0$	A <sub>1</sub>	2879,25 <sup>a</sup>	2876,3	0,87	0,62 $ 5a^2\rangle + 0,62  5b^2\rangle$
$2\nu_2$	A <sub>1</sub>	2693,00 <sup>a</sup>	2694,6	0,95	0,96 $ 2^2\rangle$
$2\nu_6^0$	A <sub>1</sub>	2029,3753 <sup>c</sup>	2028,8	0,96	0,70 $ 6a^2\rangle + 0,69  6b^2\rangle$
$2\nu_3$	A <sub>1</sub>	1456,7626 <sup>c</sup>	1458,1	0,90	1,00 $ 3^2\rangle$
$2\nu_4^2$	E	6042, <sup>d</sup>	6053,2	0,61	-0,01 $ 4a^14b^1\rangle + 0,51  1^14b^1\rangle - 0,51  1^14a^1\rangle$
	E	6042, <sup>d</sup>	6053,4	0,62	-0,07 $ 4a^2\rangle + 0,63  4a^14b^1\rangle - 0,32  1^14a^1\rangle$
$2\nu_5^2$	E	2895,566 <sup>e</sup>	2894,9	0,96	0,97 $ 5a^15b^1\rangle$
	E	2895,566 <sup>e</sup>	2894,7	0,96	-0,68 $ 5a^2\rangle + 0,69  5b^2\rangle$
$2\nu_6^2$	E	2038,3262 <sup>c</sup>	2037,6	0,97	0,98 $ 6a^16b^1\rangle$
	E	2038,3262 <sup>c</sup>	2037,6	0,97	-0,68 $ 6a^2\rangle + 0,71  6b^2\rangle$

<sup>a</sup> Siehe [182]. <sup>b</sup> Siehe [183]. <sup>c</sup> Siehe [180]. <sup>d</sup> Siehe [184]. <sup>e</sup> Siehe [179].

groß sind, ist der Effekt der Drehung auf andere, weniger wichtige Konfigurationen, gering. Augenscheinlich führt die Verwendung von lokalisierten Normalkoordinaten im Falle von Chlormethan zu kleineren Symmetriebrüchen für entartete Zustände mit  $|l| = 2$  als sie in den entsprechenden NC-Rechnungen zu beobachten sind (beispielsweise für  $2\nu_6^2$ ). Wie bereits erwähnt folgt die Aufhebung der Entartung höchstwahrscheinlich aus der Unvollständigkeit der Potentialentwicklung.

Die größten Unterschiede zwischen den Rechnungen der beiden Koordinatensätze treten für die Obertöne der CH-Streckschwingungen auf, da die entsprechenden Basisfunktionen ebenso gedreht sind. Auch hier ist der Symmetriebruch für das entartete Obertonpaar  $2\nu_5^2$  der CH-Streckschwingungen wesentlich kleiner als bei Verwendung von kanonischen Normalkoordinaten. Auf der anderen Seite besitzt die Verwendung von lokalisierten Koordinaten unter Umständen einen negativen Einfluss auf die Identifizierung möglicher Resonanzen. So kann beispielsweise die Resonanz zwischen den Zuständen  $2\nu_5$  und  $\nu_1$  nicht ohne weitere Analyse identifiziert werden, was bei den Ergebnissen in NCs unmittelbar möglich ist. Dieses Verhalten resultiert aus der Tatsache, dass, wie oben diskutiert,



große Anteile der harmonischen Referenzfunktion im Sinne des Überlappungsintegrals in andere Basisfunktionen rotiert werden und somit nicht direkt resonierenden Zuständen zugeordnet werden können.

Abschließend soll angemerkt werden, dass alle Symmetrieeigenschaften (irreduzible Darstellungen) der in diesem Abschnitt vorgestellten Rechnungen mithilfe des in Unterkapitel 3.5 ermittelt wurden. Für den Fall von Chlormethan ergeben sich, außer denen in Unterkapitel 3.5 diskutierten, keine zusätzlichen Probleme.

## CNNC

Die Gruppe der linearen Moleküle stellt, vor allem im Zusammenhang mit der Ermittlung der irreduziblen Darstellung eines VCI-Zustands, sofern reelle Basisfunktionen zu dessen Beschreibung verwendet werden, einen Spezialfall dar. Die Zuordnung der Symmetriugehörigkeit der Wellenfunktion ist dabei auch über das in Unterkapitel 3.5 eingeführte Projektionsschema nicht unmittelbar möglich, da lineare Moleküle zu Punktgruppen unendlicher Ordnung, entweder  $C_{\infty v}$  oder  $D_{\infty h}$ , gehören. Beide genannten Punktgruppen sind Träger einer unendlichen Anzahl irreduzibler Darstellungen. Im Zusammenhang mit der Projektion (3.31) ist die unendliche Gruppenordnung allerdings problematisch, weshalb lineare Moleküle eine gesonderte Behandlung erfordern. Innerhalb einer numerischen Bestimmung der irreduziblen Darstellung gemäß des in Unterkapitel 3.5 dargestellten Algorithmus stellt darüber hinaus die unendliche Anzahl vorhandener Symmetrieelemente ein Problem dar. Wird allerdings lediglich eine Teilmenge aller Symmetrieelemente betrachtet, so resultiert dies in Uneindeutigkeiten im Rahmen einer Unterscheidung verschiedener irreduzibler Darstellungen.

**Erweiterung des Projektionsalgorithmus auf unendliche Punktgruppen** Um auch die Behandlung linearer Moleküle zu ermöglichen, muss der Algorithmus zur Symmetriebestimmung erweitert werden. Ausgangspunkt dafür ist die Tatsache, dass die Punktgruppen  $C_{\infty v}$  und  $D_{\infty h}$  eine unendliche Anzahl an Symmetrieelementen in bestimmten Klassen aufweisen. Der in dieser Arbeit gewählte Ansatz ist daher, eine passende Abelsche Untergruppe zum Zwecke der Symmetriebestimmung zu verwenden. Im Rahmen dessen wird die Symmetrie der Originalpunktgruppe auf jene der Untergruppe reduziert und die Originalpunktgruppe schließlich mit der Untergruppe korreliert. Dabei gilt, dass eine Eigenschaft, welche in der Originalpunktgruppe wie eine bestimmte ihrer irreduziblen Darstellungen transformiert, wie die korrelierte Darstellung in der entsprechenden Untergruppe transformiert. Aus diesem Grund kann die Symmetrie der betrachteten Eigenschaft aufgrund ihres Transformationsverhaltens in der Untergruppe spezifiziert wer-

den. Dies führt auf folgendes, im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes und implementiertes, Verfahren:

1. Zunächst wird eine Untergruppe der Originalpunktgruppe ausgewählt, welche die Eigenschaften der Wellenfunktion, deren Symmetrie bestimmt werden soll, in geeigneter Weise abbildet. Eine passende Untergruppe wird nach den folgenden Kriterien ausgewählt:
  - (I) Die Anzahl der irreduziblen Darstellungen der Untergruppe muss groß genug sein um eine Trennung der zu unterscheidenden irreduziblen Darstellungen zu ermöglichen.
  - (II) Die Untergruppe muss Symmetrieelemente enthalten, welche denen der Originalpunktgruppe entsprechen und dieselben Charaktere aufweisen.
2. Anschließend wird das in Unterkapitel 3.5 beschriebene Verfahren innerhalb der gewählten Untergruppe durchgeführt, d.h. der Projektionsoperator (3.31) wird auf die Wellenfunktion angewandt. Dies liefert die Anteile der Wellenfunktion bezüglich der einzelnen irreduziblen Darstellungen der Untergruppe. Dabei muss die irreduzible Darstellung der Wellenfunktion in der Untergruppe nicht eindeutig sein.
3. Mithilfe von Korrelationstabellen lässt sich schließlich anhand des Ergebnisses der Projektion in der Untergruppe die irreduzible Darstellung hinsichtlich der Originalpunktgruppe ermitteln.

Um dieses Vorgehen zu veranschaulichen, wird wieder das Beispiel der ersten Obertöne ( $n = n_a + n_b$ ) eines entarteten Modenpaars mit Normalkoordinaten  $q_a$  und  $q_b$  betrachtet, deren irreduzible Darstellung ermittelt werden soll. Die Abelsche Untergruppe, welche die oben genannten Forderungen erfüllt, ist  $D_{2h}$  ( $C_{2v}$ ), sofern das betrachtete Molekül zu der Punktgruppe  $D_{\infty h}$  ( $C_{\infty v}$ ) gehört. Falls die Abbildung von höheren Symmetrien erforderlich ist, zum Beispiel bei der Betrachtung höherer Obertöne entarteter Moden, so muss entsprechend eine Untergruppe höherer Symmetrie gewählt werden.

**Anwendung auf CNNC** In Tabelle 3.10 sind die Ergebnisse der VCI-Rechnungen für die Fundamentalbanden und die ersten Obertöne von CNNC dargestellt. Die Normalmoden sind dabei folgendermaßen sortiert:  $\nu_1$  ist die symmetrische CN-Streckschwingung,  $\nu_2$  die CC-Streckschwingung,  $\nu_3$  die antisymmetrische CN-Streckschwingung und  $\nu_4$  ( $\nu_5$ ) die entartete CNN-Biegeschwingung der Symmetrie  $\Pi_g$  ( $\Pi_u$ ).

Tabelle 3.10.: Fundamentalbanden und erste Obertöne von CNNC. Die VCI-Energien wurden in VCI-Rechnungen basierend auf kanonischen Normalkoordinaten bestimmt. Zwecks besserer Lesbarkeit wird der Index „NC“ zur Kennzeichnung der Konfigurationen unterdrückt. Die zweite Spalte zeigt das Ergebnis des Projektionsalgorithmus basierend auf Gleichung (3.31) innerhalb der Untergruppe  $D_{2h}$ , die dritte Spalte innerhalb der Originalpunktgruppe  $D_{\infty h}$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die wichtigsten Konfigurationen beitragend zur VCI-Wellenfunktion dargestellt. Alle Energien sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Angelehnt an [160].

$\nu_i^{ \nu_i }$	$\Gamma (D_{2h})$	$\Gamma (D_{\infty h})$	Exp.	VCI	$S_{\text{HO}}$	$ \Psi^{\text{VCI}}\rangle = \sum_I C_I  \Phi_I\rangle_{\text{NC}}$
$\nu_1$	$A_g$	$\Sigma_g^+$		2214,7	0,93	0,97 $ 1^1\rangle$
$\nu_2$	$A_g$	$\Sigma_g^+$		941,7	0,92	-0,96 $ 2^1\rangle$
$\nu_3$	$B_{1u}$	$\Sigma_u^+$	1997,0 (Ar) <sup>a</sup> 2001,3 (N <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	1996,2	0,96	0,98 $ 3^1\rangle$
$\nu_4^1$	$B_{2g}+B_{3g}$	$\Pi_g$		315,9	0,96	0,98 $ 4a^1\rangle$
$\nu_4^1$	$B_{2g}+B_{3g}$	$\Pi_g$		315,9	0,96	0,98 $ 4b^1\rangle$
$\nu_5^1$	$B_{2u}+B_{3u}$	$\Pi_u$		177,9	0,93	0,97 $ 5a^1\rangle$
$\nu_5^1$	$B_{2u}+B_{3u}$	$\Pi_u$		177,9	0,94	0,97 $ 5b^1\rangle$
$2\nu_1$	$A_g$	$\Sigma_g^+$		4409,9	0,86	-0,93 $ 1^2\rangle$
$2\nu_3$	$A_g$	$\Sigma_g^+$		3978,6	0,91	0,95 $ 3^2\rangle$
$2\nu_2$	$A_g$	$\Sigma_g^+$		1873,5	0,84	0,92 $ 2^2\rangle$
$2\nu_4^0$	$A_g$	$\Sigma_g^+$		633,5	0,81	0,67 $ 4a^2\rangle + 0,67  4b^2\rangle$
$2\nu_5^0$	$A_g$	$\Sigma_g^+$		354,3	0,85	0,66 $ 5a^2\rangle + 0,64  5b^2\rangle$
$2\nu_4^2$	$A_g+B_{1g}$	$\Delta_g$		635,7	0,94	0,97 $ 4a^1 4b^1\rangle$
$2\nu_4^2$	$A_g+B_{1g}$	$\Delta_g$		636,0	0,94	-0,68 $ 4a^2\rangle + 0,69  4b^2\rangle$
$2\nu_5^2$	$A_g+B_{1g}$	$\Delta_g$		355,8	0,87	0,94 $ 5a^1 5b^1\rangle$
$2\nu_5^2$	$A_g+B_{1g}$	$\Delta_g$		357,2	0,88	-0,65 $ 5a^2\rangle + 0,68  5b^2\rangle$

<sup>a</sup> Siehe [185].

Um die der Wellenfunktion entsprechende irreduzible Darstellung zu gewinnen, wurde in allen Rechnungen die Originalpunktgruppe  $D_{\infty h}$  mit der Untergruppe  $D_{2h}$  korreliert. Die vierte Spalte von Tabelle 3.10 zeigt das Resultat des Projektionsalgorithmus aus Unterkapitel 3.5 angewandt auf die Untergruppe, während die dritte Spalte die echte Symmetrie innerhalb  $D_{\infty h}$  enthält. Letztere Symmetrie ist eindeutig, da die Wellenfunktionen wie die entsprechenden irreduziblen Darstellungen von  $D_{\infty h}$  transformieren. Innerhalb der Untergruppe gilt dies nicht, da sie nicht die vollständige Symmetrie der Wellenfunktion abbilden kann. Ein Beispiel für dieses Verhalten zeigen die Obertöne der

entarteten Modenpaare in Tabelle 3.10. Genau diese Eigenschaft wird ausgenutzt, um über die Korrelation beider Gruppen die Symmetrieminformation zu rekonstruieren.

Die konkrete Berechnung der Energieeigenwerte bleibt von den oben beschriebenen Problemen hinsichtlich der Symmetriestimmung unberührt. Zu deren Bestimmung wurde dasselbe Vorgehen, wie das am Beispiel von Chlormethan erläuterte, angewandt. Da für CNNC, Stand der Recherchen im Rahmen dieser Arbeit, bislang wenige experimentelle Studien vorliegen, können bis auf den Zustand  $\nu_3$ , welcher eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert zeigt, keine Vergleiche mit experimentellen Referenzdaten durchgeführt werden.

Wie Tabelle 3.10 zeigt, besitzen die Fundamentalbanden entarteter Paare exakt dieselbe Frequenz. Im Vergleich dazu weichen die entsprechenden Obertöne mit  $\Delta$ -Symmetrie und  $|l| = 2$  geringfügig voneinander ab, die größte Abweichung beträgt dabei  $1,4 \text{ cm}^{-1}$ . In diesem Zusammenhang soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Frequenzen aus zwei voneinander unabhängigen Rechnungen gewonnen wurden, in welchen sich die Korrelationsräume aufgrund der wesentlich verschiedenen Startvektoren stark unterscheiden können. Da die Energien von Obertönen generell mehr Sensitivität hinsichtlich der PES und der Wahl des Korrelationsraumes zeigen, müssen an dieser Stelle, gerade für Obertöne, geringe Symmetriebrüche erwartet werden. Dabei liegen die berechneten Übergänge mit  $l = 0$  energetisch knapp unter den entsprechenden mit  $|l| = 2$ , wie es auch im Rahmen der harmonischen Näherung zu erwarten wäre.

Die Verhältnisse der beitragenden Konfigurationen sind für alle Obertöne näherungsweise 50:50, was ebenfalls der Erwartung entspricht. Dabei sind die Werte für die Überlappungsintegrale relativ groß, was eine eindeutige Zustandsidentifikation ermöglicht. Alle Aspekte zusammengenommen sprechen für eine hohe numerische Stabilität der Rechnungen und die ermittelten Energien sollten daher belastbare Vorhersagen für experimentelle Werte liefern.

## Allen

Allen ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) gehört zu der selten auftretenden Punktgruppe  $D_{2d}$ , mit welcher eine Vielzahl interessanter Eigenschaften einhergehen (siehe zum Beispiel [186]). Hinsichtlich der Schwingungsstruktur von Allen existieren zahlreiche Untersuchungen [187–192], insbesondere wurden Schwingungsübergänge experimentell bestimmt (siehe Zusammenstellung in [190]) und Resonanzen untersucht [187]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden akkurate VCI-Rechnungen zur Bestimmung der Fundamentalbanden und der ersten Obertöne

Tabelle 3.11.: Sortierung der Schwingungsmoden von  $C_3H_4$ .

Mode	Symmetrie	Schwingungstyp
$\nu_1$	$A_1$	Symmetrische $CH_2$ -Streckschwingung
$\nu_2$	$A_1$	$CH_2$ -Deformationsschwingung
$\nu_3$	$A_1$	CC-Streckschwingung
$\nu_4$	$B_1$	$CH_2$ -Torsionsschwingung
$\nu_5$	$B_2$	Symmetrische $CH_2$ -Streckschwingung
$\nu_6$	$B_2$	CC-Streckschwingung
$\nu_7$	$B_2$	$CH_2$ -Deformationsschwingung
$\nu_8$	E	Antisymmetrische $CH_2$ -Streckschwingung
$\nu_9$	E	$CH_2$ -Schaukelschwingung
$\nu_{10}$	E	$CH_2$ -Wippschwingung
$\nu_{11}$	E	CCC-Deformationsschwingung

von Allen und seinem deuterierten Isotopolog<sup>16</sup> durchgeführt, wobei für letzteres System bislang nur eine beschränkte Anzahl der genannten Zustände experimentell und/oder numerisch bestimmt worden ist. Außerdem bestanden Uneindeutigkeiten bei der Zuordnung einiger Übergänge auf Grundlage der aus anderen Studien verfügbaren Daten, welche mithilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden aufgelöst werden konnten.

Systeme, welche die Hauptachsen  $C_2$  oder  $C_4$  besitzen, stellen hinsichtlich der Symmetrieeigenschaften der komplexen Hartree-Produkte einen Spezialfall dar. Für solche Moleküle sind auch die in Unterkapitel 3.4 betrachteten komplexen Hartree-Produkte teilweise nicht symmetrieadaptiert und daher müssen komplexe Linearkombinationen dieser Funktionen betrachtet werden. Aus diesem Grund ist für die Behandlung solcher Systeme eine Erweiterung des Algorithmus nötig, welche am Beispiel von Allen vorgestellt werden soll. Wie bereits oben diskutiert, betrifft dies nicht ausschließlich die Symmetriestimmung der Wellenfunktion, sondern geht mit einer korrekten Bestimmung des VCI-Eigenwertes einher.

Die Punktgruppe  $D_{2d}$  enthält die irreduziblen Darstellungen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  und E, wobei Normalkoordinaten mit  $A_2$ -Symmetrie nicht auftreten. Im Folgenden wird die bereits für Chlormethan vereinbarte Notation zur Kennzeichnung der Basisfunktionen verwendet. Die Sortierung der Normalmoden von  $C_3H_4$  ist in Tabelle 3.11 zu finden.

**Fundamentalbanden** Tabelle 3.12 zeigt Energien für die Fundamentalübergänge von  $C_3H_4$ , wobei zwei Sätze experimenteller Referenzdaten (siehe [194] und [190]) und drei

<sup>16</sup>Da sich die Methoden der Zustandszuordnung für die beiden Systeme  $C_3H_4$  und  $C_3D_4$  nicht unterscheiden, sei für eine Diskussion der Ergebnisse des deuterierten Systems auf [193] verwiesen.

Sätze numerischer Werte dargestellt sind. Die sechste Spalte beinhaltet Frequenzen aus [188], alle anderen Werte wurden im Rahmen dieser Arbeit mithilfe des implementierten Algorithmus bestimmt. Die Startvektoren zur Berechnung der VCI-Energien wurden analog zu jenen im Zusammenhang mit Chlormethan beschrieben gewählt.

Ein Vergleich der Ergebnisse basierend auf NCs und LNCs in Tabelle 3.12 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung beider Sätze, wobei die Abweichung maximal  $1,6 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Die Abweichungen resultieren zum größten Teil aus Unterschieden in den zugrunde liegenden Potentialflächen. Für beide Koordinatensätze ergibt sich für alle Frequenzen die gleiche Zustandszuordnung, was für die numerische Stabilität des Algorithmus spricht. Ferner ist der Wert für das Überlappungsintegral  $S_{\text{HO}}$  gemäß Gleichung (3.1), welches in der achten bzw. zehnten Spalte in Tabelle 3.12 dargestellt ist, für alle betrachteten Zustände relativ groß und die jeweilige Zustandsidentität daher eindeutig. Um die Ergebnisse noch weiter zu validieren, wurden zusammengehörige Zustände mit E-Symmetrie in getrennten Rechnungen unter Verwendung beider möglicher Startvektoren (siehe Chlormethan) ermittelt. Da sich die jeweiligen Energien nie um mehr als  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden, sind die zugehörigen Konfigurationsräume folglich ausgewogen gewählt worden. Alle genannten Aspekte zusammengenommen sprechen für belastbare numerische Ergebnisse.

Ein Vergleich der numerischen Werte mit den experimentellen Daten in den Spalten drei und vier offenbart deutliche Diskrepanzen bezüglich der Übergänge  $\nu_1$ ,  $\nu_4$  und  $\nu_7$ . Dies deutet darauf hin, dass die Zuordnung der Zustandsidentität für mindestens einen der experimentellen Datensätze fehlerhaft ist. Für jeden der genannten Übergänge lässt sich eine Übereinstimmung mit einem der berechneten VCI-Werte finden. Auf dieser Grundlage lässt sich die Zustandsidentität zweifelsfrei identifizieren. Die hier präsentierten Rechnungen legen die Interpretation der gemessenen Spektren daher genau fest, da sie hinreichend akkurat sind um quantitative Ergebnisse bereitzustellen. Insgesamt zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der restlichen experimentellen Werte mit den berechneten. Die maximale Abweichung von  $6,3 \text{ cm}^{-1}$  tritt für die energetisch niedrigste Torsionsmode auf, während die mittlere absolute Abweichung, je nach betrachteten experimentellen Referenzdaten und dem gewählten Koordinatensystem, zwischen  $1,7$  und  $2,6 \text{ cm}^{-1}$  liegt.

Anharmonische Übergangsfrequenzen, welche mithilfe von Schwingungsstörungstheorie zweiter Ordnung basierend auf einem quartischen Kraftfeld bestimmt worden sind [188], sind in Spalte sechs von Tabelle 3.12 gegeben. Offensichtlich weisen diese Werte, verglichen mit den VCI-Energien, eine deutlich geringere Genauigkeit bezüglich der experimentellen Referenzdaten auf. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass mithilfe der den VCI-Rechnungen zugrunde liegende Potentialflächen Effekte jenseits einer Beschrei-

Tabelle 3.12.: Energien [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Fundamentalübergänge von  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Der Wert des Überlappungsintegrals  $S_{HO}$  bezieht sich auf Gleichung (3.1). Die Bezeichnung der Zustände folgt der in Tabelle 3.11. Angelehnt an [193].

$\nu_i^{ l_i }$	$\Gamma$	Harm.	Exp. <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>	VPT2 <sup>c</sup>	NC		LNC	
						VCI	$S_{HO}$	VCI	$S_{HO}$
$\nu_1$	A <sub>1</sub>	3142,2	3015,0	<i>3006,7</i>	3040	3012,4	0,83	3012,3	0,82
$\nu_2$	A <sub>1</sub>	1483,3	1442,6	1442,6	1457	1439,9	0,96	1441,0	0,96
$\nu_3$	A <sub>1</sub>	1083,6	1072,6	1072,2	1078	1070,0	0,97	1070,4	0,96
$\nu_4$	B <sub>1</sub>	870,9	<i>865,</i>	848,6	857	847,7	0,98	849,1	0,97
$\nu_5$	B <sub>2</sub>	3140,5	3006,7		3044	3003,9	0,83	3003,8	0,80
$\nu_6$	B <sub>2</sub>	2013,0	1957,	1959,1	1985	1958,9	0,90	1957,7	0,86
$\nu_7$	B <sub>2</sub>	1431,6	1398,	<i>1359,0</i>	1411	1393,4	0,97	1394,3	0,96
$\nu_8^1$	E	3227,9	3085,5	3085,4	3096	3085,1	0,80	3086,0	0,84
	E	3227,9			3096	3085,3	0,73	3086,0	0,83
$\nu_9^1$	E	1016,8	999,1	999,0	1005	996,7	0,98	997,2	0,97
	E	1016,8			1005	996,7	0,98	997,3	0,97
$\nu_{10}^1$	E	854,5	840,8	840,9	851	839,1	0,98	840,7	0,97
	E	854,5			851	839,1	0,98	840,7	0,97
$\nu_{11}^1$	E	348,2	355,3	352,7	351	349,0	0,98	349,9	0,97
	E	348,2			351	349,1	0,98	350,0	0,97

<sup>a</sup> Werte aus [194]. Mögliche Fehlzuordnungen der Zustandsidentität sind kursiv gekennzeichnet.

<sup>b</sup> Werte aus der Zusammenstellung in [190]. Mögliche Fehlzuordnungen der Zustandsidentität sind kursiv gekennzeichnet.

<sup>c</sup> Werte aus [188]. Die Energien wurden mithilfe von Schwingungsstörungstheorie zweiter Ordnung (VPT2) basierend auf quartischen Kraftfeldern ermittelt, d.h. harmonische Frequenzen auf CCSD(T)/cc-pVTZ Niveau wurden um anharmonische Effekte, bestimmt auf MBPT(2)/cc-pVTZ Niveau, korrigiert.

bung mittels quartischer Kraftfelder erfasst werden können. Außerdem besitzt auch das Niveau der verwendeten Elektronenstrukturechnungen (CCSD(T)/cc-pVTZ verglichen mit CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 und CCSD(T)-F12a/ccpVDZ-F12 verglichen mit MBPT(2)/cc-pVTZ) einen Einfluss auf die Genauigkeit.

**Obertöne** In Tabelle 3.13 sind die Ergebnisse der VCI-Rechnungen für die Obertöne von Allen basierend auf NCs und LNCs zusammengefasst. Um einen erweiterten Einblick in die Rechnungen zu gewähren, zeigt die fünfte bzw. achte Spalte die Zusammensetzung der VCI-Wellenfunktion bezüglich der wichtigsten beitragenden Konfigurationen, was wichtige Informationen bezüglich Symmetriezugehörigkeit und möglicher Resonanzen

bereitstellt.

Zur Bestimmung der ersten Obertöne nicht-entarteter Normalmoden wurden, wie bereits im Zusammenhang mit Chlormethan beschrieben, einzelne Hartree-Produkte aus eindimensionalen harmonischen Funktionen als Referenzfunktion zur Ermittlung eines geeigneten Startvektors für die Eigenwertbestimmung verwendet, da diese für diesen Fall eine gute Näherung darstellen. Für Paare entarteter Moden  $(q_a, q_b)$  ist diese Näherung, wie bereits erläutert, unzureichend. Allerdings kann auch die in Unterkapitel 3.4 beschriebene Konstruktion von Referenzfunktionen in diesem Zusammenhang nicht verwendet werden, da auch die komplexen Funktionen (3.22) für die Punktgruppe  $D_{2d}$  nicht symmetrieadaptiert sind. Allgemein ist dies gegeben, wenn das System eine Hauptachse  $C_2$  oder  $C_4$  aufweist. Daher musste der oben beschriebene Algorithmus nochmals erweitert werden, um die relevanten Symmetrieeigenschaften zu berücksichtigen.

Im Gegensatz zu anderen nicht-Abelschen Punktgruppen wie beispielsweise  $C_{3v}$  oder  $D_{2h}$  gilt innerhalb der Punktgruppe  $D_{2d}$  für das direkte Produkt zweier irreduzibler Darstellungen  $E$  der Zusammenhang  $E \times E = A_1 + [A_2] + B_1 + B_2$ . Folglich enthalten die Funktionen  $\psi_{2,\pm 2}^{\text{HO}}$  aus Gleichung (3.22) Anteile zweier verschiedener irreduzibler Darstellungen und stellen somit keine geeignete Startnäherung dar. Um Funktionen zu erhalten, welche die nötigen Eigenschaften hinsichtlich der Symmetrieoperationen der Punktgruppe erfüllen, werden Linearkombinationen der Funktionen  $\psi_{n,l}^{\text{HO}}$  mit  $n = 2$  und  $l = \pm 2$  gebildet. Anwendung des Projektionsoperators (3.29) liefert für die symmetrieadaptierten Linearkombinationen

$$|\nu_k^{\pm 2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2k^{(+2)}\rangle \pm |2k^{(-2)}\rangle) \quad (3.38)$$

mit der Mode  $k \in \{8, 9, 10, 11\}$  und dem Hartree-Produkt  $|2k^l\rangle$  in der komplexen Basis, wobei der  $k$ -te Oszillator die Quantenzahlen  $n = 2$  und  $l$  besitzt. Das Superskript  $\pm 2$  in  $|\nu_k^{\pm 2}\rangle$  kennzeichnet das Vorzeichen innerhalb der Linearkombination. Die Kombination mit  $(+)$  besitzt dabei die Symmetrie  $B_2$ , während  $(-)$  zur irreduziblen Darstellung  $B_1$  gehört. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die genannten Linearkombinationen reelle Funktionen ergeben.

Anwendung des in Unterkapitel 3.4 beschriebenen Verfahrens auf die Zustände (3.38) liefert für die physikalisch sinnvollen reellen Referenzfunktionen mit korrekten Symmetrieeigenschaften die Ausdrücke  $(|a^2b^0\rangle_{\text{HO}} - |a^0b^2\rangle_{\text{HO}})/\sqrt{2}$  ( $B_2$ ) und  $|a^1b^1\rangle_{\text{HO}}$  ( $B_1$ ). Für den Zustand mit  $l = 0$  ergibt sich  $(|a^2b^0\rangle_{\text{HO}} + |a^0b^2\rangle_{\text{HO}})/\sqrt{2}$  ( $A_1$ ). Diese physikalisch sinnvollen Referenzfunktionen wurden gemäß Gleichung (3.26) zur Ermittlung eines geeigneten Startvektors für die Eigenwertbestimmung bzw. zur Bildung des Überlappungsintegrals



Tabelle 3.13.: Erste Obertöne von  $C_3H_4$ . Zur Bezeichnung der Zustände wird nur der Betrag der Quantenzahl angegeben, eine weitere Unterscheidung ist durch die Symmetrie gegeben. Alle Energien sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Angelehnt an [193].

$\nu_i^{ \ell_i }$	$\Gamma$	NC			LNC			Exp. <sup>a</sup>
		VCI	$S_{HO}$	$\sum_I C_I  \Phi_I\rangle_{NC}$	VCI	$S_{HO}$	$\sum_I C_I  \Phi_I\rangle_{LNC}$	
$2\nu_6$	A <sub>1</sub>	3901,9	0,81	$0,81  6^2\rangle + 0,33 \cdot ( 6^1 9b^2\rangle -  6^1 9a^2\rangle)$	3896,3	0,72	$0,73  6^2\rangle + 0,39 \cdot ( 6^1 9b^2\rangle -  6^1 9a^2\rangle)$	3897,4
$2\nu_2$	A <sub>1</sub>	2868,7	0,91	$-0,91  2^2\rangle$	2870,0	0,90	$0,91  2^2\rangle$	2874,3
$2\nu_7$	A <sub>1</sub>	2778,3	0,74	$-0,74  7^2\rangle - 0,42  2^1 9a^1 11a^1\rangle - 0,38  2^1 9b^1 11b^1\rangle$	2781,3	0,90	$0,91  7^2\rangle$	2785,2
$2\nu_3$	A <sub>1</sub>	2137,1	0,92	$0,92  3^2\rangle$	2136,5	0,93	$-0,94  3^2\rangle$	2141,3
$2\nu_9^0$	A <sub>1</sub>	1989,0	0,98	$0,70  9a^2\rangle + 0,68  9b^2\rangle$	1989,4	0,97	$0,69 \cdot ( 9a^2\rangle +  9b^2\rangle)$	1993,8
$2\nu_4$	A <sub>1</sub>	1697,3	0,79	$-0,79  4^2\rangle + 0,40 \cdot ( 10a^2\rangle +  10b^2\rangle)$	1699,1	0,71	$0,72  4^2\rangle - 0,49  10a^2\rangle - 0,43  10b^2\rangle$	1697,4
$2\nu_{10}^0$	A <sub>1</sub>	1680,3	0,86	$0,74  10a^2\rangle + 0,47  10b^2\rangle + 0,40  4^2\rangle$	1682,9	0,88	$0,81  10a^2\rangle + 0,46  10b^2\rangle$	1683,1
$2\nu_{11}^0$	A <sub>1</sub>	689,7	0,97	$0,71  11a^2\rangle + 0,66  11b^2\rangle$	690,3	0,96	$0,70  11a^2\rangle + 0,68  11b^2\rangle$	696,7
$2\nu_9^2$	B <sub>1</sub>	1993,5	0,98	$0,98  9a^1 9b^1\rangle$	1992,6	0,97	$0,98  9a^1 9b^1\rangle$	
$2\nu_{10}^2$	B <sub>1</sub>	1676,7	0,98	$0,98  10a^1 10b^1\rangle$	1677,6	0,97	$0,98  10a^1 10b^1\rangle$	
$2\nu_{11}^2$	B <sub>1</sub>	704,6	0,98	$0,98  11a^1 11b^1\rangle$	705,0	0,97	$0,98  11a^1 11b^1\rangle$	
$2\nu_9^2$	B <sub>2</sub>	2000,0	0,84	$0,58  9a^2\rangle - 0,62  9b^2\rangle + 0,47  6^1\rangle$	2000,0	0,85	$0,61  9a^2\rangle - 0,60  9b^2\rangle + 0,46  6^1\rangle$	2004,
$2\nu_{10}^2$	B <sub>2</sub>	1683,3	0,94	$0,56  10a^2\rangle - 0,77  10b^2\rangle$	1684,5	0,92	$0,49  10a^2\rangle - 0,82  10b^2\rangle$	
$2\nu_{11}^2$	B <sub>2</sub>	705,9	0,98	$-0,67  11a^2\rangle + 0,71  11b^2\rangle$	706,2	0,97	$0,69  11a^2\rangle - 0,70  11b^2\rangle$	

<sup>a</sup> Werte aus der Zusammenstellung in [191], außer für  $2\nu_9^2$  (B<sub>2</sub>), welcher sich in [187] findet.

(3.25) zu Analyse Zwecken herangezogen.

Wie Tabelle 3.13 entnommen werden kann, stimmen die Ergebnisse der Rechnungen in NCs und LNCs, bis auf den Zustand  $2\nu_6$ , gut überein. Da der Übergang  $2\nu_6$  die höchste Frequenz im Rahmen dieser Untersuchung besitzt und folglich eine hohe Sensitivität bezüglich der Randbereiche der Potentialflächen aufweist, ist die Abweichung auf Unterschiede in den Potentialflächen zurückzuführen. Die Übereinstimmung mit vorhandenen experimentellen Daten (siehe [187, 191]) ist gut, wenn auch die mittleren Abweichungen mit  $4,4 \text{ cm}^{-1}$  (NCs) und  $3,4 \text{ cm}^{-1}$  (LNCs) marginal schlechter ausfallen als für die Fundamentalbanden. Stand der Recherchen im Rahmen dieser Arbeit wurden einige der Obertöne bislang nicht experimentell untersucht. Die ermittelten VCI-Ergebnisse besitzen eine Genauigkeit mit einem Fehlerbalken von wenigen Wellenzahlen, können daher als Vorhersage der fehlenden Zustände dienen und liefern außerdem zusätzlichen Einblick in das Verhalten des Systems.

Im Rahmen dieser Darstellung soll lediglich das Verhalten der Zustände mit  $l = \pm 2$  und  $B_1/B_2$ -Symmetrie diskutiert werden, da sich diese in ihrem Verhalten von den bereits diskutierten Obertönen (siehe Chlormethan, CNNC) unterscheiden. Für eine ausführliche Diskussion aller Zustände sei auf [193] verwiesen. Wie Tabelle 3.13 zeigt, unterscheiden sich die Obertöne mit  $l = \pm 2$  der zweifach entarteten Normalschwingungen um wenige Wellenzahlen. Diese Unterschiede sind allerdings nicht auf Symmetriebrüche zurückzuführen, sondern eine direkte Konsequenz der Symmetrieeigenschaften der Punktgruppe  $D_{2d}$ . Da die Zustände (3.38) zu eindimensionalen irreduziblen Darstellungen gehören, sind sie nicht entartet. Je größer die Zustandsenergie, desto größer ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Kombinationen. In jedem Fall ermöglicht der korrespondierende Wert des Überlappungsintegrals eine zweifelsfreie Zuordnung der Zustandsidentität. Der Zustand  $2\nu_9^2$  mit  $B_2$ -Symmetrie besitzt einen vergleichsweise geringen Wert von  $S_{HO} = 0,85$ . Die Zusammensetzung der Wellenfunktion deutet hier auf eine relativ schwache Fermi-Resonanz zwischen  $\nu_6$  und  $2\nu_9^2$  ( $B_2$ ) hin. Verbunden damit zeigt auch der Oberton von  $\nu_6$  die beitragenden Konfigurationen  $|6^1 9b^2\rangle$  und  $|6^1 9a^2\rangle$ . Diese Fermi-Resonanz wurde auch in experimentellen Untersuchungen [187] beobachtet, was sich mit den numerischen Ergebnissen deckt.

## 4. Entwickelte Laufzeitoptimierungen

Das VCI-Verfahren stellt eine sehr genaue Methode zur variationellen Berechnung von Zustandsenergien und weiteren Eigenschaften dar. Allerdings steigt der erforderliche Rechenaufwand rasch mit zunehmender Größe des betrachteten Korrelationsraumes. Um den Anwendungsbereich des Verfahrens zu erweitern und neue Anwendungsmöglichkeiten zu erschließen, ist eine Optimierung von VCI-Algorithmen hinsichtlich der Rechenzeit folglich unabdingbar. Während das Hauptaugenmerk im ersten Teil dieser Arbeit der Entwicklung von Methoden der Zustandsidentifikation zur Bestimmung des physikalisch sinnvollen Ergebnisses galt, liegt der Fokus in diesem zweiten Teil daher auf einer Effizienzsteigerung des Algorithmus und rechenzeittechnischen Optimierungen. In diesem Kapitel werden im Rahmen dieser Arbeit entwickelte, physikalisch motivierte Konzepte und Techniken präsentiert, mithilfe welcher der benötigte Rechenaufwand deutlich reduziert werden kann. Es wird außerdem gezeigt, dass die Kombination der Aspekte dieses Kapitels mit jenen aus Kapitel 3 in einem numerisch robusten und effizienten Algorithmus resultiert, welcher nun nicht nur auf komplexere, sondern auch auf deutlich größere Systeme als bisher anwendbar ist.

### 4.1. Programmstruktur und Motivation

Ausgangspunkt für alle weiteren Betrachtungen ist der in MOLPRO implementierte und in Kapitel 2 beschriebene konfigurationsselektive VCI-Algorithmus, welcher um die in Kapitel 3 beschriebenen Methoden der Zustandsidentifikation erweitert worden ist. Um die Effizienz des Algorithmus wesentlich zu steigern, genügt die Betrachtung einzelner Gesichtspunkte nicht<sup>1</sup>. Vielmehr müssen zu einer weitergehenden Reduktion des Gesamtrechenaufwands verschiedene Schritte innerhalb der Rechnung betrachtet und hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit optimiert werden.

Um rechenzeittechnische Engpässe zu identifizieren, sollen die einzelnen Bestandteile einer Iteration genauer beleuchtet werden. Ausgehend von einer Referenzwellenfunkti-

---

<sup>1</sup>Es soll darauf hingewiesen werden, dass die in Kapitel 2 vorgestellte VCI-Implementierung bereits in vorangegangenen Arbeiten hinsichtlich der benötigten Rechenzeit an diversen Stellen optimiert worden ist [123, 195].

on, welche nach den in Kapitel 3 beschriebenen Kriterien bestimmt wird, werden aus einem gegebenen initialen Konfigurationsraum mit den Parametern  $n_{ex}$ ,  $n_{max}$  und  $n_{sum}$  iterativ Konfigurationen selektiert, welche zur Beschreibung des Zielzustands relevant sind. Dabei besteht ein einzelner Iterationsschritt zur Bestimmung eines geeigneten Korrelationsraumes aus drei verschiedenen Teilen:

- (I) Konfigurationsselektion basierend auf dem VMP2-ähnlichen Kriterium (2.117) bzw. (3.36) unter Verwendung der VCI-Wellenfunktion(en) mit dem (den) größten Überlappungsintegral(en) (3.1) bzw. (3.25) hinsichtlich des Referenzzustandes
- (II) Bestimmung der VCI-Matrix innerhalb des aktuellen Korrelationsraumes
- (III) Ermittlung der Eigenvektoren im Unterraum der selektierten Konfigurationen mithilfe des RACE-Algorithmus unter Verwendung eines geeigneten Startvektors (3.2) bzw. (3.26)

Wird Konvergenz des Energieeigenwerts des gesuchten Zustands festgestellt, so werden anschließend die irreduzible Darstellung der resultierenden Wellenfunktion, sowie weitere Eigenschaften von Interesse ermittelt.

Der Rechenaufwand aller drei Schritte des iterativen Algorithmus wächst dabei mit steigender Größe des Korrelationsraumes und damit mit der Systemgröße. Die Gründe dafür sind offensichtlich: Eine anwachsende Dimension des Korrelationsraumes führt zu einem höheren Rechenaufwand für (a) den Aufbau der VCI-Matrix, da eine höhere Anzahl an Matrixelementen ausgewertet werden muss, (b) die Eigenvektorbestimmung, da die Größe der VCI-Matrix zunimmt und (c) die Konfigurationsselektion gemäß Gleichung (2.117) bzw. (3.36), da abhängig von der Dimension der Vektoren eine größere Anzahl an Integralen bestimmt und aufsummiert werden muss. Zusätzlich wächst der Rechenaufwand zur Berechnung einzelner Integrale mit der Systemgröße.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass in einer vorangegangenen Arbeit [195] basierend auf einer Kontraktion der beteiligten Integrale eine deutliche Effizienzsteigerung aller Schritte, die eine Berechnung von Matrixelementen erfordern ((I) und (III)), erzielt werden konnte. Der Aufwand zur Bestimmung der Eigenvektoren (Schritt (II)) konnte bereits wesentlich durch die Verwendung des RACE-Algorithmus reduziert werden. Eine vollständige Ersetzung der konventionellen Diagonalisierung durch die Eigenwertbestimmung mithilfe des RACE-Algorithmus wurde dabei im Rahmen dieser Arbeit mithilfe der in Kapitel 3 beschriebenen Methoden auch für nicht-Abelsche Punktgruppen und/oder der Verwendung lokalisierter/rotierter Normalkoordinaten realisiert und die entsprechende Schnittstelle implementiert.

Im Zuge weiterführender Optimierungen werden in diesem Kapitel folgende Größen in Augenschein genommen, deren Reduktion bzw. Minimierung vorteilhaft ist:

- (A) Die Anzahl der zu berechnenden Matrixelemente (siehe Unterkapitel 4.4, 4.5 und 4.6),
- (B) der Rechenaufwand zur Bestimmung eines einzelnen Matrixelements (siehe Unterkapitel 4.3),
- (C) die Anzahl der benötigten Iterationen (siehe Unterkapitel 4.5 und 4.6) und
- (D) die Anzahl der Eigenwertbestimmungen (siehe Unterkapitel 4.6).

Obgleich die Konfigurationsselektion den Korrelationsraum deutlich beschränkt, stellt die Auswertung des Selektionskriteriums bei der Berechnung größerer Systeme, vor allem in Kombination mit Termen höherer Ordnung innerhalb der PES, in dem beschriebenen Algorithmus oftmals den rechenzeitintensivsten Schritt dar. Daher wurde, unter anderem, das Selektionskriterium für bestimmte Situationen dahingehend angepasst, sodass Teile aus vorangegangenen Iterationsschritten wiederverwertet werden können und nicht in jeder Iteration neu berechnet werden müssen. Dieses Konzept ist daher nur auf Algorithmen anwendbar, deren Konfigurationsselektion auf einem VMP2-ähnlichen Kriterium basiert<sup>2</sup>. Alle anderen in diesem Kapitel beschriebenen Methoden sind auf beliebige Implementierungen des VCI-Verfahrens übertragbar.

Auf dieser Grundlage werden im Folgenden vier verschiedene, im Rahmen dieser Arbeit entwickelte, Methoden vorgestellt, mit Hilfe derer die Effizienz der bestehenden VCI-Implementierung wesentlich gesteigert werden konnte. Die einzelnen Aspekte sind dabei größtenteils unabhängig voneinander. Dieses Kapitel gliedert sich daher in vier Teile:

1. Der erste Teil behandelt die numerische Bestimmung der VAM-Terme, welche innerhalb des VCI-Matrixaufbaus einen signifikanten Rechenzeitanteil, vor allem für große Systeme, in Anspruch nehmen kann. Es werden analytische Ausdrücke präsentiert, welche die Basis für eine effiziente Auswertung dieser Terme bieten und daher zu sehr geringen Rechenzeitkosten für die Berücksichtigung der Terme nullter Ordnung führen.

---

<sup>2</sup>Es soll darauf hingewiesen werden, dass unterschiedliche Schemata für die Konfigurationsselektion herangezogen werden können (siehe beispielsweise [196–198]), welche alle sowohl individuelle Vorteile als auch Nachteile besitzen. Das hier verwendete VMP2-ähnliche Kriterium kann dabei auf alle Arten von Wellenfunktionen und Potentiale angewandt werden und wird daher in vielen Implementierungen verwendet [27, 138].

2. Im zweiten Teil wird eine Methode zur effizienten Ausnutzung von Slater-Condon-ähnlichen Regeln, basierend auf sogenannten Konfigurationsklassen, diskutiert. Dies ermöglicht die Betrachtung größerer Strukturen anstelle einzelner Konfigurationen, wodurch sich die Anzahl der Matrixelemente, welche innerhalb der Iterationen der Konfigurationsselektion und des VCI-Matrixaufbaus ausgewertet werden müssen, drastisch reduzieren lässt.
3. Im dritten Block wird ein alternativer Aufbau des Korrelationsraumes basierend auf einer anfänglichen Beschränkung desselben und einer Diagonalisierung des resultierenden Unterraumes vorgestellt. Dieses Vorgehen führt zu verbesserten Startnäherungen, was sich vorteilhaft auf das Konvergenzverhalten auswirkt und zu einer erhöhten numerischen Stabilität des Algorithmus führt.
4. Im vierten Teil wird ein Vorgehen zur Vermeidung des rechenzeittechnischen Engpasses, welcher im Falle einer großen Anzahl an Iterationen und/oder sehr rechenzeitintensiven Eigenwertbestimmungen auftritt, diskutiert. Das Verfahren basiert auf einer Ersetzung der VCI-Eigenfunktion durch eine VMP2-ähnliche Wellenfunktion innerhalb des Selektionskriteriums. Dadurch werden intermediäre Eigenwertbestimmungen innerhalb der Iterationen vermieden, was besonders für stark korrelierte Zustände, welche oftmals sehr große Korrelationsräume aufweisen, zu enormen Rechenzeitvorteilen führt.

All jene Konzepte, welche an der Konfigurationsselektion ansetzen, können im Allgemeinen Auswirkungen auf das Ergebnis der Rechnung haben, während die anderen Techniken keinen Einfluss haben. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Abweichungen innerhalb eines Fehlerbalken von ungefähr einer Wellenzahl liegen und damit geringer ausfallen als der intrinsische Fehlerbereich der Elektronenstrukturrechnungen, welche die Grundlage für die Darstellung der PES liefern.

In allen Unterkapiteln wird zunächst die Methodik und anschließend der Effekt hinsichtlich der Rechenzeit an ausführlichen Benchmark-Rechnungen dargestellt. Am Ende dieses Kapitels werden alle genannten Aspekte kombiniert und Gesamtrechenzeiten für die ausgewählten Systeme im Vergleich zu ebendiesen der vorherigen Implementierung präsentiert, was eine deutliche Effizienzsteigerung belegt. Es soll darauf hingewiesen werden, dass Teile dieses Kapitels bereits vorab in [199] und [200] veröffentlicht worden sind.

## 4.2. Benchmarksysteme

Um die Effizienz der Methoden, welche in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt werden, zu quantifizieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit ausführliche Benchmark-Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden reale Anwendungssituationen, welche die Ermittlung genauer Ergebnisse zum Ziel haben, simuliert, d.h. es wurden Potentialflächen hoher Qualität und ausreichend große Korrelationsräume verwendet. Zur Abbildung verschiedenartiger Situationen, welche innerhalb solcher Rechnungen auftreten können, wurden die vier Systeme Diboran ( $B_2H_6$ ,  $D_{2h}$ ), Fluorethan ( $C_2H_5F$ ,  $C_s$ ), Allen ( $C_3H_4$ ,  $D_{2d}$ ) und Ethinylthiocyanat HCCNCS ( $C_{\infty v}$ ) ausgewählt. So zeigen beispielsweise die CH-Streckschwingungen von Fluorethan einen ausgeprägten Resonanzcharakter, welcher, unter anderem, zu großen Korrelationsräumen führt. Im Vergleich mit den anderen drei Systemen erfordert das quasi-lineare System HCCNCS, nicht zuletzt aufgrund seines champagnerflaschenförmigen Potentials mit ausgeprägten quartischen Beiträgen, außergewöhnlich lange Rechenzeiten für die Eigenwertbestimmung der VCI-Matrix. Mit der Auswahl der Systeme werden außerdem verschiedene Punktgruppen, Abelsche sowie nicht-Abelsche, berücksichtigt, welche sich in der Handhabung in Bezug auf reelle Konfigurationsräume unterscheiden (siehe Kapitel 3). Damit verbunden können zudem verschiedene Situationen hinsichtlich der Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften betrachtet werden. Beispielsweise erlaubt die Punktgruppe  $D_{2h}$  eine umfangreiche Nutzung von Symmetrie zur Bestimmung des Korrelationsraumes, während innerhalb der Gruppe  $C_s$  nur ein einziges Symmetrieelement vorhanden ist, was sich in höheren Rechenzeiten niederschlägt.

Allen Rechnungen wurden Potentialflächen basierend auf kanonischen Normalkoordinaten, berechnet auf CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau, zugrunde gelegt. Die entsprechenden Gleichgewichtsgeometrien wurden als Entwicklungspunkt für die  $n$ -Modenentwicklung (2.80) herangezogen, welche nach den Viermoden-Kopplungstermen abgebrochen wurde. Für Details zu den verwendeten Potentialflächen sei auf die Originalveröffentlichungen [115] ( $B_2H_6$ ), [193] ( $C_3H_4$ , siehe auch Abschnitt 3.7.1), [201] ( $C_2H_5F$ ) und [202, 203] (HCCNCS) verwiesen. Eine polynomiale Darstellung des PES wurde mithilfe des in [122] beschriebenen Algorithmus generiert. Die anschließenden VCI-Rechnungen wurden analog zu den in Unterkapitel 3.7.1 beschriebenen durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass die Größe des initialen Konfigurationsraumes für einige Rechnungen geringfügig angepasst wurde. Die entsprechenden Werte werden unten im jeweiligen Kontext genannt. In allen Rechnungen wurden die VAM-Terme bis (mindestens, sofern nicht explizit anders gekennzeichnet) einschließlich der nullten Ordnung berücksichtigt.

Um den neuen Algorithmus hinsichtlich der Rechenzeit mit der vorherigen Imple-

mentierung vergleichen zu können, wurden Referenzrechnungen mit dem in Kapitel 2 beschriebenen VCI-Algorithmus durchgeführt, welcher jedoch um die in Kapitel 3 dargestellten Methoden zur korrekten Zustandszuordnung erweitert worden ist. Zur Bestimmung der Rechenzeiterparnis, welche durch die einzelnen Optimierungen generiert wird, wurde der jeweilige Aspekt implementiert, während alle anderen Programmteile unverändert belassen wurden. Zur Ermittlung des Gesamteffekts wurden alle Methoden in einem Algorithmus implementiert und die Rechenzeit mit der Referenzrechenzeit verglichen (siehe Unterkapitel 4.7).

### 4.3. Berechnung von Schwingungsdrehimpulsbeiträgen

Wie bereits erwähnt, kann die numerische Auswertung der VAM-Anteile in Gleichung (2.79), insbesondere für große Systeme, die Bestimmung eines einzelnen VCI-Matrixelementes dominieren. Hauptsächlich aufgrund des hohen Rechenaufwands und der aufwendigen Implementierung wurden die VAM-Terme in einigen Arbeiten vernachlässigt [1, 113, 204, 205], in anderen jedoch berücksichtigt [25, 123, 206]. Eine Vernachlässigung dieser Terme kann gerechtfertigt sein, wenn große Moleküle und energetisch niedrig liegende Übergänge betrachtet werden, da die erzielte Korrektur mit zunehmender Systemgröße abnimmt. Zur Durchführung von Rechnungen hoher Genauigkeit, der Betrachtung energetisch hoch liegender Zustände, eher kleinerer Systeme und Molekülen, welche „*Large Amplitude Motion*“ aufweisen (insbesondere beim Vorliegen von Doppelminimum-Potentialen) sowie Schwingungsrotationsrechnungen ist eine Berücksichtigung der VAM-Terme jedoch unabdingbar. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine effiziente Methode zur Berechnung der VAM-Beiträge entwickelt und implementiert, welche in diesem Unterkapitel beschrieben werden soll.

#### 4.3.1. Ansatz

Im Folgenden werden Matrixelemente zweier Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle$  und  $|\Phi_J\rangle$  und dem VAM-Anteil (2.86) des Watson-Operators betrachtet. Diese sind gegeben durch

$$\langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{VAM}} | \Phi_J \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{rstu} \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{tu}^\beta \left[ \mu_{\alpha\beta}^0 \langle \Phi_I | q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} | \Phi_J \rangle \right. \quad (4.1a)$$

$$\left. + \sum_v \langle \Phi_I | q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_t \partial_{q_u} | \Phi_J \rangle + \dots \right]. \quad (4.1b)$$



Gleichung (4.1) zeigt deutlich, dass deren Auswertung einen rechenzeitintensiven Schritt darstellen kann, da eine relativ hohe Anzahl an Elementen, welche mit steigender Dimension des Systems zunimmt, aufsummiert werden muss. Offensichtlich skaliert der Rechenaufwand zur Bestimmung des VAM-Anteils bei ausschließlicher Berücksichtigung der Terme nullter Ordnung des  $\mu$ -Tensors für ein System mit  $M$  Moden wie  $\mathcal{O}(M^4)$ , bei zusätzlicher Betrachtung der 1D Terme sogar wie  $\mathcal{O}(M^5)$ . Erschwerend kommt hinzu, dass, abhängig von den Summationsindizes  $r, s, t, u, \dots$  der Moden, verschiedene Operatoren beziehungsweise Integrale verwendet werden müssen. Dies führt innerhalb der Implementierung zu zahlreichen Fallunterscheidungen, welche Auswirkungen auf die Effizienz des Codes besitzen.

In einer vorangegangenen Arbeit von Neff [123] konnte die Berechnung der VAM-Beiträge mithilfe einer Vorauswahl von Indexkombinationen, abhängig von der Größe des Vorfaktors  $\mu_{\alpha\beta}^0 \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{tu}^\beta$ , wesentlich beschleunigt werden, da viele der Vorfaktoren sehr klein sind oder aus theoretischen Gründen exakt verschwinden. Offensichtlich hängt dieses Vorgehen von einem Schwellwert ab, welcher unter Umständen Einfluss auf die Genauigkeit haben kann. Mit dieser Methode kann jedoch ein Faktor von ungefähr zehn hinsichtlich der Rechenzeit im Vergleich zu einer „Brute-Force“-Implementierung eingespart werden<sup>3</sup>. Nichtsdestotrotz ist die zusätzliche Rechenzeit, welche zur Einbeziehung der VAM-Terme aufgewendet werden muss, bezogen auf den Rechenaufwand zur Bestimmung des gesamten VCI-Matrixelements, einschließlich Potentialanteile, signifikant.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein effizienterer Ansatz basierend auf analytischen Überlegungen entwickelt. Anstatt Elemente anhand ihres Vorfaktors zu vernachlässigen, liegt das Hauptaugenmerk dabei auf der Struktur von Gleichung (4.1). Die Ausnutzung von mathematischen und physikalischen Eigenschaften führt in diesem Zusammenhang im Rahmen einer Fallunterscheidung zu modifizierten und stark vereinfachten Gleichungen, welche äquivalent zur Ausgangsgleichung sind, jedoch eine deutlich günstigere Skalierung des Rechenaufwands mit der Anzahl der Moden aufweisen. Einer der Hauptaspekte ist dabei die direkte Berücksichtigung der Eigenschaften der beteiligten Integrale. Die zugrunde liegende Gleichung (4.1) wird so modifiziert, dass viele der verschwindenden Elemente im Voraus aus der Summe ausgeschlossen werden können. Zusätzliche Umsortierung der verbliebenen Terme und geschicktes Ausnutzen von Symmetrieeigenschaften führt zu sehr kompakten Gleichungen, welche sich überaus effizient implementieren lassen.

Ausgangspunkt für Vereinfachungen und Modifikationen von Gleichung (4.1) stellt

---

<sup>3</sup>Für nähere Informationen bezüglich der Implementierung sei auf [123] verwiesen, wo außerdem Details in Bezug auf die Berechnung der beitragenden Integrale zu finden sind.

die Einführung einer Fallunterscheidung hinsichtlich der auftretenden Basisfunktionen (Modals) in den beiden Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle = |\prod_k \varphi_k^{n_k^I}\rangle$  und  $|\Phi_J\rangle = |\prod_k \varphi_k^{n_k^J}\rangle$  dar. Im Folgenden bezeichne  $M_m(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle) = \{i_1, \dots, i_m\}$  die Menge von Modenindizes, in welchen sich die Quantenzahlen  $n_k^I$  und  $n_k^J$  der entsprechenden Modals unterscheiden<sup>4</sup>. Außerdem sei  $|M_m(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle)| = m$ , das heißt es ist  $|\prod_k \varphi_k^{n_k^I}\rangle = |\prod_{k \notin \{i_1, \dots, i_m\}} \varphi_k^{n_k^I}\rangle |\prod_{k \in \{i_1, \dots, i_m\}} \varphi_k^{n_k^J}\rangle$ . Im Weiteren werden orthonormale Modals  $\varphi$  vorausgesetzt. Diese Eigenschaft ist für die hier verwendeten harmonischen Oszillatorfunktionen und VSCF-Modals offensichtlich gegeben.

Da sich die in Gleichung (4.1) auftretenden mehrdimensionalen Integrale bei der Verwendung von eindimensionalen Basisfunktionen in eindimensionale Integrale zerlegen lassen, lässt sich Gleichung (4.1) unter Berücksichtigung der Orthogonalität der Modals in Abhängigkeit von  $m$  zum Teil deutlich vereinfachen. In diesem Zusammenhang verschwindet der entsprechende Erwartungswert, sofern  $m$  größer als die Ordnung des jeweiligen Operators ist. Im Falle eines konstanten  $\mu$ -Tensors ergibt sich damit ein maximaler Wert von  $m = 4$ , für Terme erster Ordnung  $m = 5$  und so weiter.

Im Folgenden können, unabhängig von  $m$ , die in den Gleichungen (4.2) und (4.3) dargestellten Eigenschaften der eindimensionalen Integrale ausgenutzt werden. Mithilfe partieller Integration und Ausnutzen der Eigenschaften der Wellenfunktionen für  $q \rightarrow \infty$  ergeben sich für den Fall gleicher Funktionen links und rechts im Erwartungswert die Ausdrücke

$$\langle \varphi_i^{n_i^I} | \partial_{q_i} | \varphi_i^{n_i^I} \rangle = 0 \quad (4.2a)$$

$$\langle \varphi_i^{n_i^I} | \partial_{q_i} q_i | \varphi_i^{n_i^I} \rangle = \frac{1}{2} \quad (4.2b)$$

$$\langle \varphi_i^{n_i^I} | q_i \partial_{q_i} | \varphi_i^{n_i^I} \rangle = -\frac{1}{2}, \quad (4.2c)$$

und für unterschiedliche den Zusammenhang

$$\langle \varphi_i^{n_i^I} | q_i \partial_{q_i} | \varphi_i^{n_i^J} \rangle = \langle \varphi_i^{n_i^I} | \partial_{q_i} q_i | \varphi_i^{n_i^J} \rangle. \quad (4.3)$$

Es soll explizit darauf hingewiesen werden, dass die Modals  $\varphi$  dabei reellwertige normierte Funktionen sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergeleiteten und implementierten Ausdrücke beschränken sich auf die VAM-Terme nullter sowie erster Ordnung, da die Betrachtung ebendieser für die meisten Anwendungen ausreichend ist [123, 206]. Der hier vorgestellte Ansatz als

---

<sup>4</sup>Zugunsten einer übersichtlichen und knappen Notation werden die die Menge  $M_m(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle)$  definierenden Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle$  in eindeutigen Zusammenhängen nicht explizit genannt.

solcher ist jedoch nicht auf diese beiden Ordnungen beschränkt, sondern kann analog auf höhere Ordnungen übertragen werden. Aus diesem Grund werden im Folgenden nicht nur die finalen Gleichungen angegeben, sondern auch die wesentlichen Schritte der Herleitung zusammengefasst.

### 4.3.2. VAM-Terme nullter Ordnung

In Abhängigkeit der Summationsindizes  $r, s, t, u$  müssen zehn verschiedene Fälle hinsichtlich der auftretenden Operatoren (beziehungsweise Integrale) unterschieden werden. Diese sind gegeben durch  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} \rangle$ ,  $\langle q_r \partial_{q_r} q_t \partial_{q_u} \rangle$ ,  $\langle q_r^2 \partial_{q_s} \partial_{q_u} \rangle$ ,  $\langle q_r \partial_{q_r} q_t \partial_{q_s} \rangle$ ,  $\langle q_r \partial_{q_s} q_s \partial_{q_u} \rangle$ ,  $\langle q_r \partial_{q_s}^2 q_t \rangle$ ,  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_t} \rangle$ ,  $\langle q_r \partial_{q_r} \partial_{q_s} q_s \rangle$ ,  $\langle q_r \partial_{q_r} q_t \partial_{q_t} \rangle$  und  $\langle q_r^2 \partial_{q_s}^2 \rangle$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden dabei auch in diesem Zusammenhang die enthaltenen Konfigurationen unterdrückt, das heißt es wird  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} \rangle$  als Kurzform für  $\langle \varphi_r^{n_r^I} | q_r | \varphi_r^{n_r^J} \rangle \langle \varphi_s^{n_s^I} | \partial_{q_s} | \varphi_s^{n_s^J} \rangle \langle \varphi_t^{n_t^I} | q_t | \varphi_t^{n_t^J} \rangle \langle \varphi_u^{n_u^I} | \partial_{q_u} | \varphi_u^{n_u^J} \rangle \prod_{k \neq \{r,s,t,u\}} \delta_{n_k^I, n_k^J}$  verwendet. Da für die  $\zeta$ -Konstanten aufgrund der Definition (2.88) die Relation  $\zeta_{ii}^\alpha = 0$  gilt, liefern Integrale der Typen  $\langle q_r \partial_{q_r} q_t \partial_{q_u} \rangle$ ,  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_t} \rangle$  und  $\langle q_r \partial_{q_r} q_t \partial_{q_t} \rangle$  in der Summe in Gleichung (4.1a) keinen Beitrag.

Um die Lesbarkeit der folgenden Gleichungen und Ausdrücke zu erhöhen, werden die Abkürzungen

$$A_{ij}^\pm = \langle \partial_{q_i} \rangle \langle q_j \rangle \pm \langle q_i \rangle \langle \partial_{q_j} \rangle \quad (4.4)$$

$$B_{ijk} = \langle q_i^2 \rangle \langle \partial_{q_j} \rangle \langle \partial_{q_k} \rangle \quad (4.5)$$

$$C_{ijk} = \langle q_i \rangle \langle \partial_{q_j}^2 \rangle \langle q_k \rangle \quad (4.6)$$

sowie

$$F_{ijk} = \varepsilon_{ijk} B_{ijk} - 2\varepsilon_{ijk} \langle q_i \partial_{q_i} \rangle A_{jk}^+ + \varepsilon_{ijk} C_{jik} \quad (4.7)$$

$$G_{ijk} = \langle \partial_{q_i} \rangle A_{jk}^-, \quad (4.8)$$

eingeführt, wobei  $\varepsilon_{ijk}$  das Levi-Civita Symbol als

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} +1, & \text{falls } (i, j, k) \text{ eine gerade Permutation von } (1,2,3) \\ -1, & \text{falls } (i, j, k) \text{ eine ungerade Permutation von } (1,2,3) \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.9)$$

definiert ist.  $i, j, k$  stehen dabei für beliebige Modenindizes.

Im Folgenden werden die Fälle in Abhängigkeit von  $m$ , welche zu einer wesentlichen Beschleunigung der numerischen Auswertung der VAM-Terme nullter Ordnung führen,

diskutiert. Dabei beziehen sich alle angegebenen Gleichungen auf ein beliebig im Raum orientiertes Molekül. Es soll darauf hingewiesen werden, dass im Falle einer Orientierung des Systems entlang seiner Hauptträgheitsachsen die Doppelsumme  $\sum_{\alpha\beta}$  zu  $\sum_{\alpha,\alpha=\beta}$  vereinfacht werden kann, da dann nur Diagonalelemente von  $\mu_{\alpha\beta}^0$  auftreten.

### Nebendiagonalelemente mit $m = 4$

Für hinreichend große Konfigurationsräume, welche im Übrigen in fast allen realen Anwendungen vorliegen, weisen Matrixelemente mit  $m = 4$  die größte Häufigkeit auf. Gleichzeitig lässt sich für diesen Fall, im Vergleich zu einer unmittelbaren Implementierung von Gleichung (4.1a), die größte Ersparnis hinsichtlich der Rechenzeit generieren. Wie im Folgenden gezeigt wird, skaliert der Rechenaufwand des VAM-Beitrags des entsprechenden Matrixelements dabei nicht mehr mit der Anzahl der Moden, sondern es muss lediglich eine feste Anzahl an Integralen aufsummiert werden.

Sei  $M_4 = \{i_1, i_2, i_3, i_4\}$ ,  $m = 4$  und damit  $|\Phi^I\rangle = |\varphi_{i_1}^{n_{i_1}^I} \varphi_{i_2}^{n_{i_2}^I} \varphi_{i_3}^{n_{i_3}^I} \varphi_{i_4}^{n_{i_4}^I}\rangle |\prod_{k \neq \{i_1, i_2, i_3, i_4\}} \varphi_k^{n_k^I}\rangle$  und  $|\Phi^J\rangle = |\varphi_{i_1}^{n_{i_1}^J} \varphi_{i_2}^{n_{i_2}^J} \varphi_{i_3}^{n_{i_3}^J} \varphi_{i_4}^{n_{i_4}^J}\rangle |\prod_{k \neq \{i_1, i_2, i_3, i_4\}} \varphi_k^{n_k^J}\rangle$ . Aufgrund der Orthogonalität der Modals verschwinden alle Integrale, welche weniger als vier verschiedene Modenindizes aufweisen. Demnach müssen lediglich Anteile, welche das Integral  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} \rangle$  beinhalten, berechnet werden. Dieses Integral ist nur dann von null verschieden, falls  $\{r, s, t, u\} \in M_4$  gilt. Daher sind die einzig beitragenden Indexkombinationen Permutationen von  $M_4$ , das heißt es verbleiben 24 nicht-verschwindende Elemente. Zusätzlich ist das Integral  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} \rangle$  symmetrisch bezüglich einer Vertauschung von  $r$  und  $t$  beziehungsweise  $s$  und  $u$ , das heißt es ist  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} \rangle = \langle q_t \partial_{q_u} q_r \partial_{q_s} \rangle$ . Die Modenindizes  $r, s, t, u$  sind dabei über das zugehörige Produkt der  $\zeta$ -Konstanten  $\zeta_{rs}^\alpha \zeta_{tu}^\beta$  mit den Indizes  $\alpha$  und  $\beta$  und damit mit  $\mu_{\alpha\beta}^0$  gekoppelt. Da (a)  $\mu_{\alpha\beta}^0$  jedoch unabhängig von den Modenindizes ist, (b)  $\mu_{\alpha\beta}^0 = \mu_{\beta\alpha}^0$  gilt und (c) über alle  $\alpha, \beta$  summiert wird, treten paarweise gleiche Summanden auf. Damit müssen von den verbliebenen 24 Elementen nur 12 konkret berechnet werden.

Zusammengefasst, unter Verwendung der Abkürzung (4.4), erhält man

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{VAM}, 0\text{D}}^{(m=4)} | \Phi_J \rangle = & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}^0 \left[ \zeta_{i_1 i_2}^\alpha \zeta_{i_3 i_4}^\beta A_{i_4 i_3}^- A_{i_2 i_1}^- + \zeta_{i_1 i_3}^\alpha \zeta_{i_2 i_4}^\beta A_{i_4 i_2}^- A_{i_3 i_1}^- \right. \\ & \left. + \zeta_{i_1 i_4}^\alpha \zeta_{i_2 i_3}^\beta A_{i_3 i_2}^- A_{i_4 i_1}^- \right]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Da alle  $A^-$  unabhängig von  $\alpha$  und  $\beta$  sind, müssen sie nur ein einziges Mal pro zu berechnendem VCI-Matrixelement ausgewertet werden. Dies resultiert in einem sehr geringen Rechenaufwand zur Bestimmung des VAM-Beitrags nullter Ordnung für  $m = 4$ , welcher zusätzlich unabhängig von der Systemgröße ist.

**Nebendiagonalelemente mit  $m = 3$** 

Sei  $M_3 = \{i_1, i_2, i_3\}$  mit  $m = 3$  und damit  $|\Phi_I\rangle = |\varphi_{i_1}^{n_{i_1}^I} \varphi_{i_2}^{n_{i_2}^I} \varphi_{i_3}^{n_{i_3}^I}\rangle |\prod_{k \neq \{i_1, i_2, i_3\}} \varphi_k^{n_k^I}\rangle$  und  $|\Phi_J\rangle = |\varphi_{i_1}^{n_{i_1}^J} \varphi_{i_2}^{n_{i_2}^J} \varphi_{i_3}^{n_{i_3}^J}\rangle |\prod_{k \neq \{i_1, i_2, i_3\}} \varphi_k^{n_k^I}\rangle$ . Integrale mit weniger als drei verschiedenen Indizes tragen in diesem Fall aufgrund der Orthogonalität der Modals nicht bei, woraus unmittelbar  $\langle q_r \partial_{q_r} \partial_{q_s} \partial_{q_s} \rangle = 0$  und  $\langle q_r^2 \partial_{q_s}^2 \rangle = 0$  folgen.

Betrachtet werden nun zunächst Anteile, welche das Integral  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} \rangle$  beinhalten. Damit  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} \rangle$  nicht aufgrund von Gleichung (4.2a) verschwindet, muss  $\{s, u\} \in \{i_1, i_2, i_3\}$  gelten. Unter Berücksichtigung der Symmetrie des Integrals bei Vertauschung von  $r$  und  $t$  beziehungsweise  $s$  und  $u$  verbleiben sechs mögliche Indexkombinationen, von welchen jeweils zwei denselben Vorfaktor besitzen. Damit kann der Beitrag des Integrals  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} \rangle$  geschrieben werden als

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} 2 \cdot \sum_{t \neq \{i_1, i_2, i_3\}} \langle qt \rangle \left[ \zeta_{i_1 i_2}^\alpha \zeta_{t i_3}^\beta \langle \partial_{q_{i_3}} \rangle A_{i_2 i_3}^- + \zeta_{i_1 i_3}^\alpha \zeta_{t i_2}^\beta \langle \partial_{q_{i_2}} \rangle A_{i_3 i_1}^- + \zeta_{i_2 i_3}^\alpha \zeta_{t i_1}^\beta \langle \partial_{q_{i_1}} \rangle A_{i_3 i_2}^- \right]. \quad (4.11)$$

Nun werden Anteile betrachtet, welche Integrale mit drei verschiedenen Indizes beinhalten. In diesem Fall liefern jeweils lediglich Elemente mit  $\{r, s, t\} \in \{i_1, i_2, i_3\}$  nicht-verschwindende Terme, was allen möglichen Permutationen von  $M_3$  entspricht. Unter Ausnutzung der Antisymmetrie der  $\zeta$ -Konstanten und des Zusammenhangs (4.3) erhält man, nach einer Summation über alle Indizes, gleiche Anteile von  $\langle q_r \partial_{q_r} \partial_{q_s} q_t \rangle$  und  $\langle q_r \partial_{q_s} q_s \partial_{q_u} \rangle$ .

Unter Berücksichtigung aller genannten Aspekte ergibt sich für ein Matrixelement mit  $m = 3$  der Ausdruck

$$\langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{VAM, OD}}^{(m=3)} | \Phi_I \rangle = - \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}^0 \left[ \zeta_{i_1 i_2}^\alpha \zeta_{i_1 i_3}^\beta F_{i_1 i_2 i_3} + \zeta_{i_1 i_2}^\alpha \zeta_{i_2 i_3}^\beta F_{i_2 i_1 i_3} + \zeta_{i_1 i_3}^\alpha \zeta_{i_2 i_3}^\beta F_{i_3 i_1 i_2} \right. \\ \left. + \sum_{t \neq \{i_1, i_2, i_3\}} \langle qt \rangle \left( \zeta_{i_1 i_2}^\alpha \zeta_{t i_3}^\beta G_{i_3 i_2 i_1} + \zeta_{i_1 i_3}^\alpha \zeta_{t i_2}^\beta G_{i_2 i_3 i_1} + \zeta_{i_2 i_3}^\alpha \zeta_{t i_1}^\beta G_{i_1 i_3 i_2} \right) \right]. \quad (4.12)$$

Ein entscheidender Vorteil von Gleichung (4.12) im Vergleich zu Gleichung (4.1a) besteht darin, dass bestimmte Größen vorberechnet werden können, was zu wesentlichen Rechenzeiterparnissen führt. So müssen die Terme  $F$  und  $G$  nur ein einziges Mal pro Matrixelement ausgewertet werden. Ebenso sind manche der Produkte der  $\zeta$ -Konstanten mit  $\mu_{\alpha\beta}^0$  unabhängig von den Modenindizes und hängen nur von den Koordinatenrichtungen ab. Insgesamt resultiert dies in einer geringen Anzahl nötiger Summationen, wodurch sich der erforderliche Rechenaufwand erheblich von  $\mathcal{O}(M^4)$  auf  $\mathcal{O}(M)$  reduziert.

### Nebendiagonalelemente mit $m = 2$

Da in diesem Fall keine wesentlichen Vereinfachungen des Ausdrucks (4.1a) möglich sind, wird er nicht diskutiert. Es soll darauf hingewiesen werden, dass für hinreichend große Korrelationsräume, wie sie in den meisten realen Anwendungssituationen vorliegen, der Fall  $m = 2$  vergleichsweise selten auftritt.

### Nebendiagonalelemente mit $m = 1$

Sei  $M_1 = \{i_1\}$  mit  $m = 1$  und daher  $|\Phi_I\rangle = |\varphi_{i_1}^{n_{i_1}^I} \prod_{k \neq i_1} \varphi_k^{n_k^I}\rangle$  und  $|\Phi_J\rangle = |\varphi_{i_1}^{n_{i_1}^J} \prod_{k \neq i_1} \varphi_k^{n_k^J}\rangle$ . Folglich ergeben sich unter Verwendung von Gleichung (4.2a)  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} \rangle = 0$  und  $\langle q_r^2 \partial_{q_s} \partial_{q_u} \rangle = 0$ . Ferner gilt

$$\sum_{\alpha\beta} \sum_{rst} \mu_{\alpha\beta}^0 \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{tr}^\beta \langle q_r \partial_{q_r} \partial_{q_s} q_t \rangle = - \sum_{\alpha\beta} \sum_{rsu} \mu_{\alpha\beta}^0 \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{su}^\beta \langle q_r \partial_{q_s} q_s \partial_{q_u} \rangle, \quad (4.13)$$

da gemäß Gleichung (4.2a) lediglich die Integrale  $\langle q_r \partial_{q_r} \partial_{q_{i_1}} q_t \rangle$  und  $\langle q_r \partial_{q_s} q_s \partial_{q_{i_1}} \rangle$  von null verschieden sind. Mithilfe der Zusammenhänge (4.3) und (4.2b) (beziehungsweise (4.2c)) und Ausnutzung der Symmetrie von  $\mu_{\alpha\beta}^0$  liefert die Summation über alle  $\alpha$  und  $\beta$  gleiche Terme mit unterschiedlichem Vorzeichen, woraus die Identität (4.13) folgt. Außerdem addieren sich die Beiträge des Integrals  $\langle q_r \partial_{q_r} \partial_{q_s} q_s \rangle$  zu null, d.h. es ist

$$\sum_{\alpha\beta} \sum_{rs} \mu_{\alpha\beta}^0 \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{sr}^\beta \langle q_r \partial_{q_r} \partial_{q_s} q_s \rangle = 0, \quad (4.14)$$

da sich unter Verwendung von Gleichung (4.3) zwei identische Anteile mit umgekehrtem Vorzeichen ergeben, welche sich gegenseitig aufheben.

Schlussendlich ergibt sich für ein VCI-Matrixelement mit  $m = 1$  insgesamt der Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{VAM, 0D}}^{(m=1)} | \Phi_J \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}^0 \sum_{r \neq i_1} \left[ \zeta_{ri_1}^\alpha \zeta_{ri_1}^\beta \left( \langle q_r^2 \rangle \langle \partial_{q_{i_1}}^2 \rangle + \langle q_{i_1}^2 \rangle \langle \partial_{q_r}^2 \rangle \right) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{s \neq \{r, i_1\}} \zeta_{i_1 s}^\alpha \langle q_r \rangle \left( 2 \zeta_{rs}^\beta \langle q_{i_1} \rangle \langle \partial_{q_s}^2 \rangle - \zeta_{ri_1}^\beta \langle q_s \rangle \langle \partial_{q_{i_1}}^2 \rangle \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Mithilfe von Gleichung (4.15) reduziert sich der Rechenaufwand von Gleichung (4.1a) damit von  $\mathcal{O}(M^4)$  auf  $\mathcal{O}(M^2)$ .

### Diagonalelemente, $m = 0$

Für die Diagonalelemente der VCI-Matrix gilt  $|\Phi_I\rangle = |\Phi_J\rangle$ , das heißt es ist  $M_0 = \emptyset$  mit  $m = 0$ . Mithilfe von Gleichung (4.2a) ergeben sich folglich  $\langle q_r \partial_{q_s} q_t \partial_{q_u} \rangle = 0$ ,  $\langle q_r^2 \partial_{q_s} \partial_{q_u} \rangle = 0$ ,  $\langle q_r \partial_{q_r} \partial_{q_s} q_t \rangle = 0$  und  $\langle q_r \partial_{q_r} q_s \partial_{q_u} \rangle = 0$ . Daher müssen in diesem Fall lediglich Anteile, welche die Integrale  $\langle q_r \partial_{q_s}^2 q_t \rangle$ ,  $\langle q_r \partial_{q_r} \partial_{q_s} q_s \rangle$  und  $\langle q_r^2 \partial_{q_s}^2 \rangle$  beinhalten, berücksichtigt werden.

Die Verwendung der Gleichungen (4.2b) und (4.2c) sowie die Ausnutzung von  $\zeta_{il}^\alpha = -\zeta_{li}^\alpha$  liefert für die Diagonalelemente den Ausdruck

$$\langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{VAM, OD}}^{(m=0)} | \Phi_I \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}^0 \sum_r \sum_{s \neq r} \zeta_{rs}^\alpha \left( \zeta_{rs}^\beta \left( \frac{1}{4} + \langle q_r^2 \rangle \right) + \sum_{t \neq \{r,s\}} \zeta_{ts}^\beta \langle q_r \rangle \langle \partial_{q_s}^2 \rangle \langle q_t \rangle \right). \quad (4.16)$$

Mithilfe von Gleichung (4.16) lässt sich der Rechenaufwand von Gleichung (4.1a) hinsichtlich der Skalierung mit der Anzahl der Moden von  $\mathcal{O}(M^4)$  auf  $\mathcal{O}(M^3)$  verringern. Es soll darauf hingewiesen werden, dass der Fall  $m = 0$  innerhalb der Bestimmung der VCI-Matrix am seltensten auftritt.

### 4.3.3. VAM-Terme erster Ordnung

Die numerische Auswertung der VAM-Terme erster Ordnung (4.1b) gestaltet sich aufgrund der Skalierung  $\mathcal{O}(M^5)$  mit der Anzahl der Moden aufwendiger als jene der Terme nullter Ordnung.

Während sich für die Berechnung reiner Schwingungszustände ( $J = 0$ ) für viele Anwendungen die Berücksichtigung der VAM-Terme bis einschließlich nullter Ordnung als ausreichend herausgestellt hat, so spielen die Beiträge höherer Ordnung in manchen Situationen, beispielsweise innerhalb akkurater Schwingungsrotationsrechnungen, eine größere Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit wurden, analog zu den Termen nullter Ordnung, analytische Ausdrücke, welche eine effiziente Auswertung der Terme erster Ordnung ermöglichen, hergeleitet und implementiert. Um im Zuge dessen lediglich nicht-verschwindende Elemente innerhalb der Summen zu berücksichtigen, wurden Mengen von bijektiven Selbstabbildungen beziehungsweise sogenannte symmetrische Gruppen verwendet. Konzeptionell steht in diesem Zusammenhang dabei die Ausnutzung von Permutationssymmetrien im Vordergrund.

In diesem Abschnitt werden die erhaltenen analytischen Ausdrücke explizit angegeben und die wichtigsten Schritte ihrer Herleitung skizziert. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass innerhalb der Implementierung Gleichung (4.2a) explizit ausgenutzt worden ist, was nochmals zu einer deutlichen Reduktion der aufzusummierenden Elementen

te führt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden diese Terme in den angegebenen Gleichungen jedoch nicht explizit von den Summen ausgenommen. Da teilweise längliche Ausdrücke entstehen, werden Beiträge verschiedener Integrale, wann immer sinnvoll, separat angegeben.

### Notation

Sei  $M \neq \emptyset$  eine beliebige Menge. Die Menge  $S_M$  mit

$$S_M = \{f : M \rightarrow M \mid f \text{ bijektiv}\} \quad (4.17)$$

sei die Menge aller bijektiven Abbildungen von  $M$  nach  $M$ , d.h. die Menge aller Permutationen. Die Menge  $S_M$  erfüllt zusammen mit der Komposition der Permutationen Gruppeneigenschaften, d.h.  $(S_M, \circ)$  ist eine Gruppe und auch unter dem Namen *symmetrische Gruppe* bekannt.

Im Folgenden wird eine Permutation  $\sigma \in S_M$  mit  $|M| = m$  und  $M = \{i_1, i_2, \dots, i_m\}$  unter Verwendung von Cauchys Zwei-Zeilennotation

$$\sigma = \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \dots & i_m \\ \sigma(i_1) & \sigma(i_2) & \dots & \sigma(i_m) \end{pmatrix}, \quad (4.18)$$

oder abkürzend als

$$\sigma = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & m \\ \sigma(1) & \sigma(2) & \dots & \sigma(m) \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

geschrieben, dargestellt. Im Übrigen gilt  $|S_M| = m!$  für  $m \in \mathbb{N}$ .

Ferner sollen die folgenden Mengen eingeführt werden: Gegeben seien die beiden Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle = |\prod_k \varphi_k^{n_k^I}\rangle$  und  $|\Phi_J\rangle = |\prod_k \varphi_k^{n_k^J}\rangle$ , sowie die Menge  $M_m = \{i_1, \dots, i_m\}$  der Modenindizes, in welchen sich die Besetzungszahlen  $n_k^I$  und  $n_k^J$  der jeweiligen Modals unterscheiden. Sei nun  $M_A = \{k_1, k_2, \dots, k_M\}$ ,  $|M_A| = M$  die Menge aller möglichen Modenindizes eines Systems mit  $M$  Freiheitsgraden und  $M_I = M_A \setminus M_m = \{j_1, \dots, j_{M-m}\}$  mit  $|M_I| = M - m$  die Differenzmenge der Mengen  $M_A$  und  $M_m$ . Betrachtet wird nun die Vereinigungsmenge von  $M_m$  und einem beliebigen Element  $j_k$ ,  $1 \leq k \leq M - m$  der Menge  $M_I$ , welche durch

$$\tilde{M}_{m,k} = \{M_m \cup \{j_k\} \mid j_k \in M_I\} \quad (4.20)$$

gegeben sei. Die Menge aller bijektiven Selbstabbildungen von  $\tilde{M}_{m,k}$  werde mit  $S_{\tilde{M}_{m,k}}$  bezeichnet, wobei  $\tilde{\sigma} \in S_{\tilde{M}_{m,k}}$  und  $|S_{\tilde{M}_{m,k}}| = (m+1)!$ . Ferner sei die Vereinigungsmenge



von  $M_{m,k}$  und einem beliebigen Element  $j_l, 1 \leq l \leq M - m$  und  $l \neq k$  der Menge  $M_I$  als

$$\tilde{M}_{m,k,l} = \{M_{m,k} \cup \{j_l\} | j_l \in M_I \wedge l \neq k\} \quad (4.21)$$

gegeben. Die Menge aller bijektiven Selbstabbildungen von  $\tilde{M}_{m,k,l}$  werde mit  $S_{\tilde{M}_{m,k,l}}$  bezeichnet, wobei  $\sigma' \in S_{\tilde{M}_{m,k,l}}$  und  $|S_{\tilde{M}_{m,k,l}}| = (m + 2)!$ .

### Nebendiagonalelemente mit $m = 5$

Sei  $M_5 = \{i_1, i_2, i_3, i_4, i_5\}$ . Daraus folgt sofort, dass es aufgrund der Orthogonalität der Modals keine nicht-verschwindenden Beiträge von Integralen mit weniger als fünf Indizes geben kann. Damit verbleiben lediglich Beiträge, welche das Integral  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_t \partial_{q_u} \rangle$  enthalten. Die Summe  $\sum_{vrstu}$  über die  $M^5$  Integrale im Ausdruck (4.1b) reduziert sich damit auf  $5! = 120$  Integrale, deren Indizes alle möglichen Permutationen der Elemente in  $M_5$  umfassen. Unter Verwendung der Zwei-Zeilennotation (4.19) können die Matrixelemente mit  $m = 5$  sehr kompakt dargestellt werden als

$$\langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{VAM,1D}}^{(m=5)} | \Phi_J \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma \in S_{M_5}} \zeta_{\sigma(1)\sigma(2)}^\alpha \zeta_{\sigma(3)\sigma(4)}^\beta \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(1)}) q_{\sigma(2)} \partial_{q_{\sigma(3)}} q_{\sigma(4)} \partial_{q_{\sigma(5)}} \rangle. \quad (4.22)$$

Der Ausdruck (4.22) ist dabei unabhängig von der Anzahl der Moden des Systems.

### Nebendiagonalelemente mit $m = 4$

Sei  $M_4 = \{i_1, i_2, i_3, i_4\}$ . Aufgrund der Orthogonalität der Modals verschwinden Integrale mit weniger als vier verschiedenen Indizes. Besitzt ein Integral exakt vier verschiedene Indizes, so müssen alle Permutationen von  $M_4$  berücksichtigt werden. Für die nicht-verschwindenden Beiträge dieser Integrale ergeben sich in dieser Weise folgende Ausdrücke:

- Die Beiträge der Typen  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_i) q_t \partial_{q_u} \rangle, i \in \{r, s, t, u\}$  weisen identische Vorfaktoren auf und können daher geschickt zusammengefasst werden. Die Summe aller Anteile lässt sich als

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma \in S_{M_4}} \zeta_{\sigma(1)\sigma(2)}^\alpha \zeta_{\sigma(3)\sigma(4)}^\beta \times \left[ \langle \partial_{q_{\sigma(2)}} \partial_{q_{\sigma(4)}} \rangle \left( \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(1)}) q_{\sigma(1)} q_{\sigma(3)} \rangle + \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(3)}) q_{\sigma(3)} q_{\sigma(1)} \rangle \right) + \langle q_{\sigma(1)} q_{\sigma(3)} \rangle \left( \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(2)}) \partial_{q_{\sigma(2)}} \partial_{q_{\sigma(4)}} \rangle + \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(4)}) \partial_{q_{\sigma(4)}} \partial_{q_{\sigma(2)}} \rangle \right) \right] \quad (4.23)$$

schreiben.

- Sei  $\tilde{S}_{M_4}$  definiert als die Teilmenge

$$\tilde{S}_{M_4} = S_{M_4} \setminus \{\sigma \in S_{M_4} \mid \sigma(3) > \sigma(2)\} \quad (4.24)$$

mit  $|\tilde{S}_{M_4}| = 4!/2$ . Da das Integral  $\langle q_r^2 \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) \partial_{q_u} \rangle$  symmetrisch hinsichtlich einer Vertauschung der Indizes  $s$  und  $u$  ist, über alle  $\alpha, \beta$  summiert wird und  $v$  nicht mit den anderen Indizes koppelt, muss lediglich die Teilmenge  $\tilde{S}_{M_4}$  der Indizes berücksichtigt werden. Somit lässt sich der Beitrag von  $\langle q_r^2 \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) \partial_{q_u} \rangle$  als

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma \in \tilde{S}_{M_4}} \zeta_{\sigma(1)\sigma(2)}^\alpha \zeta_{\sigma(1)\sigma(3)}^\beta \langle q_{\sigma(1)}^2 \partial_{q_{\sigma(2)}} \partial_{q_{\sigma(3)}} \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(4)}) \rangle \quad (4.25)$$

darstellen.

- Sei  $S'_{M_4}$  die Teilmenge, welche durch

$$S'_{M_4} = S_{M_4} \setminus \{\sigma \in S_{M_4} \mid \sigma(3) > \sigma(1)\} \quad (4.26)$$

mit  $S'_{M_4} = 4!/2$  gegeben ist. Analoge Betrachtungen wie für  $\langle q_r^2 \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) \partial_{q_u} \rangle$  führen auf einen Beitrag von

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma \in S'_{M_4}} \zeta_{\sigma(1)\sigma(2)}^\alpha \zeta_{\sigma(3)\sigma(2)}^\beta \langle q_{\sigma(1)} \partial_{q_{\sigma(2)}}^2 q_{\sigma(3)} \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(4)}) \rangle \quad (4.27)$$

der Integrale des Typs  $\langle q_r \partial_{q_s}^2 \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_t \rangle$ .

- Aufgrund von Gleichung (4.3) lassen sich die Beiträge von  $\langle q_r \partial_{q_s} q_s \mu_{\alpha\beta}(q_v) \partial_{q_u} \rangle$  und  $\langle q_r \partial_{q_r} \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_t \rangle$  zusammenfassen. Deren Summe ist damit gegeben durch

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma \in S_{M_4}} \left( \zeta_{\sigma(1)\sigma(2)}^\alpha \zeta_{\sigma(2)\sigma(3)}^\beta + \zeta_{\sigma(2)\sigma(3)}^\alpha \zeta_{\sigma(1)\sigma(2)}^\beta \right) \langle q_{\sigma(1)} \partial_{q_{\sigma(2)}} q_{\sigma(2)} \partial_{q_{\sigma(3)}} \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(4)}) \rangle. \quad (4.28)$$

Das einzige Integral mit fünf verschiedenen Indizes besitzt die Form  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_t \partial_{q_u} \rangle$ . In diesem Fall müssen alle Permutationen von  $M_4$  betrachtet werden, wobei ein freier Index  $k$ , welcher  $M - m$  verschiedene Werte annehmen kann, existiert. Für den Beitrag der Integrale  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_t \partial_{q_u} \rangle$  folgt damit

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{k=1}^{M-m} \sum_{\tilde{\sigma} \in \tilde{S}_{M_4, k}} \left[ \zeta_{\tilde{\sigma}(1)\tilde{\sigma}(2)}^\alpha \zeta_{\tilde{\sigma}(3)\tilde{\sigma}(4)}^\beta \langle q_{\tilde{\sigma}(1)} \partial_{q_{\tilde{\sigma}(2)}} q_{\tilde{\sigma}(3)} \partial_{q_{\tilde{\sigma}(4)}} \mu_{\alpha\beta}(q_{\tilde{\sigma}(5)}) \rangle \right]. \quad (4.29)$$

Das Matrixelement  $\langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{VAM,1D}}^{(m=4)} | \Phi_J \rangle$  ergibt sich schließlich als Summe der Ausdrücke (4.23), (4.25), (4.27), (4.28) und (4.29).

### Nebendiagonalelemente mit $m = 3$

Sei  $M_3 = \{i_1, i_2, i_3\}$ . Im Falle von Integralen mit drei verschiedenen Indizes sind die möglichen Indexkombinationen, welche zu nicht-verschwindenden Beiträge führen, durch die Elemente von  $S_{M_3}$  mit  $|S_{M_3}| = 3! = 6$  gegeben. Einige Anteile weisen gleiche oder ähnliche Vorfaktoren auf und können daher folgendermaßen gruppiert werden:

- Die Summe der Beiträge der Integraltypen  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_i) q_r \partial_{q_u} \rangle$ ,  $i \in \{r, s, u\}$  und  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_j) q_t \partial_{q_r} \rangle$ ,  $j \in \{r, s, t\}$  ist gegeben als

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma \in S_{M_3}} \zeta_{\sigma(1)\sigma(2)}^\alpha \zeta_{\sigma(1)\sigma(3)}^\beta \left[ \langle \partial_{q_{\sigma(2)}} \rangle \left( \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(1)}) q_{\sigma(1)}^2 \partial_{q_{\sigma(3)}} \rangle + \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(3)}) \partial_{q_{\sigma(3)}} q_{\sigma(1)}^2 \rangle \right) \right. \\
 & \quad - \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(1)}) q_{\sigma(1)} \partial_{q_{\sigma(1)}} q_{\sigma(3)} \rangle - \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(3)}) q_{\sigma(3)} q_{\sigma(1)} \partial_{q_{\sigma(1)}} \rangle \\
 & \quad \left. + \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(2)}) \partial_{q_{\sigma(2)}} \rangle \left( \langle q_{\sigma(1)}^2 \partial_{q_{\sigma(3)}} \rangle - \langle q_{\sigma(1)} \partial_{q_{\sigma(1)}} q_{\sigma(3)} \rangle \right) \right]. \tag{4.30}
 \end{aligned}$$

- Die Summe der Beiträge der Integraltypen  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_i) q_s \partial_{q_u} \rangle$ ,  $i \in \{r, s, u\}$  und  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_j) q_t \partial_{q_s} \rangle$ ,  $j \in \{r, s, t\}$  ergibt den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma \in S_{M_3}} \zeta_{\sigma(1)\sigma(2)}^\alpha \zeta_{\sigma(2)\sigma(3)}^\beta \left[ \langle q_{\sigma(1)} \rangle \left( \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(2)}) \partial_{q_{\sigma(2)}} q_{\sigma(2)} \partial_{q_{\sigma(3)}} \rangle \right) \right. \\
 & \quad + \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(3)}) \partial_{q_{\sigma(3)}} \partial_{q_{\sigma(2)}} q_{\sigma(2)} \rangle - \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(2)}) \partial_{q_{\sigma(2)}}^2 q_{\sigma(3)} \rangle - \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(3)}) q_{\sigma(3)} \rangle \langle \partial_{q_{\sigma(2)}}^2 \rangle \\
 & \quad \left. + \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(1)}) q_{\sigma(1)} \rangle \left( \langle \partial_{q_{\sigma(2)}} q_{\sigma(2)} \partial_{q_{\sigma(3)}} \rangle - \langle \partial_{q_{\sigma(2)}}^2 q_{\sigma(3)} \rangle \right) \right]. \tag{4.31}
 \end{aligned}$$

- Die Typen  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_s \partial_{q_r} \rangle$  und  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_r \partial_{q_s} \rangle$  liefern in Summe den Beitrag

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma \in S_{M_3}} \zeta_{\sigma(1)\sigma(2)}^\alpha \zeta_{\sigma(1)\sigma(2)}^\beta \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma(3)}) \rangle \left[ \langle q_{\sigma(1)} \partial_{\sigma(1)} \partial_{\sigma(2)} q_{\sigma(2)} \rangle - \langle q_{\sigma(1)}^2 \partial_{\sigma(2)}^2 \rangle \right]. \tag{4.32}
 \end{aligned}$$

Werden Integrale mit genau vier verschiedenen Indizes betrachtet, so verbleibt ein freier Index  $k$ . Es müssen daher alle Kombinationen der Elemente  $S_{M_3}$  mit  $k$  berücksichtigt

werden. Unter Verwendung von Gleichung (4.20) lassen sich die nicht-verschwindenden Beiträge wie folgt schreiben:

- Die Summe der Beiträge resultierend aus  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_i) q_t \partial_{q_u} \rangle$ ,  $i \in \{r, s, t, u\}$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{k=1}^{M-m} \sum_{\tilde{\sigma} \in S_{\tilde{M}_3, k}} \zeta_{\tilde{\sigma}(1)\tilde{\sigma}(2)}^\alpha \zeta_{\tilde{\sigma}(3)\tilde{\sigma}(4)}^\beta \times \\
 & \quad \left[ \langle \partial_{q_{\tilde{\sigma}(2)}} \partial_{q_{\tilde{\sigma}(4)}} \rangle \left( \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\tilde{\sigma}(1)}) q_{\tilde{\sigma}(1)} q_{\tilde{\sigma}(3)} \rangle + \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\tilde{\sigma}(3)}) q_{\tilde{\sigma}(3)} q_{\tilde{\sigma}(1)} \rangle \right) \right. \\
 & \quad \left. + \langle q_{\tilde{\sigma}(1)} q_{\tilde{\sigma}(3)} \rangle \left( \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\tilde{\sigma}(2)}) \partial_{q_{\tilde{\sigma}(2)}} \partial_{q_{\tilde{\sigma}(4)}} \rangle + \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\tilde{\sigma}(4)}) \partial_{q_{\tilde{\sigma}(4)}} \partial_{q_{\tilde{\sigma}(2)}} \rangle \right) \right]. \quad (4.33)
 \end{aligned}$$

- Die Integrale  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_t \partial_{q_i} \rangle$ ,  $i \in \{r, s\}$  und  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_j \partial_{q_u} \rangle$ ,  $j \in \{r, s\}$  führen zu Beiträgen der Form

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{k=1}^{M-m} \sum_{\tilde{\sigma} \in S_{\tilde{M}_3, k}} \zeta_{\tilde{\sigma}(1)\tilde{\sigma}(2)}^\alpha \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\tilde{\sigma}(4)}) \rangle \times \\
 & \quad \left[ \langle q_{\tilde{\sigma}(3)} \rangle \left( \zeta_{\tilde{\sigma}(3)\tilde{\sigma}(2)}^\beta \langle q_{\tilde{\sigma}(1)} \partial_{q_{\tilde{\sigma}(2)}}^2 \rangle + \zeta_{\tilde{\sigma}(3)\tilde{\sigma}(1)}^\beta \langle q_{\tilde{\sigma}(1)} \partial_{q_{\tilde{\sigma}(1)}} \partial_{q_{\tilde{\sigma}(2)}} \rangle \right) \right. \\
 & \quad \left. + \langle \partial_{q_{\tilde{\sigma}(3)}} \rangle \left( \zeta_{\tilde{\sigma}(2)\tilde{\sigma}(3)}^\beta \langle q_{\tilde{\sigma}(1)} \partial_{q_{\tilde{\sigma}(2)}} q_{\tilde{\sigma}(2)} \rangle + \zeta_{\tilde{\sigma}(1)\tilde{\sigma}(3)}^\beta \langle q_{\tilde{\sigma}(1)}^2 \partial_{q_{\tilde{\sigma}(1)}} \partial_{q_{\tilde{\sigma}(2)}} \rangle \right) \right]. \quad (4.34)
 \end{aligned}$$

Schließlich wird das einzige Integral mit fünf verschiedenen Indizes,  $\langle q_r \partial_{q_s} \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_t \partial_{q_u} \rangle$ , betrachtet. Die Indizes der Menge  $M_3$  legen drei der insgesamt fünf Freiheitsgrade fest. Folglich müssen alle Kombinationen von  $M_3$  mit den freien Indizes, welche Elemente der Differenzmenge  $M_I = M_A \setminus M_3$  sind, berücksichtigt werden. Unter Verwendung von Gleichung (4.21) ergibt sich

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{k=1}^{M-m} \sum_{l=1}^{M-m-1} \sum_{\sigma' \in S_{\tilde{M}_3, k, l}} \zeta_{\sigma'(1)\sigma'(2)}^\alpha \zeta_{\sigma'(3)\sigma'(4)}^\beta \langle \mu_{\alpha\beta}(q_{\sigma'(5)}) q_{\sigma'(1)} \partial_{q_{\sigma'(2)}} q_{\sigma'(3)} \partial_{q_{\sigma'(4)}} \rangle. \quad (4.35)$$

Die Summe der Ausdrücke (4.30), (4.31), (4.32), (4.33), (4.34) und (4.35) ergibt das Matrixelement  $\langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{VAM,1D}}^{(m=3)} | \Phi_J \rangle$ .

**Nebendiagonalelemente mit  $m = 2$  und  $m = 1$** 

Da für diese Fälle keine wesentlichen Vereinfachungen, welche zu einer nennenswerten Rechenzeitersparnis führen, möglich sind, werden diese nicht diskutiert.

**Diagonalelemente**

Alle Terme, welche das Integral  $\langle \partial_{q_i} \rangle$  beinhalten, verschwinden aufgrund von Gleichung (4.2a). Die verbleibenden Beiträge ungleich null ergeben folgende Ausdrücke:

- Die Beiträge von Anteilen, welche Integrale mit genau zwei verschiedenen Indizes enthalten, können als

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_s \sum_{r<s} \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{sr}^\beta \times \\
 & \quad \left[ \frac{1}{2} (\langle \mu_{\alpha\beta}(q_r) q_r \partial_{q_r} \rangle + \langle \mu_{\alpha\beta}(q_s) q_s \partial_{q_s} \rangle - \langle \mu_{\alpha\beta}(q_r) \partial_{q_r} q_r \rangle - \langle \mu_{\alpha\beta}(q_s) \partial_{q_s} q_s \rangle) \right. \\
 & \quad \left. - \langle \mu_{\alpha\beta}(q_r) q_r^2 \partial_{q_s}^2 \rangle - \langle \mu_{\alpha\beta}(q_s) q_s^2 \partial_{q_r}^2 \rangle - \langle \mu_{\alpha\beta}(q_s) \partial_{q_s}^2 q_r^2 \rangle - \langle \mu_{\alpha\beta}(q_r) \partial_{q_r}^2 q_s^2 \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

geschrieben werden.

- Die Anteile von Integralen mit genau drei verschiedenen Indizes ergeben in Summe den Beitrag

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{rst} \left[ \frac{1}{2} (-\zeta_{rs}^\alpha \zeta_{tr}^\beta + \zeta_{tr}^\alpha \zeta_{rs}^\beta) \langle \mu_{\alpha\beta}(q_s) \partial_{q_s} q_t \rangle + (\zeta_{rs}^\alpha \zeta_{ts}^\beta + \zeta_{ts}^\alpha \zeta_{rs}^\beta) \langle \mu_{\alpha\beta}(q_r) q_r q_t \partial_{q_s}^2 \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{ts}^\beta \langle \mu_{\alpha\beta}(q_s) \partial_{q_s}^2 q_r q_t \rangle + \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{rs}^\beta \langle \mu_{\alpha\beta}(q_t) \rangle \left( \frac{1}{4} + \langle q_r^2 \partial_{q_s}^2 \rangle \right) \right].
 \end{aligned} \tag{4.37}$$

- Der Beitrag des Integrals  $\langle q_r \partial_{q_s}^2 \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_t \rangle$  ist gegeben durch

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{vrst} \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{ts}^\beta \langle \mu_{\alpha\beta}(q_v) q_r \partial_{q_s}^2 q_t \rangle. \tag{4.38}$$

Insgesamt setzt sich das Matrixelement  $\langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{VAM,1D}}^{(m=0)} | \Phi_I \rangle$  additiv aus den Ausdrücken (4.36), (4.37) und (4.38) zusammen.

### 4.3.4. Effizienz der Implementierung

Um die Effizienzsteigerung des Algorithmus bei Verwendung des oben erläuterten Ansatzes zu quantifizieren, wurden Benchmark-Rechnungen für die drei Systeme  $B_2H_6$ ,  $C_2H_5F$  und  $C_3H_4$  durchgeführt. Obgleich die erforderliche Rechenzeit zur Berücksichtigung der VAM-Terme nicht von der gewählten Ordnung der Potentialflächen abhängt, wurden dennoch innerhalb aller Rechnungen Kopplungen bis einschließlich vierter Ordnung innerhalb der PES berücksichtigt (siehe Unterkapitel 4.2), da sich dies für die genannten Systeme als hinreichend zur Erzeugung akkurater Ergebnisse herausgestellt hat. Die initialen Konfigurationsräume für die VCI-Rechnungen wurden dabei wie folgt gewählt: Im Falle von  $C_2H_5F$  wurden Konfigurationen mit maximal fünf gleichzeitig angeregten Moden ( $n_{\text{ex}} = 5$ ) und einer maximalen Anregung von fünf ( $n_{\text{max}} = 5$ ) innerhalb einer bestimmten Mode zugelassen. Die Rechnungen für  $B_2H_6$  und  $C_3H_4$  wurden mit  $n_{\text{ex}} = 6$  und  $n_{\text{max}} = 6$  ( $n_{\text{ex}} = 7$  für  $C_3H_4$ ) durchgeführt. Für alle Systeme wurde innerhalb der Konfigurationen die Summe der Besetzungsquantenzahlen auf 15 limitiert ( $n_{\text{sum}} = 15$ ). Hierbei ergeben sich größenordnungsmäßig initiale Konfigurationsräume von  $N_{\text{conf,init.}} \approx 14 \cdot 10^6$  ( $B_2H_6$ ),  $34 \cdot 10^6$  ( $C_3H_4$ ) und  $9 \cdot 10^6$  ( $C_2H_5F$ ). Um den Rechenaufwand des alten Algorithmus mit dem des neuen Algorithmus vergleichen zu können, wurden Rechenzeiten zur Auswertung aller VCI-Matrixelemente, welche innerhalb der Berechnung aller Übergänge vom Schwingungsgrundzustand in erste angeregte Zustände anfallen, bestimmt. Für die Systeme  $C_2H_5F$  und  $B_2H_6$  wurden demnach 19 Eigenenergien hoher Genauigkeit ermittelt. Im Falle von  $C_3H_4$  wurden zusätzlich erste Obertöne mit einer Frequenz kleiner  $2500 \text{ cm}^{-1}$  berechnet. Dies resultiert in zwei Datensätzen für die erforderlichen Rechenzeiten, wobei einer mithilfe des alten Algorithmus basierend auf einem „Prescreening“ der Vorfaktoren ermittelt wurde („Ref.“) und der andere mithilfe des im Rahmen dieser Arbeit implementierten Algorithmus, basierend auf dem oben erläuterten Ansatz („Opt.“). Die absoluten Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$  für den Matrixaufbau und die zugehörigen Rechenzeitersparnisse  $s_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}} = \Delta t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}} / t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Ref.})$  mit  $\Delta t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}} = t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Ref.}) - t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Opt.})$  sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

An dieser Stelle soll genauer auf die verwendeten Operatoren eingegangen werden. Alle in Tabelle 4.1 angegebenen Rechenzeiten beinhalten, neben den Anteilen zur Bestimmung der VAM-Terme (4.1), auch andere Anteile gemäß Gleichung (2.79), wobei davon die Auswertung der Anteile resultierend aus den Potentialflächen bezogen auf die Rechenzeit den größten Anteil liefern. Hinsichtlich der VAM-Terme werden folgende Situationen unterschieden: Gemäß Gleichung (4.1) wurden Rechnungen unter ausschließlicher Berücksichtigung der VAM-Terme nullter Ordnung (Gleichung (4.1a),  $\hat{H}_{\text{VAM,0D}}$ ) durchgeführt. Die zusätzliche Berücksichtigung von Beiträgen erster Ordnung (Gleichung (4.1b)) für

### 4.3. Berechnung von Schwingungsdrehimpulsbeiträgen

Tabelle 4.1.: Absolute Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$  [s] für die Auswertung der VCI-Matrix abhängig vom verwendeten Operator ( $\hat{H}_{\text{VAM}}$ : keine Berücksichtigung der VAM-Terme). Die Werte beziehen sich auf (i) die alte Implementierung basierend auf einem „Prescreening“ [123] (Referenzrechenzeit, „Ref.“) und (ii) die Implementierung basierend auf den Gleichungen in den Abschnitten 4.3.2 und 4.3.3 (optimierte Implementierung, „Opt.“). Die Rechenzeiterparnisse  $s_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$  sind in Prozent angegeben. Die relativen Rechenzeiten beziehen sich auf Rechnungen, in welchen der VAM-Operator nicht berücksichtigt wurde. Die absoluten Rechenzeiten betragen hierbei 4377,6 s ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ ), 1936,9 s ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) und 2625,0 s ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ). Für die Systeme  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  enthalten alle angegebenen Zeiten alle Fundamentalübergänge, für  $\text{C}_3\text{H}_4$  wurden zusätzlich die ersten Obertöne unter  $2500 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Innerhalb der Rechnungen mit  $\hat{H}_{\text{VAM,1D}}$  wurde jeweils lediglich der Schwingungsgrundzustand berechnet. Alle Rechenzeiten enthalten außerdem den Anteil zur Berechnung der Terme der Potentialflächen. Angelehnt an [199].

Operator	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$			$\text{B}_2\text{H}_6$			$\text{C}_3\text{H}_4$		
	$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Ref.)	$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Opt.)	$s_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$	$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Ref.)	$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Opt.)	$s_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$	$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Ref.)	$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Opt.)	$s_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$
$\hat{H}_{\text{VAM,0D}}$	315024	14588	95,4	20368	2780	86,3	59787	4805	92,0
$\hat{H}_{\text{VAM,0D}}/\hat{H}_{\text{VAM}}$	72,0	3,3		10,5	1,4		22,8	1,8	
$\hat{H}_{\text{VAM,1D}}^{(\text{diag})}$	395442	17277	95,6	80573	3854	95,2	102245	5966	94,2
$\hat{H}_{\text{VAM,1D}}^{(\text{diag})}/\hat{H}_{\text{VAM}}$	90,3	3,9		41,6	2,0		38,6	2,3	
$\hat{H}_{\text{VAM,1D}}$			91,9			92,0			94,3

alle VCI-Matrixelemente wird mit  $\hat{H}_{\text{VAM,1D}}$  abgekürzt. Da sich die größten Korrekturen hinsichtlich der VAM-Terme für die Diagonaleinträge der VCI-Matrix ergeben und die Auswertung der Terme erster Ordnung sehr aufwendig ist, wurden ebendiese in manchen Rechnungen nur für die Diagonalelemente ausgewertet, was mit  $\hat{H}_{\text{VAM,1D}}^{(\text{diag})}$  bezeichnet wird. Um den Einfluss der VAM-Terme auf die Gesamtrechenzeit zu interpretieren, wurden darüber hinaus Rechnungen ohne jegliche Berücksichtigung derselben durchgeführt ( $\hat{H}_{\text{VAM}}$ ). Die relativen Rechenzeiten in Tabelle 4.1 beziehen sich auf diese Werte.

Die Ergebnisse sollen zunächst am Beispiel von Allen diskutiert werden. Abbildung 4.1 zeigt die Rechenzeiten zur Bestimmung aller VCI-Matrixelemente innerhalb der Berechnung der genannten Übergänge für Allen mithilfe der Implementierung basierend auf den in den Abschnitten 4.3.2 und 4.3.3 dargestellten Gleichungen ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Opt.})$ ) und jener basierend auf einer Vorauswahl von Indexkombinationen ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Ref.})$ ), wobei verschiedene Operatoren verwendet wurden. Um die Größenordnung der Effekte zu visualisieren, wurde eine Referenzrechnung ohne jegliche Optimierung des Codes (d.h. es wurde eine unmittelbare Implementierung („Brute-Force“-Implementierung) von

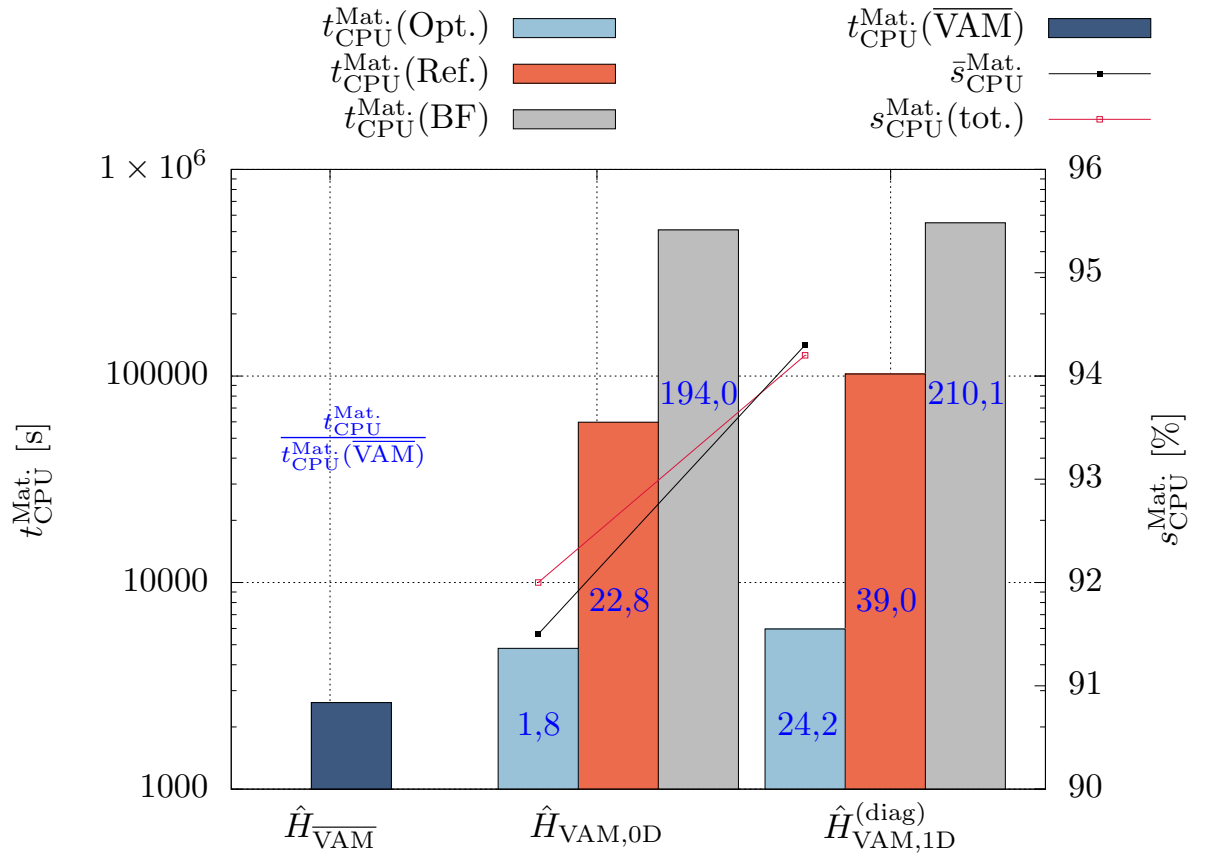


Abbildung 4.1.: Vergleich der Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$  für die Auswertung der VCI-Matrix verschiedener Implementierungen zur Berechnung der VAM-Beiträge („Brute-Force“-Implementierung („BF“), Implementierung basierend auf einer Vorauswahl von Indexkombinationen („Ref.“) und Implementierung basierend auf den Gleichungen (4.10), (4.12), (4.15) und (4.16) (0D) sowie den Gleichungen aus Abschnitt 4.3.3 (1D) („Opt.“)), abhängig vom verwendeten Operator. Die dargestellten Werte beziehen sich auf die Berechnung der Fundamentalbanden sowie der ersten Obertöne mit einer Frequenz kleiner  $2500 \text{ cm}^{-1}$  von Allen, d.h. 19 Frequenzen wurden bestimmt. Relative Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}/t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\overline{\text{VAM}})$  hinsichtlich einer Rechnung ohne Berücksichtigung der VAM-Terme ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\overline{\text{VAM}})$ ) sind in dunkelblau gegeben. Die zweite y-Achse zeigt die Rechenzeiterparnisse in Bezug auf die vorherige Implementierung, wobei die mittlere Rechenzeiterparnis pro Zustand  $\bar{s}_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$  in schwarz und die absolute Ersparnis  $s_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{tot.})$  in rot dargestellt ist.



Gleichung (4.1) zugrunde gelegt) durchgeführt ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat}}(\text{BF})$ ). Wie bereits erwähnt beinhalten alle Rechenzeiten außerdem die Berechnung der Anteile resultierend aus den Potentialflächen. Da sich, je nach dem ob VAM-Beiträge berücksichtigt werden oder nicht, die Konfigurationsräume zum Teil deutlich unterscheiden können, werden hier die Rechenzeiten, welche die Potentialanteile beinhalten, verglichen. Um zumindest die Größenordnung der erforderlichen Rechenzeit zur Auswertung der Potentialanteile zu visualisieren, zeigt die dunkelblaue Säule den Rechenaufwand für eine entsprechende Rechnung ohne Berücksichtigung der VAM-Beiträge ( $\hat{H}_{\text{VAM}}$ ). Die Zahlen in den Säulen geben jeweils die relative Rechenzeit hinsichtlich der Rechnung ohne VAM-Terme an. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die erste y-Achse, welche die Gesamtrechenzeit angibt, eine logarithmische Darstellung besitzt, während die zweite y-Achse, welche die Rechenzeiterparnis der neuen Implementierung bezogen auf die vorherige [123] angibt, eine lineare Skalierung aufweist.

Wie Abbildung 4.1 deutlich zeigt, führt die Verwendung der Gleichungen (4.10), (4.12), (4.15) und (4.16) (0D) und der Gleichungen aus Abschnitt 4.3.3 (1D) zu erheblichen Rechenzeiterparnissen. Die mittlere Ersparnis pro Zustand liegt dabei bei 91,5%, während die absolute Ersparnis 92,0% beträgt. Diese großen Werte werden hauptsächlich über die Fälle  $m = 4$  und  $m = 3$  generiert, da diese die größte Reduktion hinsichtlich der Anzahl der aufzusummierenden Elemente erzielen. Zusätzlich kann in diesen Fällen die Vorberechnung einzelner Größen maximal ausgenutzt werden. Für Allen äußert sich die Berücksichtigung der VAM-Beiträge nullter Ordnung damit insgesamt lediglich in einem Faktor von ungefähr 1,8 (statt 22,8) in der Rechenzeit.

Basierend auf den Werten in Tabelle 4.1 ergibt sich, dass der auf den Gleichungen aus den Abschnitten 4.3.2 und 4.3.3 beruhende Algorithmus bei Berücksichtigung der VAM-Beiträge nullter Ordnung im Mittel ungefähr zwölf mal schneller ist als der Referenzalgorithmus. Werden zusätzlich VAM-Beiträge erster Ordnung für die Diagonalelemente bestimmt, lässt sich circa ein Faktor 20 gewinnen, bei der Berechnung von Terme nullter und erster Ordnung für alle Matrixelemente ein Faktor zwölf (siehe Tabelle 4.1). Verglichen mit dem notwendigen Rechenaufwand zur Bestimmung der Potentialanteile stellt die Berücksichtigung der VAM-Terme nullter Ordnung, welche einen Großteil der physikalisch relevanten Beiträge abdecken und in vielen Fällen die Situation ausreichend erfassen, unter Verwendung des in dieser Arbeit entwickelten Algorithmus keinen rechenzeittechnischen Engpass mehr dar. Damit ist eine standardmäßige Betrachtung dieser Terme möglich. Es soll darauf hingewiesen werden, dass sich alle folgenden Rechenzeiten, sofern nicht explizit anders gekennzeichnet, auf den optimierten Algorithmus hinsichtlich der Berechnung der VAM-Terme beziehen.

## 4.4. Einführung von Konfigurationsklassen

Im vorangegangenen Unterkapitel wurde eine Technik zur Reduktion des Rechenaufwands für die Bestimmung eines einzelnen Matrixelementes vorgestellt. In diesem Unterkapitel liegt der Fokus auf einer Verringerung der Anzahl der nötigen Auswertungen von Matrixelementen, welche basierend auf einer effizienten Ausnutzung von Slater-Condon-ähnlichen Regeln umgesetzt wird.

Innerhalb der VCI-Programmstruktur existieren zwei Teile, welche die Berechnung von Matrixelementen erfordern und gleichzeitig einen großen Teil der Gesamtrechenzeit stellen, die Auswertung der VCI-Matrix und die Konfigurationsselektion. In vielen Fällen dominiert die Konfigurationsselektion die Gesamtrechenzeit. Der Rechenaufwand beider Teile steigt mit der Dimension des Konfigurationsraumes, wobei sich qualitativ folgende Skalierungen ergeben:

- Innerhalb der Konfigurationsselektion werden alle Konfigurationen, welche nicht Bestandteil des aktuellen Korrelationsraumes sind, mithilfe des VMP2-ähnlichen Kriteriums (2.117) hinsichtlich ihres Energiebeitrags überprüft. Die obere Grenze der Summe in Gleichung (2.117) ist dabei durch die Anzahl  $N_{\text{conf,sel.}}(a)$  der selektierten Konfigurationen im aktuellen Iterationsschritt  $a$  gegeben. Der Ausdruck innerhalb der Summe muss  $(N_{\text{conf,init.}} - N_{\text{conf,sel.}}(a))$ -mal ausgewertet werden, wobei  $N_{\text{conf,init.}}$  die Anzahl der Konfigurationen des initialen Konfigurationsraumes bezeichnet. Offensichtlich wächst einerseits der erforderliche Rechenaufwand für die Bestimmung eines einzelnen Terms (2.117) drastisch mit wachsendem  $N_{\text{conf,init.}}$ , andererseits hängt die Summe der Elemente von  $N_{\text{conf,sel.}}$  ab.
- Im Gegensatz dazu beträgt die Anzahl der VCI-Matrixelemente, welche in einem gegebenen Iterationsschritt neu berechnet werden müssen, aufgrund der Hermitizität der VCI-Matrix ungefähr  $\frac{1}{2}(N_{\text{conf,sel.}}^2(a+1) - N_{\text{conf,sel.}}^2(a))$ . Dies gilt, sofern die Matrixelemente der vorangegangenen Iteration im Speicher gehalten wurden und daher nicht in jedem Schritt erneut bestimmt werden müssen, wie es in der hier betrachteten Implementierung der Fall ist.

Um nun die Anzahl der zu berechnenden Matrixelemente zu reduzieren, bietet sich in einem ersten Schritt die Ausnutzung der Orthogonalität der Basisfunktionen hinsichtlich der Ordnung des betrachteten Operators an. Auf diese Weise können verschwindende Elemente im Voraus aussortiert werden, ohne sie explizit auszuwerten. Dies führt auf Slater-Condon-ähnliche Regeln. Nichtsdestotrotz verbleibt, vor allem innerhalb der Konfigurationsselektion, welche in diesem Zusammenhang eine Skalierung mit  $N_{\text{conf,init.}}$

aufweist, ein hoher Rechenaufwand. In diesem Unterkapitel wird eine Methode präsentiert, mithilfe welcher der verbleibende Rechenaufwand durch geschicktes Gruppieren einzelner Konfigurationen zu Blöcken bestehend aus Elementen gleicher Eigenschaften, welche im Folgenden als (Konfigurations-)Klassen bezeichnet werden, reduziert werden kann. Im Zuge dessen werden, anstelle einzelner Konfigurationen, diese Klassen den Schleifenstrukturen zugrunde gelegt, was zum Teil einen immensen Vorteil hinsichtlich der Rechenzeit zur Folge hat.

##### 4.4.1. Methode und technische Umsetzung

Die VCI-Wellenfunktion, welche in einer bestimmten Iteration vorliegt, kann im aktuellen Konfigurationsraum gemäß Gleichung (2.116) dargestellt werden. Auf technischer Ebene werden innerhalb der hier betrachteten konfigurationsselektiven Implementierung des VCI-Verfahrens zwei verschiedene Listen verwendet:

- (i) Die Liste der (binär-codierten) Elemente des initialen Konfigurationsraumes, welche zur Bestimmung des Energiebeitrags einer einzelnen Konfiguration gemäß Gleichung (2.117) dient, und
- (ii) die Liste der bereits aufgrund des Ausdrucks (2.117) selektierten Konfigurationen, welche der Darstellung der VCI-Wellenfunktion (2.116) sowie der VCI-Matrix dient und zur Anwendung des VMP2-artigen Kriteriums im darauffolgenden Selektionsschritt verwendet wird.

An dieser Stelle setzt folgende, von Taras Petrenko entwickelte, Grundidee an: Die einzelnen Konfigurationen in den oben genannten Listen werden auf eine Weise zu Blöcken (Klassen) zusammengefasst, sodass ein Block hinsichtlich der Referenzkonfiguration  $|\Phi_0\rangle$  der VCI-Entwicklung (2.114) solche Konfigurationen enthält, welche sich in den gleichen Moden von  $|\Phi_0\rangle$  unterscheiden. Im Rahmen der Auswertung von Matrixelementen kann die entsprechende Schleifenstruktur so angepasst werden, dass anstelle einzelner Konfigurationen lediglich die Klassen durchlaufen werden. Da alle Konfigurationen einer Klasse die gleichen Eigenschaften bei Überprüfung der Slater-Condon-ähnlichen Regeln aufweisen, kann auf eine individuelle Testung einzelner Konfigurationen verzichtet werden. Liefert eine Klasse einen nicht-verschwindenden Beitrag, so werden die einzelnen Elemente bestimmt. Dieses Konzept wurde in einer ersten Version bereits von Petrenko innerhalb der Konfigurationsselektion des in MOLPRO verfügbaren VCI-Algorithmus implementiert, allerdings existierten soweit weder eine mathematische Formulierung des Ansatzes noch Benchmark-Rechnungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die oben erläuterte Grundidee um folgende Aspekte ergänzt und weiterentwickelt, sowie folgende Verallgemeinerungen vorgenommen:

- Im Falle nicht-Abelscher Systeme liegt gemäß der in Kapitel 3 beschriebenen Methoden keine einzelne Referenzkonfiguration vor. Die Verwendung der Klassen in obigem Sinne wurde daher so modifiziert, dass die Verwendung beliebiger Referenzfunktionen erlaubt ist. Dies ermöglicht die Nutzung des Konzepts auch im Zusammenhang mit der Berechnung von nicht-Abelschen Systemen. Die Implementierung der Konfigurationsselektion wurde hinsichtlich dessen angepasst.
- Um den Ansatz auch für die Selektion unter Berücksichtigung mehrerer Zustände gemäß Gleichung (3.36) nutzen zu können, wurde die Implementierung der Klassen innerhalb der Konfigurationsselektion entsprechend erweitert.
- Das erweiterte Konzept wurde auf die Routine zur Auswertung der VCI-Matrix angewandt und entsprechende Schleifenstrukturen implementiert. Dieser Aspekt gestaltet sich in der technischen Umsetzung anspruchsvoll, sofern lediglich die innerhalb eines Iterationsschrittes neu hinzugekommenen Matrixelemente bestimmt werden sollen. Dafür wurde eine passende Struktur relevanter Größen festgelegt.
- Es wurde eine angepasste Sortierung der Konfigurationen innerhalb der oben genannten Listen vorgenommen, welche sicherstellt, dass eine möglichst große Anzahl an Matrixelementen nicht explizit ausgewertet werden muss. Dies besitzt sowohl für den Matrixaufbau als auch für die Konfigurationsselektion Vorteile hinsichtlich der Rechenzeit.
- Es wurde eine mathematische Formulierung des Ansatzes aufgestellt, welche auch die oben genannten Punkte beinhaltet.
- Um die Rechenzeiterparnis zu quantifizieren, wurden systematische Benchmark-Rechnungen für den Matrixaufbau und die Konfigurationsselektion durchgeführt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

#### **Sortierung der Konfigurationen innerhalb des Konfigurationsraumes und Klassenstruktur**

Um die Slater-Condon-ähnlichen Regeln möglichst effizient anzuwenden und infolgedessen eine deutlich geringere Anzahl an Matrixelementen innerhalb (a) der Konfigurationsselektion und (b) des Matrixaufbaus explizit auswerten zu müssen, wurde eine Vorsortierung

der Konfigurationen im initialen Konfigurationsraum vorgenommen. In einem zweiten Schritt werden die Konfigurationen zu (möglichst großen) Klassen zusammengefasst.

Um die Zuordnung zu einer bestimmten Klasse vorzunehmen, wird folgendes Kriterium angewandt: Betrachtet werden zwei Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle$  und  $|\Phi_J\rangle$ . Sei  $M_m(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle)$  mit  $|M_m(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle)| = m$  die Menge der Moden, in welchen sich die Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle$  und  $|\Phi_J\rangle$  in den entsprechenden Quantenzahlen unterscheiden. Eine Klasse wird dabei von all jenen Konfigurationen  $|\Phi_K\rangle$  gebildet, welche hinsichtlich einer Referenzkonfiguration  $|\Phi_R\rangle$  dasselbe  $M_m(|\Phi_R\rangle, |\Phi_K\rangle)$  aufweisen. Der Vorteil dieser Definition liegt auf der Hand: Im Zuge des Aufbaus der VCI-Matrix und insbesondere der Konfigurationsselektion gemäß Gleichung (2.117) verschwindet das entsprechende Integral, wenn für zwei Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle$  und  $|\Phi_J\rangle$  die Bedingung  $|M_m(|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle)| > P$  erfüllt ist, wobei  $P$  die Ordnung des betrachteten Operators angibt. Folglich führt eine Sortierung des initialen Konfigurationsraumes hinsichtlich  $M_m$  zu zusammenhängenden Blöcken in der entsprechenden Liste, welche Konfigurationen mit gleichen Eigenschaften bezüglich verschwindender Integrale beinhalten. Auf technischer Ebene bedeutet dies, dass anstatt einzelne Konfigurationen auf einen Beitrag gemäß der Slater-Condon-ähnlichen Regeln zu überprüfen oder sogar jedes einzelne Integral explizit zu berechnen, lediglich der Beitrag einer Klasse überprüft werden kann. Erst wenn eine bestimmte Klasse beiträgt, werden die entsprechenden Matrixelemente explizit ausgewertet, andernfalls kann die ganze Klasse vernachlässigt werden. Dies führt offensichtlich zu der Möglichkeit, eine große Anzahl an Elementen gleichzeitig zu vernachlässigen. Die Schleifenstrukturen innerhalb der Implementierung beziehen sich dann auf die Klassen anstelle einzelner Konfigurationen, was (a) die Anzahl der nötigen if-Abfragen signifikant reduziert und (b) erheblich kleinere Schleifenlängen zur Folge hat. Beide Aspekte resultieren in Vorteilen hinsichtlich der Rechenzeit.

Eng verbunden mit dieser Definition der Klassen ist die Reihenfolge der Konfigurationen in den oben genannten Listen. Um einen möglichst großen Rechenvorteil zu generieren, sollte die Anzahl der Elemente innerhalb einer Klasse so groß wie möglich sein. In diesem Zusammenhang ist daher die Erzeugung der Konfigurationsliste für den initialen Konfigurationsraum (Konfigurationsgenerator) ausgehend von der Konfiguration, welche in ihren Besetzungszahlen denen des harmonischen Referenzzustandes entspricht (nur Abelsche Systeme), vorteilhaft. Im Vergleich zur der Verwendung der Konfiguration, welche den Schwingungsgrundzustand repräsentiert, ist zudem der Speicherbedarf zur Hinterlegung der Klassenstrukturen geringer. Aus diesem Grund wird für den initialen Konfigurationsraum die erstgenannte Sortierung verwendet. Einen weiteren Vorteil dessen stellt die Erfüllung der Brillouin-Bedingung dar.

Ebenso würde die oben gewählte Sortierung auch für die Liste der selektierten Konfigurationen zu Klassen maximaler Größe führen. Diese Struktur wurde aus folgenden Gründen jedoch nicht umgesetzt: Die Liste, welche die selektierten Konfigurationen beinhaltet, wird innerhalb der Konfigurationsselektion angelegt. Die Sortierung ihrer Elemente zielt auf eine Minimierung des Rechenaufwands an verschiedenen Stellen im Programmfluss ab, wie beispielsweise innerhalb des Matrixaufbaus. Es stellte sich heraus, dass der Vorteil, welcher sich an diesen Stellen ergibt, größer ist, als die zusätzliche Rechenzeiterparnis basierend auf den Klassen, wenn eine hinsichtlich dessen optimierte Sortierung verwendet werden würde. Ebenso würde eine intermediäre Umsortierung der Liste den Rechenvorteil, generiert durch ebendiese, aufheben. Aus diesem Grund wurde die Sortierung der Liste der selektierten Konfigurationen nicht verändert und stattdessen innerhalb des Matrixaufbaus auf die Erzeugung von Unterlisten, welche die Gesamtliste in Abschnitte mit der vorteilhaftesten Struktur unterteilen, zurückgegriffen (siehe Abschnitt „Matrixaufbau“).

### Konfigurationsselektion

Der im Rahmen dieser Arbeit eingeführte mathematische Formalismus zur Beschreibung der Klassen und der implementierten Schleifenstrukturen soll am Beispiel der Konfigurationsselektion ausführlich dargestellt werden, da im Zuge dieser beide oben genannte Listen zum Tragen kommen, während innerhalb des Matrixaufbaus nur letztere relevant ist.

Sei  $K_{\text{init}}$ ,  $|K_{\text{init}}| = N_{\text{conf,init}}$  die Menge der Konfigurationen des initialen Konfigurationsraumes. Die Menge der Konfigurationen des Konfigurationsraumes im Iterationsschritt  $a$  (selektierte Konfigurationen) werde mit  $K_{\text{sel}}(a)$ ,  $|K_{\text{sel}}(a)| = N_{\text{conf,sel}}(a)$  bezeichnet. Allgemein kann das VMP2-ähnliche Kriterium (2.117) für die Konfigurationsselektion bei Verwendung der Slater-Condon-ähnlichen Regeln umgeschrieben werden zu

$$\epsilon_{\mathcal{I}J}^{(a+1)} = \frac{\left| \sum_{\substack{K \in K_{\text{sel}}(a) \wedge |M_m(|\Phi_K\rangle, |\Phi_J\rangle)| \leq P \\ \sum_{K \in K_{\text{sel}}(a)} N_{\text{conf,sel}}(a)}} C_{(\mathcal{I})K}^{(a)} \langle \Phi_K | \hat{H}'_{\mathcal{I}} | \Phi_J \rangle \right|^2}{\bar{E}_{\mathcal{I}}^{(a)} - \bar{E}_J}, \quad (4.39)$$

wobei  $P$  die maximale Ordnung in  $\hat{H}'_{\mathcal{I}}$  bezeichnet und  $|\Phi_J\rangle \in K_{\text{init}} \setminus K_{\text{sel}}(a)$  gilt. Da  $\hat{H}'_{\mathcal{I}}$  keine VAM-Terme beinhaltet, gilt  $P = n_P$ , d.h.  $P$  ist gegeben durch die maximale Ordnung der innerhalb der Potentialflächen auftretenden Kopplungsterme. Gleichung (4.39) stellt dabei die Grundlage für Referenzrechnungen dar, da hier die Slater-Condon-Regeln zwar ausgenutzt, jedoch auf jede Konfiguration einzeln angewandt werden. Alle

Referenzrechenzeiten, welche im Folgenden dargestellt sind, beziehen sich auf eine solche Implementierung.

Ferner soll nun die mathematische Beschreibung der (Konfigurations-)Klassen eingeführt werden. Eine Klasse  $C_{M_m}$  sei definiert als eine Menge

$$C_{M_m} = \{|\Phi_1^{M_m}\rangle, |\Phi_2^{M_m}\rangle, \dots, |\Phi_{|C_{M_m}|}^{M_m}\rangle\}. \quad (4.40)$$

von Konfigurationen  $|\Phi_I\rangle$ , welche ein gemeinsames  $M_m(|\Phi_R\rangle, |\Phi_I\rangle)$  aufweisen. Die Referenzkonfiguration  $|\Phi_R\rangle$  stellt dabei bei Betrachtung Abelscher Systeme die Referenzkonfiguration  $|\Phi_0\rangle$  der Entwicklung der VCI-Wellenfunktion dar. Gemäß den in Kapitel 3 dargestellten Methoden ist zur Darstellung einer Wellenfunktion für nicht-Abelsche Systeme bei Verwendung reeller Basisfunktion eine einzelne Konfiguration nicht ausreichend. Die Referenzwellenfunktion besteht in diesen Fällen aus einer Linearkombination mehrerer Konfigurationen. Im Zusammenhang mit einer Nutzung der Klassen für die Konfigurationsselektion (beziehungsweise des Matrixaufbaus) ist eine getrennte Betrachtung dieser Bestandteile jedoch nicht nötig. Um den Rechen- sowie Speicheraufwand für die Klassen selbst so gering wie möglich zu halten, wird für  $|\Phi_R\rangle$  eine der in der Referenzwellenfunktion enthaltenen Basisfunktionen ausgewählt<sup>5</sup>. Es ist dabei darauf zu achten, dass die Konfiguration gewählt wird, welche den verwendeten Konfigurationsraum in möglichst wenige Klassen aufteilt und die einzelnen Klassen damit möglichst viele Elemente beinhalten.

Mithilfe der Definition (4.40) können die Mengen  $K_{\text{sel}}(a)$  und  $K_{\text{init}} \setminus K_{\text{sel}}(a)$  durch die Vereinigungsmengen

$$K_{\text{sel}}(a) = \bigcup_{\tau=1}^{N_{C,\text{sel}}(a)} C_{M_m,\tau}^{\text{sel}} \quad (4.41)$$

und

$$K_{\text{init}} \setminus K_{\text{sel}}(a) = \bigcup_{\rho=1}^{N_{C,\text{n sel}}(a)} C_{M_m,\rho}^{\text{n sel}}, \quad (4.42)$$

ausgedrückt werden, wobei  $N_{C,\text{sel}}(a)$  die Anzahl der Klassen, welche in der Menge der selektierten Konfigurationen im Iterationsschritt  $a$  enthalten sind, bezeichnet und  $N_{C,\text{n sel}}(a)$  die Anzahl der Klassen des initialen Konfigurationsraumes. In beiden Fällen wird die

---

<sup>5</sup>An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass für nicht-Abelsche Punktgruppen die Referenz zur Erzeugung der Konfigurationsliste des initialen Konfigurationsraumes immer die Konfiguration mit den Quantenzahlen des Schwingungsgrundzustands ist. Dies ist erforderlich, um eine ausgewogene Betrachtung aller Basisfunktionen zu gewährleisten, führt aber andererseits zu Klassen geringerer Größe und einer unvermeidbaren Verletzung der Brillouin-Bedingung. In diesem Fall wird die ausgewogene Berücksichtigung der Basisfunktionen der Rechenzeitersparnis vorgezogen.

oben beschriebene Sortierung zugrunde gelegt.

Unter Verwendung der Klassen (4.41) und (4.42) kann Gleichung (4.39) geschrieben werden als

$$\epsilon_{\mathcal{I}J}^{(a+1)} = \frac{\left| \sum_{\tau: |M_m(|\Phi_1^\tau\rangle, |\Phi_J\rangle)| \leq P} \sum_{K=1}^{N_{C, \text{sel}}(a)} \sum_{\tau}^{|C_{M_m, \tau}^{\text{sel}}|} C_{(\mathcal{I})K}^{(a)} \langle \Phi_K | \hat{H}'_{\mathcal{I}} | \Phi_J \rangle \right|^2}{\bar{E}_{\mathcal{I}}^{(a)} - \bar{E}_J}. \quad (4.43)$$

In diesem Zusammenhang wird ein bestimmtes Element  $\epsilon_{\mathcal{I}J}^{(a+1)}$  nur dann explizit berechnet, wenn  $|\Phi_J\rangle \in C_{M_m}^{\text{sel}}$  mit  $|M_m(|\Phi_1^\tau\rangle, |\Phi_J\rangle)| \leq P$  gilt, d.h.  $|\Phi_J\rangle$  muss ein Element einer beitragenden Klasse der Konfigurationen des initialen Konfigurationsraumes sein. Auf technischer Ebene werden dazu jeweils die ersten Elemente<sup>6</sup> einer jeden Klasse auf die Bedingung

$$|M_m(|\Phi_1^\tau\rangle, |\Phi_J\rangle)| \leq P \quad (4.44)$$

getestet, wobei  $\tau \in C_{M_m}^{\text{sel}}$  und  $\rho \in C_{M_m}^{\text{sel}}$  gilt. In einem zweiten Schritt wird eine Liste der beitragenden Paare erzeugt und schließlich alle verbleibenden Kombinationen explizit ausgewertet.

In ähnlicher Weise wird die Klassenstruktur im Rahmen der Selektion bezüglich mehrerer Zustände gemäß Gleichung (3.36) berücksichtigt. Es ergibt sich der Ausdruck

$$\epsilon_{\mathcal{I}_{\text{res}}J}^{(a+1)} = \sum_{\bar{\mathcal{I}} \in \mathcal{I}_{\text{res}}(a)} \frac{\left| \sum_{\tau: |M_m(|\Phi_1^\tau\rangle, |\Phi_J\rangle)| \leq P} \sum_{K=1}^{N_{C, \text{sel}}(a)} \sum_{\tau}^{|C_{M_m, \tau}^{\text{sel}}|} C_{(\bar{\mathcal{I}})K}^{(a)} \langle \Phi_K | \hat{H}'_{\bar{\mathcal{I}}} | \Phi_J \rangle \right|^2}{\bar{E}_{\bar{\mathcal{I}}}^{(a)} - \bar{E}_J}. \quad (4.45)$$

In diesem Zusammenhang wird ausgenutzt, dass die verschiedenen Zustände innerhalb des gleichen Konfigurationsraumes dargestellt sind. Aus diesem Grund muss die Unterteilung desselben in die verschiedenen Klassen nur einmal vorgenommen werden.

Bezogen auf die Effizienz des beschriebenen Konzeptes hinsichtlich der Rechenzeit sind zwei Aspekte hervorzuheben: Erstens wird die Summe über alle Konfigurationen des aktuellen Konfigurationsraumes im Iterationsschritt  $a$  in Gleichung (2.117) bzw. (4.39) durch die Summe über alle Klassen ersetzt. Die entsprechende Schleifenlänge ist in letzterem Fall deutlich kleiner. Nur wenn eine Klasse einen nicht-verschwindenden Beitrag gemäß der Slater-Condon-ähnlichen Regeln besitzt, werden die Matrixelemente der betreffenden Klasse explizit ausgewertet. Zweitens werden die Klassen der in einem bestimmten Iterationsschritt verbliebenen nicht-selektierten Konfigurationen gefiltert,

---

<sup>6</sup>Da alle Elemente einer Klassen die gleichen Eigenschaften aufweisen, wird der Einfachheit halber das erste Element ausgewählt.



wobei die Größe dieses Raumes deutlich größer ist als der Raum der bereits selektierten Konfigurationen. Zusammengenommen resultiert dies auf technischer Ebene in einer Schleifenstruktur bestehend aus vier anstelle von zwei Schleifen. Dabei ist für die Effizienz entscheidend, dass der initiale Konfigurationsraum sehr viel besser zur effizienten Berücksichtigung der Slater-Condon-ähnlichen Regeln geeignet ist als der Raum der selektierten Konfigurationen, da ersterer deutlich größere Klassen und überdies eine vorteilhaftere Sortierung aufweist.

### **Aufbau der VCI-Matrix**

Auf ähnliche Weise wie bei der Konfigurationsselektion wurden die Klassen innerhalb des Aufbaus der VCI-Matrix berücksichtigt. Im Rahmen dessen gilt allerdings  $P = \max(n_P, n_{\text{VAM}})$ , wobei  $n_{\text{VAM}}$  die Ordnung des größten Kopplungsterms innerhalb der VAM-Terme (4.1) bezeichnet. Bei Berücksichtigung von VAM-Beiträgen nullter Ordnung ist  $n_{\text{VAM}} = 4$ . Ein entscheidender Unterschied zur Konfigurationsselektion besteht jedoch darin, dass in diesem Fall ausschließlich die Menge (4.41) relevant ist. Wie bereits erwähnt sollen in einer bestimmten Iteration nur solche Matrixelemente berechnet werden, welche mit den in diesem Iterationsschritt selektierten Konfigurationen zusammenhängen. Dabei ist die Liste der „neuen“ Konfigurationen relativ kurz und die enthaltenen Klassen beinhalten daher relativ wenige Elemente. Dies lässt eine geringere Ersparnis in Bezug auf die Rechenzeit erwarten. Hinzu kommt die unvorteilhafte Sortierung innerhalb der Liste der selektierten Konfigurationen. Erweist sich die Sortierung der Konfigurationen nach der Iteration, in welcher sie selektiert worden sind, zwar an anderen Programmstellen als vorteilhaft, so erschwert diese jedoch eine maximale Ausnutzung der Slater-Condon-ähnlichen Regeln an dieser Stelle. Aus den oben genannten Gründen soll die Struktur der Liste jedoch beibehalten werden. Aus rechenzeittechnischen Gründen kommt ebenso wenig eine temporäre Umsortierung der Liste in Frage. Um dennoch die Klassenstruktur nutzen zu können und eine Rechenzeiterparnis zu generieren, wurde die Liste der selektierten Konfigurationen abschnittsweise betrachtet und für jeden Abschnitt, welcher alle Konfigurationen, die in einer bestimmten Iteration selektiert worden sind, enthält, neue Klassen definiert. Die erste Konfiguration des Abschnitts dient dabei als Referenzkonfiguration. Innerhalb der Unterlisten kann damit die Klassenstruktur ausgenutzt werden.

Tabelle 4.2.: Absolute Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$  [s] für die Konfigurationsselektion gemäß des VMP2-artigen Kriteriums („Ref.“: Referenzalgorithmus, „Opt.“: mithilfe von Klassen optimierter Algorithmus). Die Werte beziehen sich auf die Summe der Rechenzeiten aller Iterationen bei Berechnung aller Fundamentalbanden. Allen Rechnungen liegt der Operator  $\hat{H}_{\text{VAM},0\text{D}}$  zugrunde. Die Rechenzeiterparnisse  $s_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$  [%] hängen nicht explizit vom VAM-Operator ab, da dieser nicht in Gleichung (2.117) eingeht. Angelehnt an [200].

System	PES	$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ (Ref.)	$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ (Opt.)	$s_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ (tot.) [%]	$\bar{s}_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ [%]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	3D	6659572,2	136559,5	98,0	98,1
	4D	4020021,1	652234,4	83,8	84,0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3D	851357,3	25220,1	97,0	95,7
	4D	263132,0	41849,6	84,1	85,0
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	3D	632625,0	22198,1	96,5	97,2
	4D	576226,6	99502,2	82,7	85,0

#### 4.4.2. Ergebnisse der Benchmark-Rechnungen

Um die Rechenzeiterparnisse, welche aus der Verwendung der Konfigurationsklassen resultieren, zu ermitteln, wurden Benchmark-Rechnungen für die Systeme B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Tabellen 4.2 (Konfigurationsselektion) und 4.3 (VCI-Matrixaufbau) zusammengefasst. Eine graphische Illustration der Rechenzeiten ist beispielhaft für das System Allen in Abbildung 4.2 dargestellt.

Da der Einfluss der Klassen auf die Rechenzeit von der Ordnung des betrachteten Operators innerhalb der zu bestimmenden Matrixelemente abhängt, wurden zweierlei Datensätze untersucht: In Bezug auf den Rechenaufwand zum Aufbau der VCI-Matrix wurden Potentialflächen, welche Kopplungsterme bis einschließlich der dritten und vierten Ordnung beinhalten, zugrunde gelegt, während die VAM-Terme entweder bis einschließlich der nullten Ordnung berücksichtigt oder vollständig vernachlässigt wurden. Je nach vorliegender Kombination ergibt sich ein anderer Wert für  $P$ . Da die Konfigurationsselektion gemäß Gleichung (2.117) keine Abhängigkeit vom VAM-Operator aufweist ( $\hat{H}'$  enthält keine VAM-Beiträge), wurden in diesem Rahmen 3D- bzw. 4D-Potentialflächen verwendet und jeweils VAM-Terme nullter Ordnung berücksichtigt.

Um den initialen Konfigurationsraum zu beschränken, wurde die maximale Summe aller Quantenzahlen innerhalb der Konfiguration auf 15 limitiert ( $n_{\text{sum}} = 15$ ), während die Anzahl gleichzeitig angeregter Moden auf sechs begrenzt wurde ( $n_{\text{ex}} = 6$ ). Für Allen

Tabelle 4.3.: Gesamtrechnenzeiten  $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$  [s] und Rechenzeitersparnisse  $s_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$  in Bezug auf den VCI-Matrixaufbau innerhalb der Berechnung aller Fundamentalbanden in Abhängigkeit vom verwendeten Operator. Die Potentialentwicklung wurde nach den 3D- bzw. 4D-Termen abgebrochen. Der VAM-Operator wurde bis einschließlich der Terme nullter Ordnung ( $\hat{H}_{\text{VAM},0\text{D}}$ ) bzw. nicht ( $\hat{H}_{\overline{\text{VAM}}}$ ) berücksichtigt. Angelehnt an [200].

System	PES	Operator	$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Ref.)	$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Opt.)	$s_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (tot.) [%]	$\bar{s}_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ [%]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	3D	$\hat{H}_{\overline{\text{VAM}}}$	2237,1	659,1	70,5	46,2
	3D	$\hat{H}_{\text{VAM},0\text{D}}$	19515,2	17224,0	11,7	4,4
	4D	$\hat{H}_{\overline{\text{VAM}}}$	6026,2	5376,4	10,8	10,2
	4D	$\hat{H}_{\text{VAM},0\text{D}}$	27327,8	24198,0	11,5	9,8
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3D	$\hat{H}_{\overline{\text{VAM}}}$	2028,6	751,0	63,0	46,2
	3D	$\hat{H}_{\text{VAM},0\text{D}}$	3566,2	2808,2	21,3	14,3
	4D	$\hat{H}_{\overline{\text{VAM}}}$	1911,2	1710,8	10,5	8,9
	4D	$\hat{H}_{\text{VAM},0\text{D}}$	3047,0	2822,5	7,4	6,1
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	3D	$\hat{H}_{\overline{\text{VAM}}}$	534,6	191,7	64,1	46,9
	3D	$\hat{H}_{\text{VAM},0\text{D}}$	1792,8	1580,3	11,9	7,2
	4D	$\hat{H}_{\overline{\text{VAM}}}$	1471,4	1241,7	15,6	10,0
	4D	$\hat{H}_{\text{VAM},0\text{D}}$	2592,6	2467,0	4,8	3,5

wurde eine maximale Anregung von sieben ( $n_{\text{max}} = 7$ ) pro Mode zugelassen, während für B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  $n_{\text{max}} = 6$  und für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F  $n_{\text{max}} = 5$  verwendet wurden. Für alle Systeme wurden alle Fundamentalbanden bestimmt und die benötigte Rechenzeit für (a) den Matrixaufbau ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ ) und (b) die Konfigurationsselektion ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ ) ermittelt. Als Referenzwerte dienen Rechenzeiten ohne die Verwendung von Klassen.

Wie Abbildung 4.2 veranschaulicht, sind die Rechenzeiten für die Konfigurationsselektion (zwei Säulenpaare ganz rechts) erheblich größer als für den Matrixaufbau (vier Säulenpaare ganz links). Die Referenzrechnung ohne Verwendung der Klassen ist mit „Ref.“ gekennzeichnet, während die optimierten Zeiten unter Verwendung der Klassenstruktur mit „Opt.“ abgekürzt werden. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die erste y-Achse, welche die absoluten Rechenzeiten zeigt, eine logarithmische Skalierung aufweist. Die zweite y-Achse (lineare Skala) und die zugehörigen Linien geben unterdessen die mittlere ( $\bar{s}_{\text{CPU}}$ ) bzw. absolute ( $s_{\text{CPU}}(\text{tot.})$ ) Rechenzeitersparnis an.

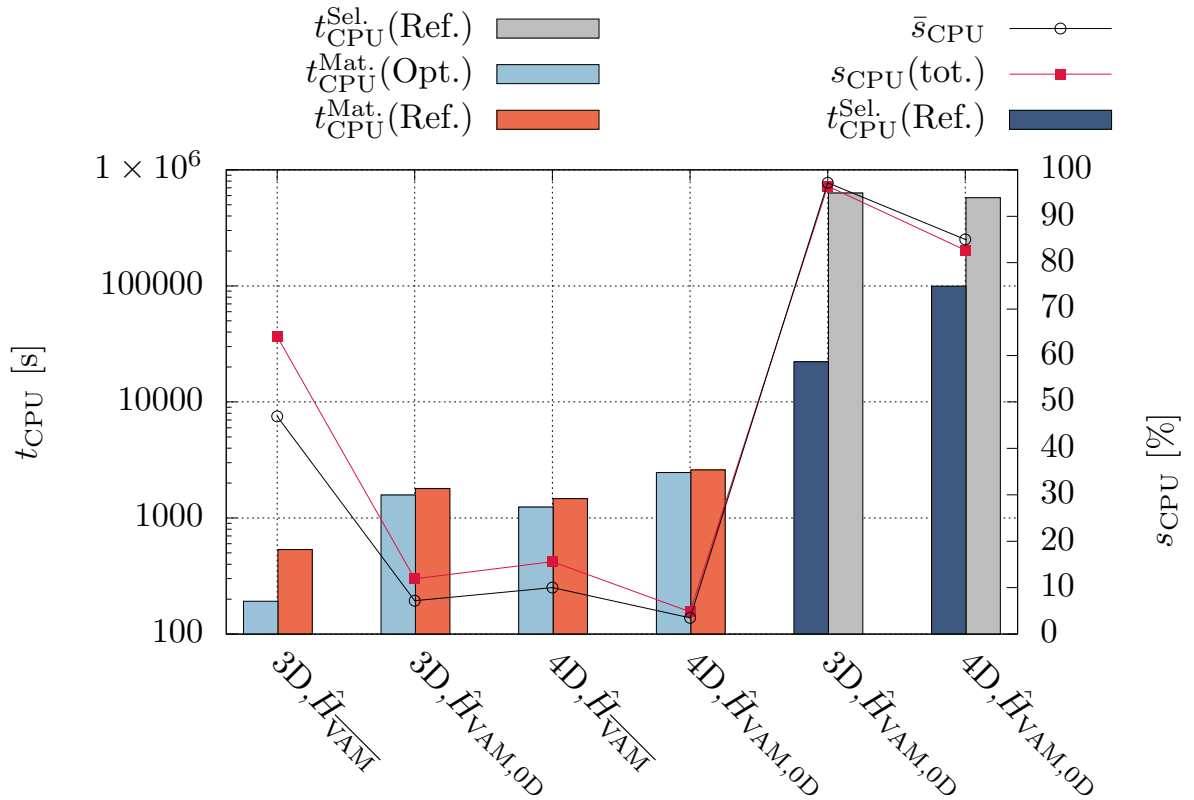


Abbildung 4.2.: Vergleich der Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$  und  $t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$  für den Matrixaufbau bzw. die Konfigurationsselektion mithilfe des VMP2-artigen Kriteriums (a) unter Verwendung von Klassen („Opt.“) und (b) unter Berücksichtigung einzelner Konfigurationen („Ref.“) (logarithmische Darstellung). Die Werte beziehen sich auf die Berechnung der Fundamentalbanden von  $\text{C}_3\text{H}_4$ , das heißt elf Zustände wurden bestimmt. Die Ordnung der Mehrmodenentwicklung des verwendeten Potentials wird mit „3D“ bzw. „4D“ angegeben. Die zweite y-Achse (lineare Skalierung) zeigt die absolute sowie mittlere Rechenzeiterparnis.

### Konfigurationsselektion

Die beiden Säulengruppen ganz rechts in Abbildung 4.2 zeigen die Rechenzeiten für die Konfigurationsselektion für  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Da die VAM-Beiträge innerhalb Gleichung (2.117) nicht berücksichtigt werden, hat das Einbeziehen ebendieser in der VCI-Rechnung (nur im Matrixaufbau) lediglich einen indirekten Einfluss auf die für die Konfigurationsselektion benötigte Rechenzeit. Aus Abbildung 4.2 wird deutlich ersichtlich, dass das

Zusammenfassen von Konfigurationen zu Klassen gegenüber einer separaten Betrachtung einzelner Konfigurationen in erheblichen Vorteilen bezüglich der Rechenzeit resultiert.

Offensichtlich führt die Verwendung eines 3D-Potentials, welches Kopplungen von bis zu drei beteiligten Moden beinhaltet, zu größeren Einsparungen als die Verwendung eines 4D-Potentials, da in ersterem Fall wesentlich mehr Integrale aufgrund der Slater-Condon-ähnlichen Regeln verschwinden. Aus diesem Grund können bei der Verwendung von Klassen mehr Blöcke vernachlässigt werden. Ist ein bestimmtes Potential vorgegeben, so steigt die Rechenzeiterparnis, welche durch die Klassen generiert wird, außerdem mit der Größe (a) des Systems und (b) des Korrelationsraumes. Beide Faktoren führen zu einer wachsenden Anzahl an Elementen in den einzelnen Klassen, wodurch die Rechenzeit abnimmt. Es soll darauf hingewiesen werden, dass zur Berechnung von Zuständen, welche allgemein ein relativ schlechtes Konvergenzverhalten aufweisen (vor allem CH-/BH-Streckschwingungen) bei Verwendung eines 3D-Potentials im Vergleich zu einem 4D-Potential eine deutlich höhere Anzahl an Iterationen nötig ist. Aus diesem Grund ist die Rechenzeit  $t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}(\text{Ref.})$  für alle in Tabelle 4.2 dargestellten Systeme bei Berücksichtigung eines 4D-Potentials kleiner. Werden Klassen zur Optimierung der Rechenzeit verwendet, so wird dieser Effekt durch die wesentlich größere Ersparnis für  $P = 3$  überkompensiert.

An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass die Sortierung der Konfigurationen innerhalb des initialen Konfigurationsraumes eine zentrale Rolle hinsichtlich der Rechenzeiterparnisse spielt. Der Ausdruck innerhalb der Summe von Gleichung (4.39) muss für alle Konfigurationen  $|\Phi_J\rangle$ , welche nicht Teil des aktuellen Korrelationsraumes sind, ausgewertet werden. Dabei kann es sich um eine große Anzahl handeln ( $N_{\text{conf,init.}} - N_{\text{conf,sel.}}(a)$ ). Unter Verwendung der oben beschriebenen Sortierung wird der initiale Konfigurationsraum in eine minimale Anzahl von Klassen maximaler Größe aufgeteilt. Zur Illustration soll beispielhaft der Grundzustand von Allen betrachtet werden, zu dessen Bestimmung der initiale Konfigurationsraum aus 30.926.490 Konfigurationen besteht. Diese Konfigurationen können gemäß des Verfahrens in 9946 Klassen unterteilt werden, d.h. eine Klasse beinhaltet im Mittel 3108 Basisfunktionen, wobei die Klassengröße zwischen 6 und 4501 liegt. Da viele zugehörige Integrale innerhalb der Summe keinen Beitrag liefern, führt dies zu relativ kurzen Listen beitragender Blöcke. Lediglich die Konfigurationen der prinzipiell beitragenden Klassen werden mithilfe des VMP2-artigen Kriteriums hinsichtlich ihrer Relevanz überprüft. Dieses Vorgehen resultiert in einer maximalen Anzahl an Konfigurationen, welche bereits im Voraus vernachlässigt werden können.

Insgesamt führt die Verwendung des beschriebenen Verfahrens im Mittel (bezogen auf alle drei untersuchten Systeme, siehe Tabelle 4.2) auf eine absolute Rechenzeiterparnis von ungefähr 97% für 3D-Potentiale und 83% für 4D-Potentiale.

### VCI-Matrixaufbau

Hinsichtlich des Matrixaufbaus spielen beide Ordnungen, die des Potentials und die des VAM-Operators, eine Rolle. Der größte rechenzeittechnische Vorteil besteht dann, wenn ein 3D-Potential vorliegt und keine VAM-Beiträge innerhalb des Watson-Operators berücksichtigt werden. Beispielfhaft soll hierbei der Wert von 64,1% im Falle von Allen genannt werden. Dieses Verhalten ist nicht überraschend, da für einen 3-Moden-Operator die Anzahl der Klassen, welche nicht berücksichtigt werden müssen, deutlich größer ist als wenn ein 4-Moden-Operator vorliegt. Folglich können mehr Matrixelemente vernachlässigt werden.

Die Ersparnisse in den anderen drei Fällen (3D-Potential in Kombination mit 0D-VAM-Termen, 4D-Potential ohne Berücksichtigung von VAM-Termen beziehungsweise mit VAM-Beiträgen nullter Ordnung) sind größenordnungsmäßig ähnlich, da die Ordnung des Gesamtoperators jeweils  $P = 4$  beträgt. Sie liegen für Allen zwischen 4,8% und 15,6%. Die anderen untersuchten Systeme (siehe Tabelle 4.3) zeigen qualitativ dasselbe Verhalten. Im Mittel (bezogen auf alle drei Systeme) ergeben sich Rechenzeiterparnisse von ungefähr 66% für den ersten Fall und 12% für die drei anderen Fälle.

Unabhängig vom zugrunde liegenden Operator fällt der Rechenvorteil, welcher durch die Verwendung der Klassen erzielt wird, innerhalb des Matrixaufbaus deutlich geringer aus als innerhalb der Konfigurationsselektion. Dies liegt im Wesentlichen in der technischen Umsetzung der VCI-Implementierung begründet. Wie bereits erwähnt weist die Liste der selektierten Konfigurationen zum Zwecke der Effizienzsteigerung des Algorithmus eine spezielle Sortierung auf, konkret sind die Konfigurationen nach Iterationen sortiert. Auf diese Art können Informationen wiederverwertet werden, wodurch unnötige Neuberechnungen bestimmter Größen vermieden werden. Aus diesem Grund wurde die in diesem Zusammenhang vorteilhafte Sortierung beibehalten. Dies hat zur Folge, dass die optimale Struktur hinsichtlich der Klassen nur innerhalb der in einer Iteration selektierten Konfigurationen gegeben ist, was zu einer Aufteilung der Liste in sinnvoll nutzbare Bereiche führt. Da die VCI-Matrix auf Grundlage der bereits selektierten Konfigurationen ausgewertet wird, liegen viel kleinere Klassen vor als es im Rahmen der Konfigurationsselektion der Fall ist.

Obgleich die Rechenzeiterparnis für die hier betrachteten Systeme relativ moderat ausfällt, so steigt die Effizienz der Klassenstruktur dennoch mit der Systemgröße. Es soll angemerkt werden, dass im Falle einer nicht-iterativen VCI-Implementierung bzw. eines vollständigen Matrixaufbaus ausgehend von einer optimal sortierten Liste die Rechenzeiterparnisse wesentlich größer wären. Im Allgemeinen können mithilfe der Klassen umso größere Vorteile hinsichtlich der Rechenzeit erzielt werden, je größer die

Anzahl der Moden des Systems und/oder die Dimension des Korrelationsraumes ist.

## 4.5. Diagonalisierung von Unterräumen

Zustände, welche sich energetisch gesehen in Bereichen hoher Zustandsdichte befinden, zeigen oftmals ein vergleichsweise langsames Konvergenzverhalten innerhalb konfigurationsselektiver Algorithmen. In diesem Kapitel wird ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes und implementiertes Verfahren präsentiert, welches die Konvergenz solcher Schwingungsenergien und VCI-Wellenfunktionen, basierend auf einer Optimierung der Referenzwellenfunktion, verbessert. Dazu wird ein geeigneter Unterraum des initialen Konfigurationsraumes ausgewählt und die VCI-Matrix in diesem Raum diagonalisiert. Die Referenzwellenfunktion kann auf diese Weise durch statische Korrelationseffekte ergänzt werden, was schließlich die Konvergenz des VCI-Verfahrens in genannten Situationen erhöht. Es wurden ausführliche Benchmark-Rechnungen durchgeführt, wobei das Hauptaugenmerk Fundamentalübergängen der CH-Streckschwingungen galt, da diese oftmals ein vergleichsweise schlechtes Konvergenzverhalten aufweisen.

### 4.5.1. Ansatz und Implementierung

Wie bereits beschrieben, ist der Ausgangspunkt des betrachteten VCI-Algorithmus die Erzeugung eines initialen Konfigurationsraumes. Dieser wird beschränkt durch (a) die maximal zugelassene Anzahl an Moden, welche innerhalb einer Konfiguration angeregt sind ( $n_{\text{ex,init.}}$ ), (b) die maximale Anregung innerhalb eines Oszillators ( $n_{\text{max,init.}}$ ) und (c) die Summe aller Besetzungsquantenzahlen innerhalb eines Hartree-Produktes ( $n_{\text{sum,init.}}$ ). Der Index „init.“ kennzeichnet dabei die Zugehörigkeit der Größen zum initialen Konfigurationsraum  $K_{\text{init.}}$ . Für die anschließende Konfigurationsselektion werden im ersten Iterationsschritt die in Kapitel 3 beschriebenen Referenzfunktionen für die Wellenfunktion (2.116) verwendet. Im einfachsten Fall, für Abelsche Systeme, beschrieben in Normalkoordinaten, ist die Referenzwellenfunktion durch ein einzelnes Hartree-Produkt, die entsprechende VSCF-Wellenfunktion, gegeben. Für die übrigen Fälle (nicht-Abelsche Systeme und/oder LNCs, RNCs, RLNCs) werden die in Kapitel 3 diskutierten physikalisch sinnvollen Linearkombinationen, welche alle relevanten Informationen abdecken, herangezogen. Die Referenzwellenfunktion für die in Abschnitt 2.4.3 beschriebene Konfi-

gurationsselektion ist im ersten Iterationsschritt daher gegeben als

$$|\Psi_{\mathcal{I}}(1)\rangle = \begin{cases} |\Phi_0\rangle & \text{Abelsche Systeme (NC)} \\ \sum_k c_k |\Phi_k\rangle & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.46)$$

mit den Koeffizienten  $c_k$  aus Unterkapitel 3.4. Es soll darauf hingewiesen werden, dass gemäß Gleichung (2.117) alle Konfigurationen des initialen Konfigurationsraumes auf ihre Relevanz zur Beschreibung der Referenzwellenfunktion überprüft werden. Unter Verwendung der Startvektoren (3.2) beziehungsweise (3.26), welche die Darstellung der harmonischen Pendanten der Funktion (4.46) in  $K_{\text{sel}}(a)$  darstellen, wird der Eigenzustand der VCI-Matrix im selektierten Korrelationsraum ermittelt. Per Definition ist Konvergenz dann erreicht, wenn die Differenz der Zustandsenergien des Zustands von Interesse in zwei aufeinanderfolgenden Iterationen eine Differenz kleiner als ein bestimmter Schwellwert aufweist. Die Implementierung des beschriebenen Schemas wird im Folgenden als Referenzalgorithmus zur Ermittlung von Referenzrechenzeiten verwendet.

Der in diesem Unterkapitel vorgestellte Ansatz zielt auf eine Verbesserung des Konvergenzverhaltens von Zuständen, für welche eine hohe Anzahl Iterationen bis zum Erreichen des Schwellwertes benötigt werden, ab. Dazu werden im Wesentlichen zwei Schritte im oben beschriebenen Referenzalgorithmus modifiziert:

- (i) Die Referenzwellenfunktion (4.46) für die Konfigurationsselektion wird durch eine Funktion ersetzt, welche zusätzlich statische Korrelationseffekte erfasst. Zur Konstruktion einer solchen Funktion wird ein geeigneter Unterraum (im Folgenden mit dem Index „subsp.“ gekennzeichnet) des initialen Konfigurationsraumes definiert, welcher Konfigurationen beinhaltet, die Resonanzen mit dem Referenzzustand aufweisen. Analog zu der Notation zur Beschreibung des initialen Konfigurationsraumes werden die Werte, welche die Größe des Unterraumes charakterisieren, mit  $n_{\text{ex,subsp.}}$ ,  $n_{\text{max,subsp.}}$  und  $n_{\text{sum,subsp.}}$  bezeichnet. Die Menge der Konfigurationen, welche Elemente des Unterraumes sind, sei  $K_{\text{subsp.}}$ . Für gewöhnlich stellen Fermi- oder Darling-Dennison-Resonanzen die wichtigsten Resonanzen dar. Aus diesem Grund wird die Einschränkung des Unterraumes durch  $n_{\text{ex,subsp.}} = 3$ ,  $n_{\text{max,subsp.}} = 3$  und  $n_{\text{sum,subsp.}} = 4 - 5$ , abhängig von der Größe des initialen Konfigurationsraumes, vorgenommen. Die Werte beziehen sich dabei auf die Referenzkonfiguration  $|\Phi_0\rangle$  und nicht auf die Konfiguration des Grundzustandes. Es soll hervorgehoben werden, dass der Unterraum in der gleichen Art und Weise wie der initiale Konfigurationsraum konstruiert wird. Folglich wird nicht ein Unterraum hinsichtlich der Moden verwendet, sondern die Konfigurationen werden gemäß der Parameter  $n_{\text{ex,subsp.}}$ ,



$n_{\max, \text{subsp.}}$  und  $n_{\text{sum, subsp.}}$  ausgewählt, was einer Gleichbehandlung aller Moden unabhängig vom betrachteten harmonischen Zustand entspricht<sup>7</sup>. In den meisten Fällen decken die oben genannten Werte die meisten relevanten Resonanzen ab, aber können jedoch, sofern nötig, erhöht werden, d.h. es gilt stets  $K_{\text{subsp.}} \subset K_{\text{sel}}(a)$  mit  $a \geq 1$ .

Der so erhaltene Unterraum wird anschließend diagonalisiert und der dem harmonischen Ausgangszustand entsprechende Eigenvektor mithilfe des Überlappungsintegrals (3.1) bzw. (3.25) identifiziert. Dieser Eigenzustand kann als

$$|\Psi_{\mathcal{I}}(1)\rangle = \sum_{J \in K_{\text{subsp.}}} C_{(\mathcal{I})J}^{\text{diag}} |\Phi_J\rangle, \quad (4.47)$$

geschrieben werden, wobei mit  $C_{(\mathcal{I})J}^{\text{diag}}$  die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten bezeichnet werden. Zum Zwecke der Konfigurationsselektion wird der Zustand (4.47) dann anstelle der Wellenfunktion (4.46) verwendet. Es soll angemerkt werden, dass in diesem Zusammenhang alle  $|\Phi_J\rangle \in K_{\text{subsp.}}$ , unabhängig von ihrem Beitrag gemäß des Kriteriums (2.117), dem Raum der selektierten Konfigurationen hinzugefügt werden.

- (ii) Anstelle der Verwendung der Darstellung des harmonischen Pendantes des Zustands (4.46) in  $K_{\text{sel}}$  gemäß Gleichung (3.2) bzw. (3.26), wird nun der Eigenzustand (4.47) als Startvektor für die iterative Eigenwertbestimmung mithilfe des RACE-Algorithmus verwendet. Vor allem für Zustände, welche einen ausgeprägten Resonanzcharakter aufweisen, führt dies zu einer erhöhten Stabilität des VCI-Algorithmus vom Beginn der Iterationen an.

Die Modifikationen (i) und (ii) haben vielfältige Auswirkungen: Zu Beginn der VCI-Rechnung (d.h. im ersten Iterationsschritt) wird die tatsächliche Wellenfunktion des gesuchten Zustands besser durch den Ausdruck (4.47) als durch (4.46) beschrieben, da erstgenannter zusätzlich Informationen hinsichtlich Resonanzen enthält, welche in der Beschreibung mittels der harmonischen Näherung fehlen. Aus diesem Grund werden anschließend (in folgenden Iterationsschritten) selektierte Konfigurationen besser zur Beschreibung der exakten Wellenfunktion geeignet sein, da relevante Kopplungen von Beginn der Rechnung an berücksichtigt werden. Folglich nimmt auch die Anzahl der nicht relevanten Konfigurationen, welche gewissermaßen fälschlicherweise aufgrund einer

<sup>7</sup>Der Ansatz, zunächst einen Unterraum von Konfigurationen zu betrachten, ist mit dem in [138] präsentierten Konzept verwandt. Allerdings werden in dem hier beschriebenen Vorgehen Resonanzeffekte explizit berücksichtigt, was zu einem allgemeineren Ansatz führt.

unausgewogenen Betrachtung in den Raum der selektierten Konfigurationen aufgenommen werden, ab. Letztendlich kann dies zu kleineren finalen Korrelationsräumen (nach Konvergenz) führen. Zusätzlich gewinnt die gesamte Rechnung an numerischer Stabilität, insbesondere bei der Berechnung von Zuständen mit ausgeprägtem Resonanzcharakter.

Die Effekte der beschriebenen Anpassungen auf die Rechenzeit hängt dabei zum einen vom System und zum anderen vom betrachteten Zustand ab: Einerseits können die intermediären Korrelationsräume  $K_{\text{sel}}(a)$  in den jeweiligen Iterationsschritten im Vergleich zum Referenzalgorithmus kleiner ausfallen. In diesem Fall können alle drei Hauptbestandteile des Algorithmus (d.h. Matrixaufbau, Eigenwertbestimmung und Konfigurationsselektion) mit einem geringeren Rechenaufwand durchgeführt werden. Andererseits kann, im Vergleich zum Referenzalgorithmus, bis zum Erreichen von Konvergenz eine geringere Anzahl an Iterationen nötig sein, da der selektierte Konfigurationsraum den Zielzustand besser abbildet. In der Konsequenz wird Konvergenz unter Verwendung der Diagonalisierung von Unterräumen schneller erreicht. Beide Effekte wurden im Rahmen der Benchmark-Rechnungen beobachtet und können sich in einigen Fällen auch aufsummieren, was im Folgenden diskutiert wird.

#### 4.5.2. Einfluss auf das Konvergenzverhalten - Benchmark-Rechnungen

Um zu zeigen, dass Startnäherungen der Form (4.47), welche über eine Diagonalisierung geeigneter Unterräume erhalten werden, zu einem verbesserten Konvergenzverhalten für Zustände in Bereichen hoher Zustandsdichte führen, wurden Benchmark-Rechnungen für die CH- bzw. BH-Streckschwingungen von  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  durchgeführt. Dazu wurden Potentialflächen mit  $n_P = 4$  (siehe Unterkapitel 4.2) verwendet und die VAM-Terme bis einschließlich der nullten Ordnung berücksichtigt. In allen Rechnungen wurde der initiale Konfigurationsraum durch die Parameter  $n_{\text{ex,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 6$  und  $n_{\text{sum,init.}} = 15$  beschränkt. Zur Festlegung des relevanten Unterraumes wurden die Werte  $n_{\text{ex,subsp.}} = 3$ ,  $n_{\text{max,subsp.}} = 3$  und  $n_{\text{sum,subsp.}} = 4$  ( $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ ), beziehungsweise  $n_{\text{sum,subsp.}} = 5$  ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) verwendet.

In Tabelle 4.4 sind die Rechenzeiterparnisse  $s_{\text{CPU}}$ , welche unter Verwendung der Startnäherung (4.47) erzielt werden können, sowie die Energieabweichungen  $\Delta E$  im Vergleich zum Referenzalgorithmus basierend auf der Referenzwellenfunktion (4.46) dargestellt. Die Werte belegen, dass die mithilfe der beiden verschiedenen Startnäherungen gewonnen Eigenenergien des gesuchten Zustands sich maximal um weniger als  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden, wobei die mittlere Abweichung pro Zustand nicht mehr als  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Diese Unterschiede sind dabei, verglichen mit den Effekten anderer Fehlerquellen,

Tabelle 4.4.: Gesamte (bezüglich aller Zustände,  $s_{\text{CPU}}(\text{tot.})$ ) und mittlere (pro Zustand,  $\bar{s}_{\text{CPU}}$ ) Rechenzeitersparnis [%] sowie maximale ( $\max(\Delta E)$ ) und mittlere (pro Zustand,  $\overline{\Delta E}$ ) Energieabweichung [ $\text{cm}^{-1}$ ] bezogen auf die Nutzung einer Diagonalisierung von sinnvollen Unterräumen im Vergleich zum Referenzalgorithmus. Für alle Systeme wurden die Fundamentalbanden, welche den CH- bzw. BH-Streckschwingungen zugeordnet werden, berechnet. In allen Fällen wurde der initiale Konfigurationsraum mithilfe der Parameter  $n_{\text{ex,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 6$  und  $n_{\text{sum,init.}} = 15$  beschränkt. Der verwendete Unterraum wurde durch die Werte  $n_{\text{ex,subsp.}} = 3$ ,  $n_{\text{max,subsp.}} = 3$  und  $n_{\text{sum,subsp.}} = 4$  ( $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ ), beziehungsweise  $n_{\text{sum,subsp.}} = 5$  ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) festgelegt. Eine detaillierte Darstellung hinsichtlich der einzelnen Zustände ist in den Tabellen D.1, D.2 und D.3 zu finden. Angelehnt an [199].

	$\text{B}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	$\text{C}_3\text{H}_4$
$\overline{\Delta E}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0	0,1	0,0
$\max(\Delta E)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0	0,2	0,1
$\bar{s}_{\text{CPU}}$ [%]	18,8	12,1	20,5
$s_{\text{CPU}}(\text{tot.})$	18,5	13,6	19,7

vernachlässigbar. Andererseits erweist sich die Verwendung von Gleichung (4.47) als vorteilhaft hinsichtlich der Rechenzeit. Im Mittel, bezogen auf alle drei untersuchten Systeme, beträgt die Rechenzeitersparnis pro Zustand (hinsichtlich der erforderlichen Gesamt-Rechenzeit) ungefähr 17,1% und die absolute 17,3%.

In Abbildung 4.3 ist eine detaillierte Aufschlüsselung der Rechenzeiten der drei zeitintensivsten Rechenschritte innerhalb der hier betrachteten iterativen VCI-Implementierung für Allen dargestellt. Das System besitzt die vier CH-Streckschwingungen  $\nu_1$  ( $A_1$ ),  $\nu_5$  ( $B_2$ ) und die beiden entarteten Moden  $\nu_8^{+1}$  ( $E$ ) und  $\nu_8^{-1}$  ( $E$ ). Dabei werden die entarteten Fundamentalbanden der CH-Streckschwingungen mit  $\nu_8^{|+1|}$  und  $\nu_8^{|-1|}$  bezeichnet, da innerhalb der verwendeten reellwertigen Basis gemäß der in Kapitel 3 dargestellten Methoden zur Bildung reeller Linearkombinationen von Konfigurationen entartete Zustände lediglich hinsichtlich des Betrags ihrer Quantenzahl  $l$  spezifiziert sind. Die Säulen in Abbildung 4.3 zeigen die gesamte Rechenzeit  $t_{\text{CPU}}$ , welche zur Ermittlung der gegebenen Fundamentalbanden benötigt wird, aufgeteilt in die Rechenzeit für die Eigenwertbestimmung ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ ), den Matrixaufbau ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ ) und die Konfigurationsselektion ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ ). Die Zahlen in den Säulen geben dabei jeweils die Dimension  $N_{\text{conf,sel.}}(n_{\text{Iter}})$  des konvergierten Korrelationsraumes an. Die Anzahl der bis zur Konvergenz benötigten Iterationen  $n_{\text{Iter}}$  wird durch die zweite y-Achse repräsentiert.

Aus Abbildung 4.3 geht hervor, dass die Anzahl der bis zur Konvergenz nötigen Iteratio-

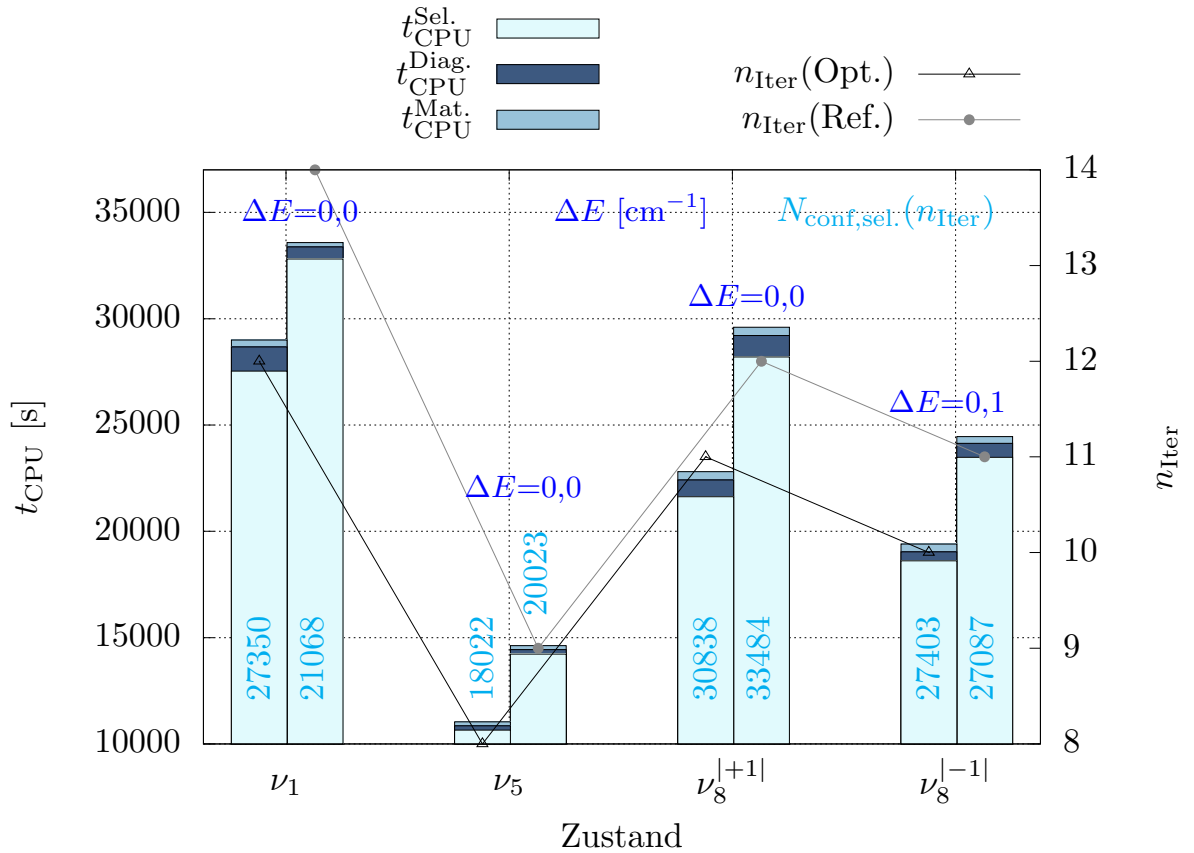


Abbildung 4.3.: Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  für die Berechnung der vier Fundamentalbanden der CH-Streckschwingungen von  $\text{C}_3\text{H}_4$ , wobei eine Aufteilung in Anteile für den VCI-Matrixaufbau ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ ), deren Eigenwertbestimmung ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ ) und die Konfigurationsselektion ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ ) basierend auf Gleichung (2.117) vorgenommen wurde. Für alle dargestellten Zustände zeigt jeweils die rechte Säule die Rechenzeit der Referenzrechnung („Ref.“) und die linke Seite den Rechenaufwand bei Verwendung der Referenzwellenfunktion (4.47) („Opt.“). Die zugehörigen Energiedifferenzen  $\Delta E$  der Ergebnisse beider Algorithmen sind über den Säulen angegeben. Die Zahlen in den Säulen geben die jeweilige Dimension  $N_{\text{conf,sel.}}(n_{\text{Iter}})$  des Korrelationsraumes an. Die zweite y-Achse zeigt die Iterationen  $n_{\text{Iter}}$ , welche bis zur Konvergenz benötigt werden.

nen bei Verwendung der Startnäherung (4.46) größer ist als für die Referenzwellenfunktion (4.47). Das Auslassen kompletter Iterationsschritte führt dabei natürlicherweise zu relativ großen Rechenzeitersparnissen. Im Mittel können pro Zustand für Allen 1,3 Iterationen, für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  1,2 und für  $\text{B}_2\text{H}_6$  0,0 Iterationen eingespart werden. Da die Konfigurationsselek-

tion den größten Anteil der Gesamtrechenzeit stellt, ist ein Großteil der Ersparnis, welche sich durch das Einsparen eines Iterationsschrittes ergibt, auf dieselbe zurückzuführen. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Aufnahme *aller* Konfigurationen, welche den gewählten Unterraum definieren, ungeachtet ihrer Beiträge gemäß des Kriteriums (2.117), in den ersten Iterationsschritten zu einer Erhöhung des Rechenaufwands führen kann. Der dadurch entstandene Mehraufwand wird dennoch durch die Einsparung von Iterationsschritten überkompensiert (siehe beispielsweise Zustand  $\nu_1$  in Abbildung D.2). Obgleich zu Beginn der Rechnung größere Korrelationsräume im Vergleich zum Referenzalgorithmus berücksichtigt werden (wie für den Zustand  $\nu_1$  in Abbildung D.2), so ergibt sich in Summe trotzdem ein geringerer Gesamtaufwand. Dies liegt darin begründet, dass der Rechenaufwand für die letzten Iterationen deutlich größer ist als für die ersten. Dies ist hauptsächlich auf die zunehmenden Kosten der Konfigurationsselektion und der Eigenwertbestimmung zurückzuführen, die bei nahezu konvergierten (und daher großen) Korrelationsräumen erheblich ansteigen. Andererseits ist die Dimension des finalen Korrelationsraumes unter Verwendung der Startnäherung (4.47) für die Zustände  $\nu_5$  und  $\nu_8^{|+1|}$  von Allen kleiner, für die Zustände  $\nu_1$  und  $\nu_8^{|-1|}$  ergeben sich jedoch größere Räume im Vergleich mit dem Referenzalgorithmus. Abbildung 4.3 kann entnommen werden, dass die Ersparnisse innerhalb des Matrixaufbaus und der zugehörigen Eigenwertbestimmung aufgrund der kleineren Korrelationsräume nicht wesentlich ins Gewicht fallen, da die Konfigurationsselektion im Falle von Allen die Gesamtrechenzeit dominiert. Nichtsdestotrotz resultieren die kleineren Korrelationsräume für die Zustände  $\nu_5$  und  $\nu_8^{|+1|}$  in einem Rechenzeitvorteil, wobei im Referenzalgorithmus ein Großteil der Rechenzeitdifferenz für die Konfigurationsselektion aufgewendet wird.

Im Gegensatz dazu wird im Falle von  $B_2H_6$  die Rechenzeiterparnis ausschließlich aufgrund von kleineren Korrelationsräumen, welche sich bei Verwendung der Unterraumdiagonalisierung ergeben, generiert (siehe Tabelle D.1 und Abbildung D.1). In diesem Zusammenhang können Matrixaufbau, Eigenwertbestimmung und Konfigurationsselektion aufgrund kleinerer Räume in einer kürzeren Rechenzeit durchgeführt werden. Die selbe Situation liegt für das System  $C_2H_5F$  vor, wobei die finalen Konfigurationsräume für alle berechneten Zustände geringer sind. Im Mittel werden hier 10500 Konfigurationen eingespart (siehe Tabelle D.2).

Wie anhand der obigen Benchmark-Rechnungen belegt werden kann, führt der Ansatz der Ergänzung der Referenzwellenfunktion, hinsichtlich der Berücksichtigung von Korrelationseffekten von Beginn der Rechnung an, insgesamt zu einem verbesserten Konvergenzverhalten des Korrelationsraumes. Zusätzlich kann dadurch die Anzahl der nötigen Iterationsschritte in manchen Fällen verringert werden, was seinerseits zu Re-

chenzeiterparnissen führt. Die resultierenden Energieeigenwerte beider Algorithmen sind nahezu identisch, d.h. die Genauigkeit der Ergebnisse bleibt unverändert.

## 4.6. Ersetzung von Eigenvektor-Bestimmungen - VMP2-artige Wellenfunktionen

In konfigurationsselektiven VCI-Rechnungen wird die Gesamtrechenzeit von den letzten Iterationsschritten dominiert, was in der wachsenden Größe der VCI-Matrix beziehungsweise des Korrelationsraumes begründet liegt. Folglich muss zu einer weiteren Effizienzsteigerung des Algorithmus der Rechenaufwand in diesen letzten Schritten reduziert werden. Im Folgenden liegt das Hauptaugenmerk auf Situationen folgender Art:

- Obgleich die Methode der Diagonalisierung bestimmter Unterräume (siehe Unterkapitel 4.5) das Konvergenzverhalten basierend auf einer Optimierung des Startvektors für die Konfigurationsselektion (beziehungsweise Eigenwertbestimmung) verbessert, weisen einige Schwingungszustände, welche hauptsächlich in Bereichen hoher Zustandsdichte lokalisiert sind, dennoch eine langsame Konvergenz auf. Beispielsweise sind zur iterativen Bestimmung der Fundamentalbanden  $\nu_1$  und  $\nu_3$  von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  (siehe Tabelle E.2) 24 beziehungsweise 18 Iterationen bis zur Konvergenz der Energieeigenwerte erforderlich. Da ein Großteil der physikalisch relevanten Information bereits innerhalb der ersten Iterationsschritte abgedeckt ist, deutet dieses Verhalten darauf hin, dass (geringe) numerische Effekte für derartige Zustände eine Hauptrolle spielen. In diesem Zusammenhang summieren sich marginale Ungenauigkeiten innerhalb der Beschreibung der dynamischen Korrelation im Laufe der Iterationen immer weiter auf, was schließlich zu einer großen Anzahl an Iterationsschritten führt.
- Für gewöhnlich ist die Gesamtrechenzeit für eine bestimmte VCI-Rechnung durch die Konfigurationsselektion dominiert (siehe beispielsweise Abbildung 4.2 oder 4.3). Für rechentechnisch sehr anspruchsvolle Systeme wie zum Beispiel HCCNCS (vergleiche Abbildung 4.5) kann jedoch die Eigenwertbestimmung der VCI-Matrix, obgleich in dem hier betrachteten Algorithmus mithilfe des hoch optimierten RACE-Verfahrens durchgeführt, den größten Engpass hinsichtlich der Rechenzeit darstellen.

Eine Kombination beider Aspekte kann dazu führen, dass bestimmte Zustände oder sogar ganze Systeme hinsichtlich der erforderlichen Rechenzeit mithilfe des VCI-Verfahrens

nicht mehr zugänglich sind. Im Folgenden wird eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode vorgestellt, welche die Effizienz des VCI-Algorithmus für Rechnungen, welche eine hohe Anzahl an Iterationen erfordern und/oder sehr aufwendige Eigenwertbestimmungen beinhalten, deutlich steigert und somit neue Anwendungsmöglichkeiten erschließt.

### 4.6.1. Methode und Implementierung

Um das Konvergenzverhalten des hier betrachteten VCI-Algorithmus zu verbessern und im Falle des Vorliegens rechenintensiver Eigenwertbestimmungen Rechenzeit zu sparen, wurde das Kriterium für die Konfigurationsselektion modifiziert. Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen bildet dabei das Selektionskriterium (2.117), d.h. eine Optimierung der Startnäherung mittels Diagonalisierung von Unterräumen wird im Folgenden (zunächst) außer Acht gelassen.

#### Konstruktion einer VMP2-artigen Wellenfunktion

Im Rahmen der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie (siehe Unterkapitel 2.2) gilt für gemäß Gleichung (2.32) kleine, durch den Operator  $\hat{H}'$  beschriebene Störungen der Zusammenhang (2.43) für die Energiekorrektur  $E_n^{(2)}$  zweiter Ordnung. Die zugehörige Wellenfunktion  $|\Psi_{1,n}\rangle$  ist durch Gleichung (2.44b) gegeben. Betrachtet wird nun ein Zustand  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$ , welcher mithilfe des VCI-Verfahrens bestimmt werden soll. Im Rahmen der Møller-Plesset Störungstheorie stellt der Störoperator  $\hat{H}'_{\mathcal{I}}$  in Gleichung (2.104) zusammen mit der vollständigen Basis zum ungestörten Operator, welche durch die Lösungen der VSCF-Gleichungen gegeben ist (d.h. durch alle Konfigurationen  $|\Phi_K\rangle$  bereitgestellt wird), einen Ausgangspunkt zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten dar. Die genannten Größen erfüllen die in Unterkapitel 2.2 geforderten Voraussetzungen zur Anwendung der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie. Diese ergibt in diesem Zusammenhang den Ausdruck (2.105) für die Eigenenergie des Eigenzustands  $|\Psi_{\mathcal{I}}^{\text{VMP2}}\rangle$ .

Um nun die (Energie-)Korrektur einer beliebigen Konfiguration  $|\Phi_K\rangle$  hinsichtlich der Gesamtenergie des Zustands  $|\Psi_{\mathcal{I}}\rangle$  abzuschätzen, wird der Ausdruck (2.43) modifiziert. Die Basisfunktion  $\langle\Psi_n^{(0)}|$  in Gleichung (2.43), welche in dem hier betrachteten Zusammenhang der Konfiguration  $\langle\Phi_K|$  entspricht, wird dabei durch die VCI-Wellenfunktion  $\langle\Psi_{\mathcal{I}}(a)|$  im  $a$ -ten Iterationsschritt, welche durch Gleichung (2.116) gegeben ist, ersetzt. Dies führt auf den VMP2-ähnlichen Energieausdruck (2.117), welcher gemäß des in Abschnitt 2.4.3 beschriebenen Verfahrens als Kriterium für die Konfigurationsselektion verwendet wird. Mit anderen Worten gilt das Interesse in diesem Zusammenhang lediglich der Abschätzung

der Relevanz einer bestimmten Basisfunktion für die Beschreibung des gesuchten Zustands. Der Energiewert (2.117) selbst liefert keine physikalisch aussagekräftige Energiekorrektur im Sinne der Störungstheorie, da die Wellenfunktion  $|\Psi_{\mathcal{I}}(a)\rangle$  keinen Eigenzustand des in Gleichung (2.104) angenommenen ungestörten Operators darstellt.

Innerhalb dieser Art der Konfigurationsselektion ist die Ermittlung der intermediären VCI-Wellenfunktion über eine Eigenwertbestimmung erforderlich. Um diese zu ersetzen, soll eine Abschätzung der echten VCI-Eigenfunktion verwendet werden, welche ausreichend Information zum Zwecke der Konfigurationsselektion trägt. Dazu wird auf eine „VMP2-artige“ Wellenfunktion zurückgegriffen. Wie bereits erwähnt, sind die Voraussetzungen der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie für die Wellenfunktion  $|\Psi_{\mathcal{I}}(a)\rangle$  formal nicht erfüllt. Wie im Zusammenhang mit dem Selektionskriterium (2.117) gilt das Interesse jedoch eben nur einer *Abschätzung* der Wellenfunktion, welche in späten Iterationsschritten, in welchen ein Großteil der physikalischen Information bereits durch den aktuellen Korrelationsraum abgedeckt wird, verwendet werden soll. Daher wird ein Eins-zu-Eins Vergleich mit den Koeffizienten in Gleichung (2.44b) durchgeführt. Für die VMP2-artige Wellenfunktion erster Ordnung  $|\Psi_{1,\mathcal{I}}(a+1)\rangle$  bezüglich  $|\Psi_{\mathcal{I}}(a)\rangle$  ergibt sich auf diese Art und Weise der Ausdruck

$$\begin{aligned} |\Psi_{1,\mathcal{I}}(a+1)\rangle &= \sum_{K \in K_{\text{sel}}(a)} C_{(\mathcal{I})K}^{(a)} |\Phi_K\rangle + \sum_{J \neq K} \underbrace{\frac{\sum_{K \in K_{\text{sel}}(a)} C_{(\mathcal{I})K}^{(a)} \langle \Phi_K | \hat{H}'_{\mathcal{I}} | \Phi_J \rangle}{\bar{E}_{\mathcal{I}}^{(a)} - \bar{E}_J}}_{=C_{(\mathcal{I})K,J}^{(a),(1)}} |\Phi_J\rangle \\ &= |\Psi_{\mathcal{I}}(a)\rangle + \sum_{J \neq K} C_{(\mathcal{I})K,J}^{(a),(1)} |\Phi_J\rangle. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Obleich die Wellenfunktion (4.48) keine physikalische Bedeutung im Sinne der Störungstheorie trägt, eignet sie sich dennoch zur approximativen Beschreibung der echten Wellenfunktion im aktuellen Korrelationsraum.

### Modifikation der Konfigurationsselektion

Das bestehende Schema der Konfigurationsselektion wird nun folgendermaßen modifiziert:

1. Anfänglich wird die Selektion gemäß des Kriteriums (2.117) durchgeführt.
2. Unterschreitet die Differenz der Energieeigenwerte, welche in zwei aufeinanderfolgenden Iterationsschritten ermittelt wurden, einen bestimmten Schwellwert  $E_{\text{diff,thres}}$ ,



so wird das Selektionskriterium (2.117) durch

$$\epsilon_{\mathcal{I}J}^{(a+1),1} = \frac{|\langle \Psi_{1,\mathcal{I}}(a) | \hat{H}'_{\mathcal{I}} | \Phi_J \rangle|^2}{\bar{E}_{\mathcal{I}}^{(a),(1)} - \bar{E}_J} \quad (4.49)$$

ersetzt, wobei  $|\Psi_{1,\mathcal{I}}(a)\rangle$  die VMP2-artige Wellenfunktion (4.48) darstellt und  $\bar{E}_{\mathcal{I}}^{(a),(1)}$  die entsprechende Energie gemäß

$$\bar{E}_{\mathcal{I}}^{(a),(1)} = \sum_{K \in K_{\text{sel}}(a)} C_{(\mathcal{I})K}^{(a)} \bar{E}_K + \sum_{J \neq K} C_{(\mathcal{I})K,J}^{(a),(1)} \bar{E}_J \quad (4.50)$$

ist.

3. Der auf diese Weise ermittelte Korrelationsraum wird als konvergiert definiert, wenn die Summe der „Energiekorrekturen“ (4.49) kleiner als ein bestimmter Schwellwert  $E_{\text{corr,thres}}$  ist.
4. Die Eigenwerte der VCI-Matrix im konvergierten Korrelationsraum werden bestimmt und der Zustand von Interesse identifiziert.

In diesem Zusammenhang ist es essentiell, dass das Kriterium (4.49) erst dann zur Konfigurationsselektion herangezogen wird, wenn der Großteil der physikalischen Information des zu beschreibenden Zustands (beispielsweise statische Korrelation) bereits mithilfe des aktuellen Korrelationsraumes abgebildet werden kann. Dies wird mithilfe des Schwellwertes  $E_{\text{diff,thres}}$ , bezogen auf die Energiedifferenz zweier aufeinanderfolgender Iterationen, sichergestellt. Die letzten Iterationen dienen vordergründig dazu, die Beschreibung des gesuchten Zustands durch Ergänzung des Korrelationsraumes um weitere Basisfunktionen sukzessive zu verbessern, um so Konvergenz des gesuchten Energieeigenwerts zu erreichen. Folglich kann die VMP2-artige Wellenfunktion (4.48), obgleich sie keine physikalische Bedeutung im Sinne der Störungstheorie aufweist, im Rahmen der Ermittlung eines zum Zielzustand passenden Korrelationsraumes zur *Abschätzung* der eigentlichen VCI-Wellenfunktion in späten Iterationsschritten herangezogen werden.

Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Bestimmung der Wellenfunktion  $|\Psi_{1,\mathcal{I}}(a)\rangle$  keinen nennenswerten zusätzlichen Rechenaufwand erfordert, da die Berechnung der Koeffizienten  $C_{(\mathcal{I})K,J}^{(a),(1)}$  keiner zusätzlichen Integrale, welche nicht auch bei der Auswertung des Kriteriums (2.117) benötigt werden, bedarf. Darüber hinaus sind intermediäre Eigenwertbestimmungen, welche unter Umständen die Rechnung hinsichtlich der Rechenzeit limitieren, hinfällig. Eine finale Eigenwertbestimmung der VCI-Matrix, dargestellt im konvergierten Korrelationsraum, im letzten Iterationsschritt liefert schließlich die physi-

kalisch sinnvolle tatsächliche VCI-Wellenfunktion und den zugehörigen Energieeigenwert in ebendiesem Raum.

### Technische Aspekte

**Normierung** Formal ist die VMP2-ähnliche Wellenfunktion (4.48) normiert. Das Überlappungsintegral der Wellenfunktion mit sich selbst ist gegeben durch

$$\langle \Psi_{1,\mathcal{I}}(a+1) | \Psi_{1,\mathcal{I}}(a+1) \rangle = 1 + \sum_{J \neq K} |C_{(\mathcal{I})K,J}^{(a),(1)}|^2, \quad (4.51)$$

da  $\langle \Phi_J | \Psi_{\mathcal{I}}(a) \rangle = 0$  gilt. Die quadratischen Terme in  $C_{(\mathcal{I})K,J}^{(a),(1)}$  sind dabei von der Ordnung  $\mathcal{O}(\alpha^2)$ , wobei  $\alpha$  den Störungsparameter gemäß Gleichung (2.32) bezeichnet. Nichtsdestotrotz kann die Wellenfunktion (4.48) innerhalb der Iterationen renormiert werden, was zu einer erhöhten numerischen Stabilität führt. Es soll angemerkt werden, dass die Effekte dieser Renormierung für viele Systeme sehr klein ausfallen.

**Wiederverwertung bereits berechneter Koeffizienten** Um den Rechenaufwand noch weiter zu reduzieren, kann auf die Renormierung des Ausdrucks (4.48) innerhalb der Iterationen verzichtet werden, sofern die Normierungsbedingung näherungsweise erfüllt ist. Dies ermöglicht die Wiederverwertung der bereits berechneten Koeffizienten im Rahmen des folgenden Iterationsschrittes.

**Vernachlässigung von Basisfunktionen mit geringen Koeffizienten** Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 erwähnt, sind viele der Koeffizienten in der intermediären VCI-Wellenfunktion (2.116) sehr klein. Aus diesem Grund werden diese Konfigurationen, zum Zwecke der Reduktion des Rechenaufwands, innerhalb der Konfigurationsselektion nicht berücksichtigt. Wird die echte VCI-Eigenfunktion (2.116) jedoch durch den VMP2-artigen Vektor (4.48) ersetzt, so ist diese Anpassung nicht mehr möglich. Folglich steigt der Aufwand für die Konfigurationsselektion, was aber durch die Verwendung des modifizierten Schemas überkompensiert wird, wie auch die im Folgenden dargestellten Benchmark-Rechnungen belegen.

### 4.6.2. Einfluss auf die Rechenzeit und die Genauigkeit

Der Nutzen der Ersetzung der VCI-Wellenfunktion durch eine VMP2-artige Wellenfunktion der Form (4.48) innerhalb der Konfigurationsselektion hinsichtlich der Rechenzeit wurde anhand der Systeme  $B_2H_6$ ,  $C_2H_5F$ ,  $C_3H_4$  und  $HCCNCS$  untersucht. In allen Fällen

Tabelle 4.5.: Rechenzeitersparnisse  $s_{\text{CPU}}$  ( $\bar{s}_{\text{CPU}}$ : mittlere Rechenzeitersparnis pro Zustand,  $s_{\text{CPU}}(\text{tot.})$ : Gesamttersparnis bezogen auf alle Zustände) hinsichtlich der Gesamtrechnenzeit für die im Text genannten Zustände und Abweichungen in der Energie  $\Delta E$ , welche sich aus der Verwendung der VMP2-ähnlichen Wellenfunktion (4.48) anstelle des VCI-Eigenvektors (2.116) der intermediären VCI-Matrix innerhalb der Konfigurationsselektion ergeben. Die Selektion wurde auf Grundlage von Gleichung (2.117) für  $E_{\text{diff,thres}} > 2,0 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Nach Unterschreiten des Schwellwerts wurde die weitere Ergänzung des Korrelationsraumes basierend auf Gleichung (4.49) durchgeführt ( $E_{\text{corr,thres}} = 1,0 \text{ cm}^{-1}$ ). Eine ausführliche Darstellung der einzelnen Zustände ist in den Tabellen E.1, E.2, E.3 und E.4 zu finden. Angelehnt an [200].

	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	HCCNCS
$\overline{\Delta E}$ [cm <sup>-1</sup> ]	0,0	0,8	0,2	0,3
max( $\Delta E$ ) [cm <sup>-1</sup> ]	0,0	1,1	0,5	0,6
$\bar{s}_{\text{CPU}}$ [%]	31,5	73,9	46,6	66,1
$s_{\text{CPU}}(\text{tot.})$ [%]	31,1	78,3	55,2	82,8

wurde die verwendete Potentialfläche auf Terme einschließlich vierter Ordnung beschränkt. Innerhalb der VCI-Rechnungen wurden VAM-Terme bis einschließlich nullter Ordnung berücksichtigt. Der gewählte initiale Konfigurationsraum ist für die Systeme B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F durch die Parameter  $n_{\text{ex,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 6$  und  $n_{\text{sum,init.}} = 15$  gegeben, für HCCNCS wurde  $n_{\text{ex,init.}} = 5$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 5$  und  $n_{\text{sum,init.}} = 15$  verwendet.

Die Rechenzeitersparnisse  $s_{\text{CPU}}$  bezogen auf die benötigte Gesamtrechnenzeit, welche sich unter Verwendung der Methode ergeben, sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Die Referenzrechnung bezieht sich auf die vorherige Implementierung, deren Konfigurationsselektion ausschließlich auf Gleichung (2.117) basiert. Die angegebene Rechenzeitersparnis ergibt sich unter Verwendung des Kriteriums (4.49) mit  $E_{\text{diff,thres}} < 2,0 \text{ cm}^{-1}$  in oben beschriebenem Schema. Der Schwellwert zur Festlegung der Konvergenz des Korrelationsraumes betrug für die dargestellten Ergebnisse  $E_{\text{corr,thres}} = 1,0 \text{ cm}^{-1}$ . Um die in Tabelle 4.5 aufgelisteten statistischen Werte für die Differenzen der Energieeigenwerte  $\Delta E$  und Rechenzeitersparnisse zu erhalten, wurden die sechs CH-Streckschwingungen (BH-Streckschwingungen) von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), die vier CH-Streckschwingungen von C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> sowie seine ersten Obertöne  $2\nu_6$ ,  $2\nu_2$  und  $2\nu_7$  und die vier energetisch höchsten Fundamentalanbanden von HCCNCS bestimmt.

Wie Tabelle 4.5 entnommen werden kann, beträgt die durchschnittliche mittlere Energiedifferenz  $\overline{\Delta E}$  zwischen den mit dem Referenzalgorithmus und der Implementierung basierend auf Gleichung (4.49) ermittelten Eigenenergien  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ . Die mittlere maximale

Abweichung in der Energie liegt bei  $\max(\Delta E) = 1,1 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Ergebnisse zeigen, dass die Eigenenergien, welche mithilfe des in diesem Unterkapitel dargestellten Ansatzes bestimmt wurden, sich nicht signifikant von den Resultaten des Referenzalgorithmus unterscheiden. Da innerhalb der gesamten Rechnung viele Fehlerquellen vorhanden sind, welche zu Abweichungen dieser Größenordnung führen können, wie beispielsweise die Qualität der PES und/oder ihres Polynomfits, die Größe und Vollständigkeit des Korrelationsraumes in den VCI-Rechnungen, die Wahl des Startvektors zur Eigenwertbestimmung der VCI-Matrix, Schwellwerte zur Feststellung der Konvergenz, und viele weitere, muss der Fehler an dieser Stelle als gering betrachtet werden. Wie bereits erwähnt, wird in späten Iterationsschritten hinsichtlich  $E_{\text{diff,thres}}$  eine Feinjustierung des Korrelationsraumes hinsichtlich dynamischer Korrelationen vorgenommen, während die physikalische Hauptinformation bereits abgedeckt ist. Folglich hängt der exakte Energieeigenwert nicht wesentlich von einzelnen Konfigurationen ab, was zu einer relativ geringen Energiedifferenz zwischen den Werten, welche mithilfe von Gleichung (2.117) oder (4.49) ermittelt wurden, führt. Aus diesem Grund entspricht das beobachtete Verhalten hinsichtlich der Genauigkeit der Erwartung.

Auf anderer Seite führt die in diesem Unterkapitel eingeführte Technik bei nahezu gleichbleibender Genauigkeit zu erheblichen Vorteilen hinsichtlich der Rechenzeit. Wie die Werte in Tabelle 4.5 zeigen, führt die Verwendung der modifizierten Konfigurationsselektion im Mittel zu absoluten Rechenzeiterparnissen (bezogen auf die Rechenzeit für alle ermittelten Frequenzen) von 61,9% und einer durchschnittlichen mittleren Rechenzeiterparnis von 54,5% pro Zustand. Hinsichtlich der einzelnen Systeme variiert die mittlere Ersparnis pro Zustand zwischen 31,5% ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) und 73,9% ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ ). Folglich existieren große Unterschiede in Bezug auf den Effekt der Methode auf die erforderliche Rechenzeit, welcher vom betrachteten System abhängt. Im Folgenden werden anhand der unterschiedlichen Benchmark-Systeme verschiedene Situationen diskutiert.

### **C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>**

Eine detaillierte Darstellung des Rechenaufwands zur Ermittlung der berechneten Schwingungszustände von Allen ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Säulen stellen die aufgewandte Rechenzeit dar, aufgeteilt in Anteile für die Konfigurationsselektion ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ ), Eigenwertbestimmung der VCI-Matrix ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ ) und die Auswertung der VCI-Matrix ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ ). Die zweite y-Achse stellt die Anzahl der Iterationen  $n_{\text{Iter}}$  bis zum Erreichen von Konvergenz innerhalb beider Implementierungen dar. Die Zahlen in den Säulen geben die Dimension  $N_{\text{conf,sel.}}(n_{\text{Iter}})$  des konvergierten Korrelationsraumes an, die Energiedifferenz  $\Delta E$  der Energieeigenwerte beider Algorithmen ist jeweils über den Säulen dargestellt.

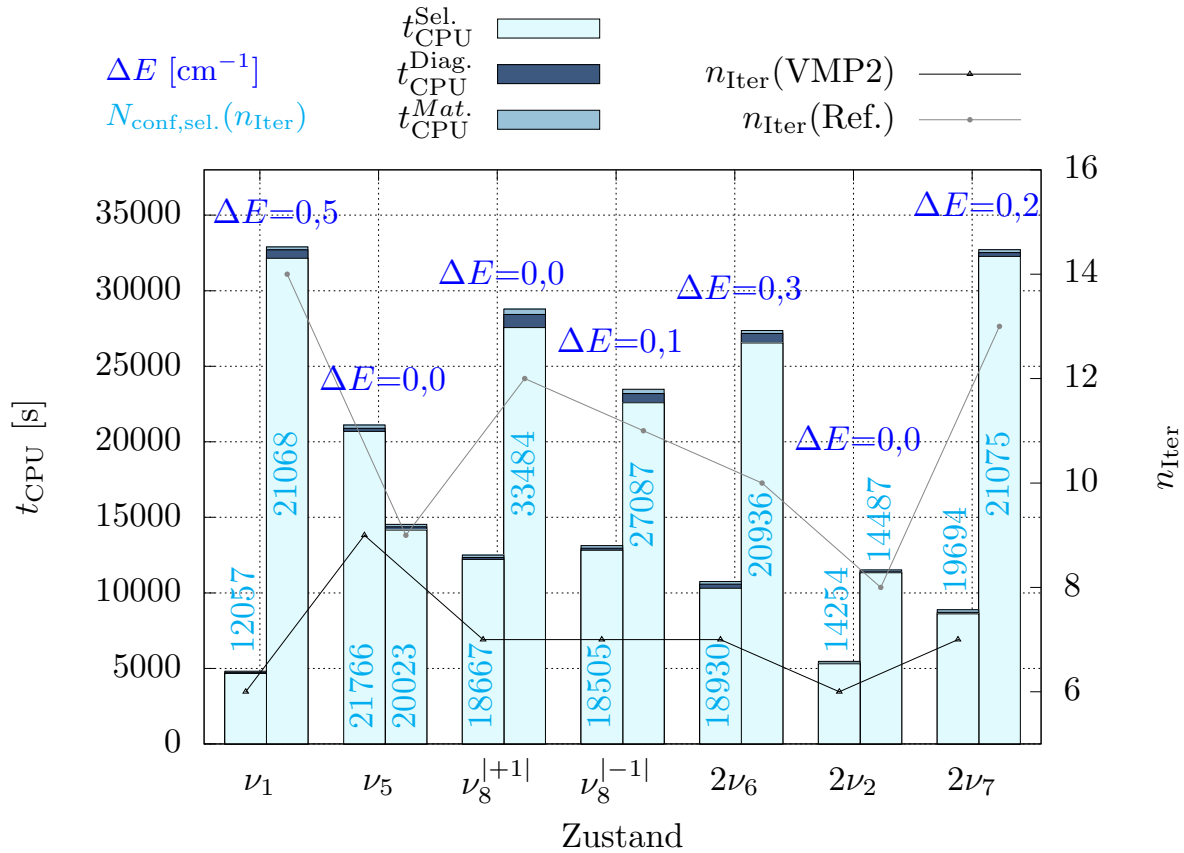


Abbildung 4.4.: Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  [s] zur Bestimmung der CH-Streckschwingungen und drei Obertönen von  $\text{C}_3\text{H}_4$ , aufgeteilt in Anteile für die Eigenwertbestimmung ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ ) und Auswertung ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ ) der VCI-Matrix sowie für die Konfigurationsselektion ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ ) basierend auf Gleichung (2.117). Für jeden dargestellten Zustand zeigt die rechte Säule die Rechenzeit der Referenzrechnung („Ref.“), in welcher zur Konfigurationsselektion ausschließlich Gleichung (2.117) unter Berücksichtigung des VCI-Eigenvektors verwendet wird. Die jeweils linke Säule gehört zu der Implementierung basierend auf der Verwendung der VMP2-artigen Wellenfunktion (4.48) anstelle des VCI-Eigenvektors, wenn die im Text genannten Schwellwerte unterschritten werden („Opt.“). Die zugehörigen Energiedifferenzen  $\Delta E$  zwischen den Ergebnissen beider Algorithmen sind über den Säulen angegeben, die Dimension der entsprechenden Korrelationsräume  $N_{\text{conf,sel.}}(n_{\text{Iter.}})$  in den Säulen. Die zweite y-Achse gibt die Anzahl der bis zur Konvergenz nötigen Iterationen  $n_{\text{Iter}}$  an.

Wie durch Abbildung 4.4 veranschaulicht wird, führt die Ersetzung des echten VCI-Eigenzustands (2.116) durch die VMP2-ähnliche Wellenfunktion (4.48) im Mittel zu einer

Verbesserung des Konvergenzverhaltens hinsichtlich (a) der Anzahl der nötigen Iterationen und (b) der Dimension des Korrelationsraumes. Bei Verwendung des Referenzalgorithmus müssen durchschnittlich 11,0 Iterationen bis zur Konvergenz des Energieeigenwertes aufgewendet werden. Mithilfe des modifizierten Schemas der Konfigurationsselektion kann diese Anzahl im Mittel auf 7,0 Iterationen gesenkt werden, wobei Eigenwertbestimmungen lediglich in 3,9 Iterationsschritten nötig sind (vergleiche auch Tabelle E.3). Da die Gesamtrechenzeit durch die Konfigurationsselektion dominiert wird, während die Eigenwertbestimmungen verglichen damit kaum ins Gewicht fallen, werden die Rechenzeitvorteile im Falle von Allen daher vorrangig durch ein verbessertes Konvergenzverhalten des Algorithmus generiert. Zusätzlich fallen die finalen Korrelationsräume für fast alle Zustände geringer aus, sofern der Konfigurationsselektion Gleichung (4.49) zugrunde gelegt wird. So kann beispielsweise die Dimension des Raumes für den Zustand  $\nu_1$  auf nahezu 50% reduziert werden, wohingegen die Energiedifferenz bezüglich des Referenzwertes lediglich  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  beträgt.

Offensichtlich bildet der Zustand  $\nu_5$  eine Ausnahme von dieser allgemeinen Tendenz. Da für diesen Zustand die Anzahl der nötigen Iterationen unverändert bleibt und ferner die Rechenzeit nicht durch die Eigenwertbestimmung dominiert wird, führt die Verwendung des Kriteriums (4.49) zu einer höheren Rechenzeit im Vergleich zum Referenzalgorithmus. Dies liegt darin begründet, dass in diesem Formalismus Konfigurationen mit geringen Koeffizienten innerhalb der modifizierten Konfigurationsselektion nicht vernachlässigt werden können. Dies steht in Kontrast zu der vorherigen Implementierung, welche ausschließlich von Gleichung (2.117) Gebrauch macht. Insgesamt ergibt sich daraus eine höhere Rechenzeit. Es soll jedoch explizit darauf hingewiesen werden, dass dieses Verhalten eine Ausnahme darstellt und ein solches bei keinem anderen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Benchmark-Systeme beobachtet wurde. Für alle anderen Zustände führte die modifizierte Konfigurationsselektion zu einer schnelleren Konvergenz und signifikanten Rechenzeiterparnissen im Vergleich zu der vorherigen Implementierung.

#### **B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

Bei Verwendung des Referenzalgorithmus werden zur Bestimmung der BH-Streckschwingungen von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> im Mittel 7,2 Iterationen benötigt, um konvergierte Energieeigenwerte zu erhalten. Dies ist bereits ein vergleichsweise geringer Wert. Die Gesamtrechenzeit wird dabei von der Konfigurationsselektion dominiert, während die Eigenwertbestimmungen lediglich geringe Anteile liefern. Mithilfe des modifizierten Schemas zur Auswahl relevanter Konfigurationen kann die Anzahl der Iterationen auf durchschnittlich 6,2 reduziert werden, wobei 4,2 Iterationen Eigenwertbestimmungen enthalten (siehe Tabel-

le E.1). Wie bereits oben erläutert, entsteht im Zuge der Verwendung von Gleichung (4.49) zusätzlicher Rechenaufwand durch das notwendige Mitführen vernachlässigbarer Koeffizienten innerhalb der Wellenfunktion (2.116). Aufgrund dieser Tatsache nimmt die benötigte Rechenzeit auf einer Seite zu, allerdings wird dieser Effekt durch die Einsparung ganzer Iterationsschritte<sup>8</sup> überkompensiert. Insgesamt lässt sich das Konvergenzverhalten, im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen, für  $B_2H_6$  lediglich marginal verbessern, was zu einer vergleichsweise geringen Rechenzeitersparnis hinsichtlich der Gesamtrechenzeit von 31,5% pro Zustand resultiert.

### **C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F**

Im Gegensatz zu  $B_2H_6$  sind zur Bestimmung der CH-Streckschwingungen von  $C_2H_5F$  durchschnittlich 17,3 Iterationsschritte bei ausschließlicher Verwendung einer Konfigurationsselektion basierend auf Gleichung (2.117) erforderlich. Die im Rahmen dieser Arbeit implementierte Konfigurationsselektion führt hingegen im Mittel nach nur 7,7 Iterationen zur Konvergenz, wobei lediglich in 4,5 Iterationen eine Eigenwertbestimmung der VCI-Matrix anfällt (siehe auch Tabelle E.2). Diese Werte belegen, dass das Konvergenzverhalten des Algorithmus mithilfe der Konfigurationsselektion basierend auf dem VMP2-artigen Vektor maßgeblich verbessert werden kann. Ferner führt das modifizierte Schema auf wesentlich kleinere Korrelationsräume (siehe Tabelle E.2). Zusammengekommen führen beide Aspekte zu einer signifikanten Rechenzeitersparnis von im Durchschnitt 73,9% pro Zustand.

### **HCCNCS**

Wie Abbildung 4.5 entnommen werden kann, nimmt die Eigenwertbestimmung der VCI-Matrix innerhalb der Berechnung der Zustände des Systems HCCNCS mit dem Referenzalgorithmus den weitaus größten Teil der Rechenzeit ein (logarithmische Skalierung der y-Achse). Zusätzlich führen im Mittel erst 15,0 Iterationen zur Konvergenz des Energieeigenwerts. Mithilfe des optimierten Algorithmus kann die Anzahl der nötigen Iterationen auf durchschnittlich 9,0 reduziert werden, was eine wesentliche Verbesserung der Konvergenz darstellt. Außerdem enthalten lediglich 5,8 dieser Iterationsschritte intermediäre Eigenwertbestimmungen der aktuellen VCI-Matrix, was einen enormen Einfluss auf die Gesamtrechenzeit zur Folge hat. Folglich setzt sich die Rechenzeitersparnis für die Zustände von HCCNCS aus zwei Bestandteilen zusammen: Einerseits wird die Konvergenz wesentlich verbessert, andererseits kann eine große Anzahl aufwendiger Bestimmungen

---

<sup>8</sup>Da die letzten Iterationsschritte aufgrund der wachsenden Größe des Konfigurationsraumes am aufwendigsten sind, ist die Ersparnis entsprechend groß.

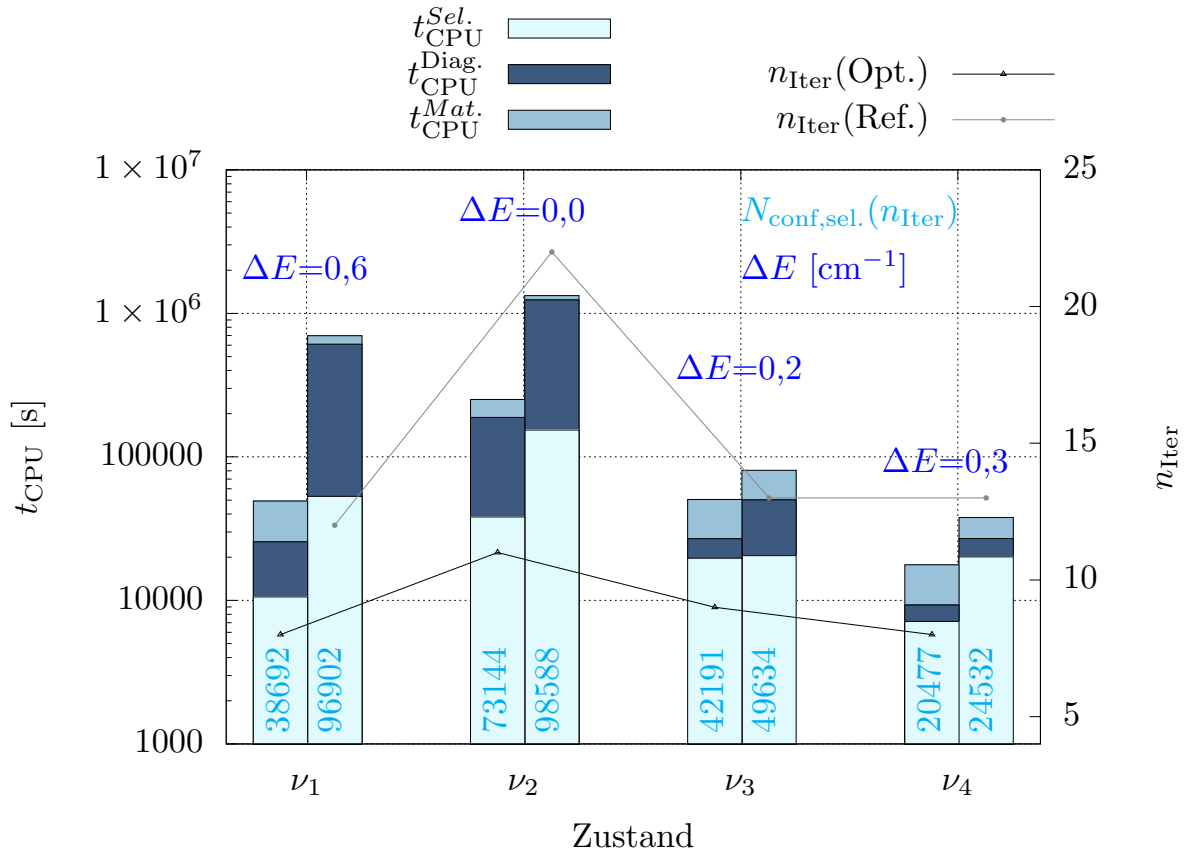


Abbildung 4.5.: Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  (logarithmische Darstellung) für die Berechnung der vier Fundamentalbanden mit der größten Energie von HCCNCS, aufgeteilt in benötigte Zeiten für die Auswertung ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ ) und Eigenwertbestimmung ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ ) der VCI-Matrix und der Konfigurationsselektion ( $t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ ) basierend auf dem VMP2-ähnlichen Kriterium (2.117). Die jeweils rechte Säule zeigt den Rechenaufwand der Referenzrechnung („Ref.“), welche in jedem Iterationsschritt eine intermediäre Bestimmung des VCI-Eigenzustands erfordert. Die jeweils linke Säule bezieht sich auf die alternative Verwendung einer VMP2-ähnlichen Wellenfunktion (4.48) sobald die im Text genannten Schwellwerte erreicht wurden („Opt.“). Die Differenz  $\Delta E$  zwischen den Eigenenergien, welche mit beiden Algorithmen ermittelt wurden, ist jeweils über den betreffenden Säulen dargestellt. Die entsprechenden Größen der Korrelationsräume  $N_{\text{conf,sel.}}(n_{\text{Iter}})$  bei Konvergenz sind in den Säulen angegeben. Die zweite y-Achse zeigt die Anzahl der Iterationen  $n_{\text{Iter}}$ , welche bis zur Konvergenz erforderlich sind.



von Eigenpaaren vermieden werden. Beide Aspekte zusammengenommen führen zu einer Verringerung der Gesamtrechenzeit um 82,2%, wobei die Abweichungen in der Energie vernachlässigbar sind.

Insgesamt belegen die durchgeführten Benchmark-Rechnungen, dass der in diesem Unterkapitel vorgestellte Algorithmus, welcher eine modifizierte Konfigurationsselektion basierend auf der Verwendung einer VMP2-artigen Wellenfunktion beinhaltet, wesentlich effizienter ist als die bisherige Implementierung, welcher die konventionelle Konfigurationsselektion gemäß Gleichung (2.117) zugrunde liegt. Obgleich das modifizierte Selektionskriterium (4.49) nicht die echte VCI-Eigenfunktion berücksichtigt, sondern eine Näherung derselben von der Form (4.48), zeigen die resultierenden Energieeigenwerte keine signifikanten Einbußen hinsichtlich der Genauigkeit. In Bezug auf die Rechenzeit lässt sich mit der hier vorgestellten Methode allerdings eine erhebliche Verbesserung des Konvergenzverhaltens, sowohl in Hinsicht auf die Anzahl der notwendigen Iterationen als auch die Größe des Korrelationsraumes, erzielen. Auf der anderen Seite lassen sich außerdem rechenaufwendige intermediäre Eigenwertbestimmungen einsparen. Der zusätzliche Rechenaufwand innerhalb der Konfigurationsselektion, welcher sich durch die größere Anzahl an Elementen ergibt (Vernachlässigung von Konfigurationen mit sehr kleinen Koeffizienten ist in diesem Zusammenhang nicht möglich), wird dabei in den meisten Fällen deutlich überkompensiert. Dennoch müssen, um mithilfe der vorgestellten Methode eine Rechenzeiterparnis zu generieren, die betrachteten Systeme/Korrelationsräume eine bestimmte Mindestgröße aufweisen, das heißt für sehr kleine Systeme kann die konventionelle Konfigurationsselektion unter Umständen effizienter sein.

## 4.7. Reduktion des Rechenaufwands bei Berücksichtigung aller entwickelter Methoden

In diesem Unterkapitel soll der Gesamteffekt aller oben vorgestellter Methoden zur Effizienzsteigerung des VCI-Algorithmus dargestellt werden. Der in Kapitel 2 beschriebene Algorithmus, welcher um die in Kapitel 3 vorgestellten Methoden der Zustandsidentifikation erweitert worden ist, dient dabei als Referenzalgorithmus. Zusammengefasst, wurden in ebendiesem folgende Modifikationen vorgenommen: (i) VAM-Beiträge werden basierend auf den in Unterkapitel 4.3 diskutierten analytischen Gleichungen, welche die effiziente Auswertung der VAM-Terme aufgrund der Nutzung von Symmetrien und verschwindender Integrale ermöglichen, ausgewertet. (ii) Innerhalb der Konfigurationsselektion und des VCI-Matrixaufbaus werden Konfigurationsklassen verwendet, um Slater-Condon-

ähnliche Regeln maximal auszunutzen. (iii) Eine Diagonalisierung geeigneter Unterräume wird verwendet, um Zustandsinformationen über die harmonische Näherung hinaus vom Beginn der Rechnung an zu berücksichtigen, was zu einer verbesserten Konvergenz des Energieeigenwertes führt. (iv) Ein modifiziertes Kriterium zur Konfigurationsselektion basierend auf einer VMP2-ähnlichen Wellenfunktion wird in späten Iterationsschritten zur Auswahl von Konfigurationen herangezogen, wodurch die Anzahl rechenaufwendiger Eigenwertbestimmungen reduziert werden kann und ferner das Konvergenzverhalten der VCI-Energie erheblich verbessert wird.

Um die Effizienzsteigerung des vorherigen Algorithmus zu bestimmen, wurden Rechnungen unter Einbeziehung aller oben genannter Techniken durchgeführt. Dazu wurden wieder die Benchmark-Systeme  $B_2H_6$ ,  $C_3H_4$  und  $C_2H_5F$  verwendet. Die zugrunde gelegte Potentialentwicklung wurde nach der vierten Ordnung abgebrochen, VAM-Terme wurden bis einschließlich nullter Ordnung berücksichtigt. Der initiale Konfigurationsraum für die VCI-Rechnungen wurde auf  $n_{\max,init.} = 6$ ,  $n_{\text{sum},init.} = 15$  und  $n_{\text{ex},init.} = 6(5)$  für  $B_2H_6$  und  $C_3H_4$  ( $C_2H_5F$ ) eingeschränkt. Als Schwellwert für eine Anwendung des Kriteriums (4.49) anstelle von Gleichung (2.117) für die Konfigurationsselektion wurden die Werte  $E_{\text{corr,thres}} = 1,0 \text{ cm}^{-1}$  und  $E_{\text{diff,thres}} < 2,0 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Für alle untersuchten Systeme wurden die zu den CH-Streckschwingungen (BH-Streckschwingungen) gehörigen Fundamentalbanden ermittelt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 4.6 zu finden.

Insgesamt ergibt sich eine mittlere Rechenzeitersparnis von 89,8% für  $B_2H_6$ , 86,8% für  $C_3H_4$  und 94,7% für  $C_2H_5F$ . Dies zeigt, dass die Effizienz des Algorithmus wesentlich gesteigert werden konnte. Im Folgenden werden die Ergebnisse beispielhaft an Allen diskutiert.

In Abbildung 4.6 sind die Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  und Rechenzeitersparnisse  $s_{\text{CPU}}$  für die Berechnung der CH-Streckschwingungen von Allen dargestellt. Dabei zeigt die y-Achse, in logarithmischer Darstellung, die benötigte Gesamtrechenzeit für einen einzelnen Zustand. Der Abbildung kann klar entnommen werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit implementierten Methoden zur Optimierung der Rechenzeit zu einem signifikant schnelleren Algorithmus führen. An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, dass es sich bei den in Abbildung 4.6 dargestellten Zeiten um die jeweilige Gesamtrechenzeit zur Berechnung eines Zustands handelt und sie sich nicht auf einzelne Schritte innerhalb der Rechnung beziehen. Für Allen ergibt sich damit eine mittlere Rechenzeitersparnis pro Zustand von 86,6% im Vergleich zum Referenzalgorithmus. Dieser erhebliche Vorteil hinsichtlich der Rechenzeit wirkt sich dabei jedoch nicht negativ auf die Genauigkeit aus. Wie Abbildung 4.6 entnommen werden kann, zeigen die entsprechenden Energieeigenwerte

#### 4.7. Reduktion des Rechenaufwands bei Berücksichtigung aller entwickelter Methoden

Tabelle 4.6.: Vergleich der Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  für die Berechnung der BH-/CH-Streckschwingungen der Systeme  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  bei Verwendung des Referenzalgorithmus („Ref.“) und der neuen Implementierung, welche alle in diesem Kapitel beschriebenen Optimierungen enthält („Opt.“). Die Spalte ganz rechts zeigt die Rechenzeitersparnis. Angelehnt an [200].

System	Zustand	Sym.	$t_{\text{CPU}}(\text{Ref.})$ [s]	$t_{\text{CPU}}(\text{Opt.})$ [s]	$s_{\text{CPU}}$ [%]
$\text{B}_2\text{H}_6$	$\nu_1$	$A_g$	28203,1	2406,5	91,5
	$\nu_2$	$A_g$	46638,3	6157,1	86,8
	$\nu_5$	$B_{1g}$	24302,8	2338,6	90,4
	$\nu_{11}$	$B_{1u}$	21107,5	2366,9	88,8
	$\nu_{13}$	$B_{2u}$	21486,6	1999,8	90,7
	$\nu_{16}$	$B_{3u}$	16314,8	1583,8	90,3
$\text{C}_3\text{H}_4$	$\nu_1$	$A_1$	116444,1	4890,5	95,8
	$\nu_5$	$B_2$	63242,9	16243,8	74,3
	$\nu_8^{+1}$	$E$	122646,3	12533,7	89,8
	$\nu_8^{-1}$	$E$	96809,3	12403,3	87,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	$\nu_1$	$A'$	818896,6	53058,9	93,5
	$\nu_2$	$A'$	2351238,2	63765,3	97,3
	$\nu_3$	$A'$	1401331,4	18634,0	98,7
	$\nu_4$	$A'$	1003966,9	100891,5	90,0
	$\nu_{12}$	$A''$	1801184,2	68445,0	96,2
	$\nu_{13}$	$A''$	59180,5	4556,9	92,3

eine gute Übereinstimmung.

Die Gesamtersparnis hinsichtlich der Rechenzeit ist dabei eine Summe unterschiedlicher Effekte. Im Vergleich zu der vorherigen Implementierungen lässt sich ein Faktor (i) 12,6 innerhalb der Bestimmung der VCI-Matrix über die Verwendung der optimierten analytischen Gleichungen zur Auswertung der VAM-Terme gewinnen (Unterkapitel 4.3), (ii) 5,8 innerhalb der Summe aus Konfigurationsselektion und VCI-Matrixaufbau mithilfe der effizienten Ausnutzung der Slater-Condon-ähnlichen Regeln mittels Klassen (Unterkapitel 4.4), (iii) 1,2 hinsichtlich der Gesamt-Rechenzeit aufgrund der Ergänzung von Startvektoren um Effekte, welche die harmonische Näherung nicht abdeckt (Diagonalisierung von geeigneten Unterräumen, Unterkapitel 4.5), 1,9 bezüglich des Gesamtaufwands durch Anwendung eines modifizierten Selektionskriteriums basierend auf einer VMP2-artigen Wellenfunktion in späten Iterationsschritten, was zu einer Verbesserung des Konvergenzverhaltens führt.

Folglich führen die in dieser Arbeit dargestellten Optimierungen zu einer substanziellen

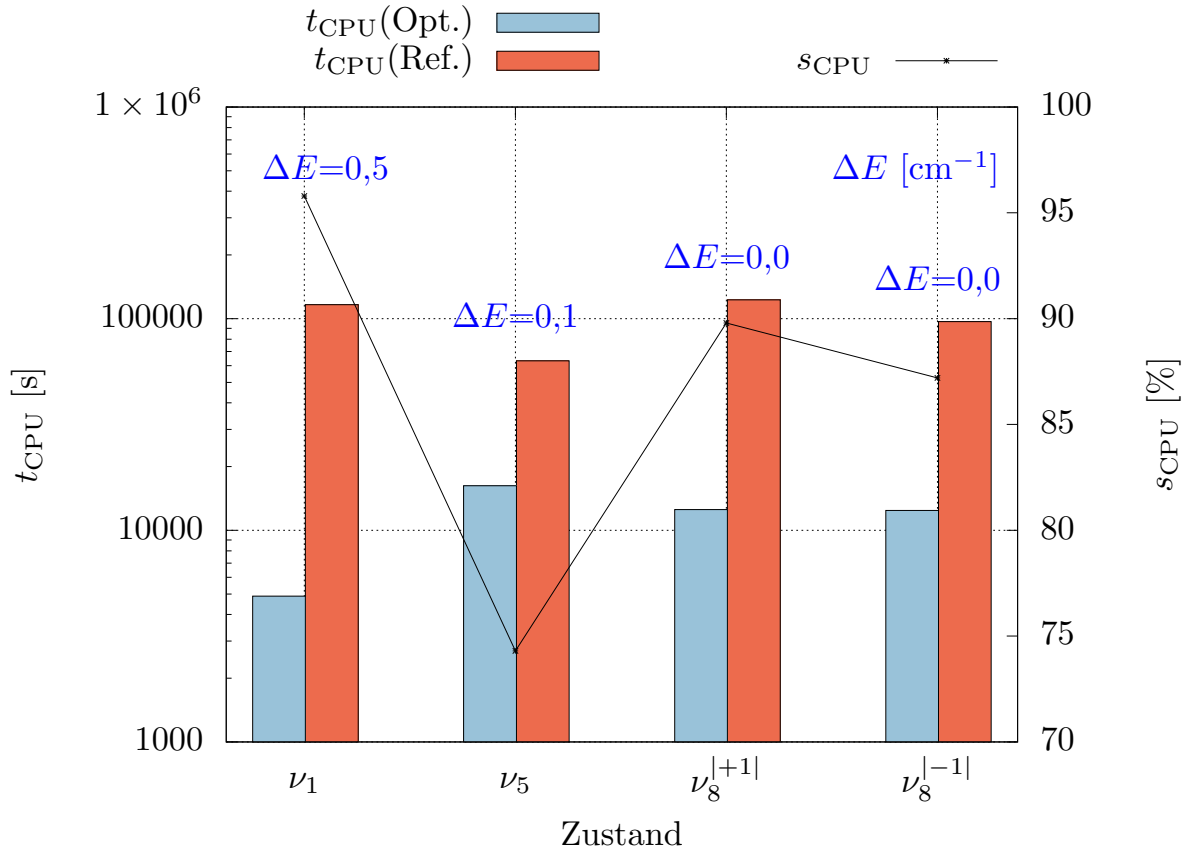


Abbildung 4.6.: Vergleich der Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  für die Berechnung der CH-Streckschwingungen von  $\text{C}_3\text{H}_4$  in logarithmischer Darstellung. Die blauen Säulen beziehen sich dabei auf den im Rahmen dieser Arbeit optimierten Algorithmus, welcher (a) die optimierten Gleichungen zur Auswertung der VAM-Beiträge, (b) die Konfigurationsklassen zur maximalen Ausnutzung der Slater-Condon-ähnlichen Regeln, (c) die Diagonalisierung geeigneter Unterräume und (d) die Ersetzung intermediärer Eigenwertbestimmungen innerhalb der Konfigurationsselektion durch ein modifiziertes Selektionskriterium, enthält („Opt.“). Die Referenzrechenzeiten („Ref.“, rote Säulen) wurden mit der vorherigen Implementierung ermittelt, in welcher keine der genannten Techniken verwendet wird. Die y-Achse gibt die Rechenzeitersparnis  $s_{\text{CPU}}$  für die einzelnen Zustände an, die blauen Zahlen die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den mit beiden Algorithmen ermittelten Energieeigenwerten.

Effizienzsteigerung der VCI-Implementierung und erschließen somit neue Anwendungsmöglichkeiten. Da die Rechenzeitersparnis nahezu eine ganze Größenordnung hinsichtlich

#### *4.7. Reduktion des Rechenaufwands bei Berücksichtigung aller entwickelter Methoden*

---

der Rechenzeit umfasst, sind nun größere Moleküle und komplexere Strukturen als bisher numerisch zugänglich, was die Grenzen des vorherigen Algorithmus wesentlich erweitert.

Die Leistungsfähigkeit des neuen Algorithmus wird nun am Beispiel einer konkreten Anwendung, der sehr genauen Bestimmung der Fundamentalbanden und ausgewählter Obertöne des schwer zu handhabenden Systems HCCNCS, welches auch Gegenstand aktueller (experimenteller) Untersuchungen ist [202, 207], aufgezeigt werden.



## 5. Anwendung - Schwingungszustände eines Alkynylthiocyanats

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden und Optimierungen ermöglichen nun die Berechnung von Schwingungszuständen größerer und komplexerer Systeme als bisher. Der implementierte Algorithmus soll nun an einem in vielerlei Hinsicht interessanten Molekül, dem Alkynylthiocyanat HCCNCS, Anwendung finden. Das System ist Gegenstand aktueller Forschung und wurde bereits auch in anderen aktuellen (experimentellen) Studien untersucht [202, 207]. Aufgrund seines Potentials, welches große quartische Beiträge beinhaltet und von der Form her dem Boden einer Champagner-Flasche ähnelt („*Champagne bottle potential*“), stellt das Molekül ein System dar, welches sich als numerisch sehr anspruchsvoll in der Handhabung erweist.

Die Schwingungszustände des Systems besitzen allgemein eine sehr komplexe Struktur und sind teilweise durch starkes Resonanzverhalten geprägt, was die in dieser Arbeit entwickelten Methoden zur Zustandsidentifikation und Zustandszuordnung innerhalb ihrer Berechnung unabdingbar macht. Die starken Kopplungen führen für viele Zustände zu einer sehr großen Anzahl nicht-vernachlässigbarer Konfigurationen, was von einem langsamen Konvergenzverhalten hinsichtlich der nötigen Iterationen begleitet wird. Damit werden die Eigenenergien, in der nötigen Genauigkeit, überhaupt erst durch die in dieser Arbeit entwickelten rechenzeittechnischen Optimierungen zugänglich.

In diesem Kapitel werden Ergebnisse sehr akkurater VCI-Rechnungen für HCCNCS präsentiert und mit experimentellen Daten verglichen. Dabei wurden die numerischen Werte zur Interpretation der gemessenen Spektren herangezogen, was die Zuordnung der experimentell bestimmten Banden ermöglichte. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse der in diesem Kapitel dargestellten Untersuchung bereits vorab publiziert worden sind [203].

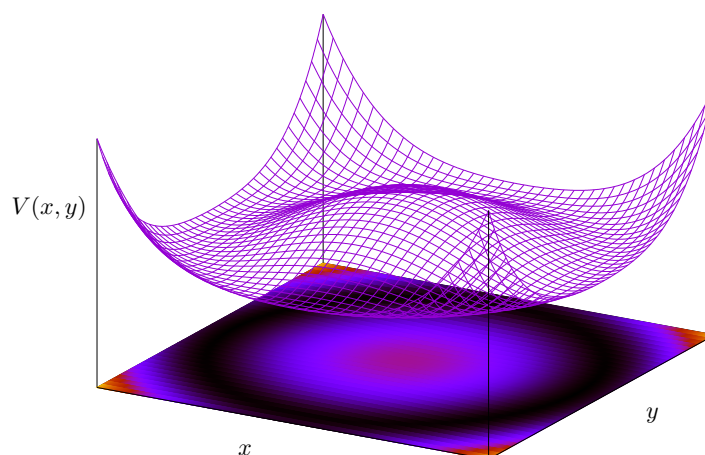


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung eines „*Champagne bottle*“-Potentials, wobei dazu die in diesem Zusammenhang in [208] diskutierte analytische Funktion  $V(r) = r^4 - r^2$  mit  $r^2 = x^2 + y^2$  verwendet wurde. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die in [208] beschriebenen Quantenmonodromie-Effekte für HCCNCS aufgrund der sehr niedrigen Barrierenhöhe nicht beobachtet werden können.

## 5.1. Systemspezifische Gegebenheiten

Die Herausforderungen bei der Bestimmung der Schwingungszustände von HCCNCS liegen hauptsächlich in seinen physikalischen Eigenschaften und der damit einhergehenden Form seiner Potentialfläche begründet. Bei dem Molekül handelt es sich um ein quasi-lineares System, welches durch eine niedrige Barriere zur linearen Konfiguration charakterisiert ist. Dabei werden der entarteten CNC-Biegeschwingung am linearen Übergangszustand zweiter Ordnung (entartete) imaginäre Frequenzen zugeordnet, woraus sich der in Abbildung 5.1 schematisch dargestellte Potentialverlauf für die zugehörigen Normalkoordinaten ergibt. Hierbei weist das Potential ausgeprägte quartische Beiträge auf (die zugehörige quartische Kraftkonstante beträgt  $1672 \text{ cm}^{-1}$ ), was zu einer hohen Sensitivität einiger Größen (beispielsweise berechnete Bindungswinkel und -längen sowie die Barrierenhöhe) hinsichtlich der Elektronenstrukturechnungen führt.

Obleich zur Erzeugung der Potentialfläche eine hohe Anzahl *ab initio* Rechnungen



durchgeführt wurde<sup>1</sup>, erwies sich die analytische Darstellung als sensitiv hinsichtlich der Anzahl der Basisfunktionen. Dies zeigte sich primär an Schwankungen in der ermittelten Barrierenhöhe. Unabhängige Geometrieoptimierungen ergaben eine Höhe der Barriere von  $14,7 \text{ cm}^{-1}$  (CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12) beziehungsweise  $4,2 \text{ cm}^{-1}$  (CCSD(T)-F12b/cc-pVQZ-F12), während anhand der  $n$ -Modenentwicklung ein Wert von  $7,1 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt wurde, wobei sich in letztgenanntem Wert nicht zuletzt Einflüsse des, zur Darstellung der PES verwendeten, Multi-Level-Ansatzes niederschlagen.

Aufgrund der sehr niedrigen Barrierenhöhe liegen bereits Zustände mit sehr moderaten Anregungen energetisch gesehen über der Energie des linearen Übergangszustandes. Daraus ergibt sich, trotz der gewinkelten Gleichgewichtsstruktur („Ring“ um den Übergangszustand) auf der Potentialfläche, eine lineare schwingungsgemittelte Struktur. Innerhalb der VCI-Rechnungen ist deshalb die Punktgruppe  $C_{\infty v}$  relevant. Eine korrekte Zuordnung der Zustandsidentität erfordert daher zwingend die in Kapitel 3 dargestellten Methoden, welche die Ermittlung des physikalisch sinnvollen Ergebnisses für nicht-Abelsche Systeme, insbesondere bei der Betrachtung von Obertönen und Kombinationsbanden, sicherstellen. In diesem Zusammenhang lassen sich zur Beschreibung des Systems geeignete Schwingungskorrelationsräume ausschließlich mithilfe geeigneter Startvektoren für die Konfigurationsselektion und die Eigenwertbestimmung ermitteln. Andernfalls würde eine unausgewogene Betrachtung gleich zu behandelnder reeller Basisfunktionen zu einer inadäquaten Abbildung des Zielzustands durch den selektierten Korrelationsraum führen, was unzureichende Genauigkeiten der resultierenden Energieeigenwerte und Symmetriebrüche nach sich zöge. Darüber hinaus würde die Verwendung von nicht auf den zu ermittelnden Zustand zugeschnittenen Startnäherungen darin resultieren, dass Basisfunktionen, welche nicht zur Beschreibung des Zielzustands relevant sind, im Rahmen der Konfigurationsselektion selektiert werden würden. In diesem Fall konvergierte der Korrelationsraum hinsichtlich des betrachteten Zustands überaus langsam und seine Dimension wäre schließlich deutlich größer als notwendig. Dies führte im schlimmsten Fall dazu, dass Konvergenz erst für sehr große derartig bestimmte Räume erreicht werden kann, welche dann jedoch nicht mehr handhabbar sind. Die genannten Schwierigkeiten treten unter Verwendung der in Kapitel 3 diskutierten Ansätze nicht auf, weshalb diese zur Berechnung der Schwingungszustände von HCCNCS obligatorisch sind.

Außerdem hat die oben beschriebene Form des Potentials vielfältige Auswirkungen auf die VCI-Rechnungen: Zum einen weisen die Zustände eine komplexe Struktur auf, welche durch zahlreiche Resonanzen geprägt ist. Die resultierenden geringen führenden

<sup>1</sup>Zur Darstellung der PES wurden für die 1D-Terme der  $n$ -Moden-Entwicklung mindestens 14 Punkte entlang jeder Normalkoordinate verwendet, für die 2D- und 3D-Terme 8 Punkte und für die 4D-Terme 6 Punkte, was insgesamt ungefähr  $8 \cdot 10^5$  durchgeführte *ab initio* Rechnungen ergibt.

Koeffizienten machen die Betrachtung von Überlappungsintegralen sowie die in dieser Arbeit entwickelten Methoden der Zustandsanalyse unabdingbar. Mit der komplexen Struktur der Zustände geht zum anderen ein großer Rechenaufwand einher. Wie bereits in Unterkapitel 4.6 diskutiert wurde, gestalten sich die VCI-Rechnungen für HCCNCS primär aus drei Gründen überaus aufwendig: Erstens ist zur Beschreibung einiger Zustände eine hohe Anzahl an Konfigurationen notwendig (bis zu 300.000 Funktionen liefern nicht-vernachlässigbare Beiträge gemäß des Kriteriums der Konfigurationsselektion), was der Komplexität des Systems geschuldet ist. Zweitens erfordern die intermediären Eigenwertbestimmungen außergewöhnlich viele Iterationen, wodurch die Gesamtrechenzeit durch ebendiese dominiert wird. Drittens ist die Anzahl der bis zur Konvergenz nötigen Iterationen der Konfigurationsselektion relativ hoch. Um das System überhaupt erst handhabbar zu machen, sind daher die in Kapitel 4 dargestellten Methoden zur Erhöhung der Effizienz des VCI-Algorithmus essentiell. Zur Veranschaulichung der genannten Schwierigkeiten soll der Zustand  $\nu_2$  betrachtet werden (vergleiche auch Tabelle 5.1). Zur Ermittlung desselben sind bereits unter Verwendung der in Kapitel 4 diskutierten Optimierungen zwölf Iterationen nötig, wobei in acht Iterationen intermediäre Eigenwertbestimmungen erforderlich sind. Dies führt zu einer Gesamtrechenzeit von circa 550.000 s, wobei davon jeweils ungefähr 200.000 s auf die Konfigurationsselektion und die Eigenwertbestimmung entfallen<sup>2</sup>. Der konvergierte Konfigurationsraum beinhaltet circa 105.000 Konfigurationen (wobei  $N_{\text{conf,init.}} \approx 9,1 \cdot 10^6$ ). In diesem Zusammenhang mussten dabei zustandsspezifische Modals zur Darstellung der Konfigurationen zugrunde gelegt werden, da sich unter Verwendung grundzustandsbasierter Modals ein deutlich schlechteres Konvergenzverhalten ergab. Die genannten Rechenzeiten verdeutlichen, dass selbst bei Verwendung aller genannten Optimierungen ein enormer Rechenaufwand zur Bestimmung der einzelnen Schwingungszustände von HCCNCS erforderlich ist.

Insgesamt verdeutlichen alle genannten Punkte, dass das System mithilfe des vorherigen VCI-Algorithmus nicht, beziehungsweise nicht in der nötigen Genauigkeit, zugänglich gewesen wäre.

---

<sup>2</sup>Da zur Generierung der erforderlichen Genauigkeit deutlich größere initiale Konfigurationsräume als in den in Abbildung 4.5 beziehungsweise Tabelle E.4 dargestellten Rechnungen verwendet werden mussten, ist die Rechenzeit entsprechend größer ( $N_{\text{conf,init.}} \approx 2,7 \cdot 10^6$  im Vergleich zu  $N_{\text{conf,init.}} \approx 9,1 \cdot 10^6$ ). Wie anhand der Referenzrechenzeiten in Tabelle E.4 ersichtlich wird, wäre das System HCCNCS unter Verwendung des in diesem Kapitel betrachtenden initialen Konfigurationsraumes mit circa  $N_{\text{conf,init.}} \approx 9,1 \cdot 10^6$  mit dem Referenzalgorithmus, in welchem bereits die in Kapitel 3 dargestellten Methoden zur korrekten Zustandszuordnung berücksichtigt sind, nicht mehr handhabbar. Ohne die in Kapitel 4 eingeführten Methoden wäre daher eine Beschränkung auf kleinere initiale Konfigurationsräume gegeben, welche jedoch zur akkuraten Beschreibung der Zustände des Systems nicht ausreichend sind.

## 5.2. Ermittlung der Schwingungsenergien

Der Berechnung der Schwingungsenergien mittels des VCI-Verfahrens wurde eine akkurate Potentialfläche, aufgespannt in kanonischen Normalkoordinaten, zugrunde gelegt. Als Entwicklungspunkt der  $n$ -Modenentwicklung diente dabei der lineare Übergangszustand zweiter Ordnung, welcher auf Basis einer Geometrieoptimierung auf CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12-Niveau bestimmt wurde. Die PES wurde nach Termen vierter Ordnung abgebrochen, wobei zur Bestimmung der 1D- und 2D-Terme CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 und für die 3D- und 4D-Terme CCSD(T)-F12b/cc-pVQZ-F12 verwendet wurde. Eine analytische Darstellung wurde mithilfe eines Fittings basierend auf Kronecker-Produkten unter Verwendung von neun Monomen ermittelt [122].

Um Basisfunktionen zur Bildung der Konfigurationen zu bestimmen, wurden VSCF-Rechnungen basierend auf dem Watson-Operator für lineare Moleküle [209] durchgeführt. Dazu wurden 20 verteilte Gauß-Funktionen zugrunde gelegt. Die im Folgenden dargestellten Schwingungsenergien wurden, ebenso auf Grundlage des Watson-Operators für lineare Systeme, mithilfe des beschriebenen konfigurationsselektiven VCI-Algorithmus bestimmt. Innerhalb des Operators wurden VAM-Beiträge bis einschließlich nullter Ordnung berücksichtigt, da aufgrund der Gesamtmasse des Systems der inverse Massenträgheitstensor vergleichsweise klein ist und somit Terme höherer Ordnung vernachlässigbar sind. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die in Kapitel 4 dargestellten Gleichungen auf dem Watson-Operator für nicht-lineare Systeme (2.79) basieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die vorliegende Anwendung entsprechende Gleichungen für den linearen Fall formuliert und implementiert, um auch in diesem Fall den Matrixaufbau innerhalb der VCI-Rechnungen effizient durchzuführen.

Der initiale Konfigurationsraum wurde durch die Parameter  $n_{\text{ex,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 5$  und  $n_{\text{sum,init.}} = 15$  eingeschränkt, was auf circa  $N_{\text{conf,init.}} = 9,1 \cdot 10^6$  Basisfunktionen führt. Aufwendige intermediäre Eigenwertbestimmungen innerhalb der Konfigurationsselektion, welche sonst die Rechnung auf kleine Korrelationsräume beschränkt hätten, konnten unter Verwendung des modifizierten Selektionsschemas aus Unterkapitel 4.6 zu einem großen Teil reduziert werden. Dabei wurde ein Schwellwert von  $E_{\text{diff,thres}} = 2,0 \text{ cm}^{-1}$  verwendet, wobei bei einem Unterschreiten ebendieses das konventionelle Selektionskriterium (2.117) durch den modifizierten Ausdruck (4.49), basierend auf der VMP2-artigen Wellenfunktion, ausgetauscht wurde. Um Konvergenz des Korrelationsraumes festzustellen, wurde ein Schwellwert von  $E_{\text{corr,thres}} = 1,0 \text{ cm}^{-1}$  für die Summe der entsprechenden Energiekorrekturen verwendet.

Da zustandsspezifische Modals innerhalb des VSCF-Verfahrens auf einen bestimmten

Zustand optimiert wurden und daher üblicherweise zu einer schnelleren Konvergenz hinsichtlich der Dimension des VCI-Korrelationsraumes führen, wurden zur Berechnung der Fundamentalübergänge ebendiese als Basis zur Darstellung der Konfigurationen herangezogen. Im Gegensatz dazu wurden zur Bestimmung der Obertöne und Kombinationsbanden grundzustandsbasierte Modals verwendet, da diese, wie in Kapitel 3 diskutiert wurde, für nicht-Abelsche Systeme innerhalb von VCI-Algorithmen basierend auf reellen Basisfunktionen zur einer ausgewogenen Berücksichtigung entarteter Moden führen.

Da reelle VSCF-Modals nicht alle physikalisch relevanten Größen im Falle nicht-Abelscher Systeme abdecken, wurden die in Kapitel 3 dargestellten Methoden zur Zustandsidentifikation und Zustandsanalyse verwendet. Diese stellen unter anderem die Abbildung des korrekten Symmetrieverhaltens der resultierenden Wellenfunktion bezüglich der Symmetrioperationen der Punktgruppe sowie jene zusätzlicher Quantenzahlen sicher. Um die Quantenzahl  $l$  zu berücksichtigen, wurden geeignete Linearkombinationen reeller Basisfunktionen, welche alle notwendigen physikalischen Eigenschaften abdecken, gebildet. Diese werden (a) zur Ermittlung eines geeigneten Korrelationsraumes als Referenzwellenfunktion im ersten Schritt der Konfigurationsselektion herangezogen, (b) als Startvektor zur Bestimmung des korrekten Energieeigenwertes im Rahmen der Eigenwertbestimmung mithilfe des RACE-Verfahrens verwendet und (c) als Referenzzustand bei der Bildung von Überlappungsintegralen zur Zustandsanalyse genutzt. Dieses Vorgehen liefert Zustände, welche hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften und Quantenzahlen wohldefiniert sind.

Da der Übergangszustand von HCCNCS zu der Punktgruppe  $C_{\infty v}$  gehört, decken auch komplexe Hartree-Produkte der zugehörigen komplexen harmonischen Oszillatorfunktionen nicht die physikalisch notwendigen Symmetrieeigenschaften ab, da sie keine Eigenfunktionen der Symmetrioperationen der Punktgruppe darstellen. Das Transformationsverhalten der Schwingungswellenfunktionen wurde daher mittels des in Abschnitt 3.7.2 dargestellten Verfahrens basierend auf einer Projektion auf geeignete Untergruppen ermittelt.

### 5.3. Ergebnisse und Vergleich mit experimentellen Daten

Die Ergebnisse der VCI-Rechnungen für HCCNCS und sein deuteriertes Isotopolog DCCNCS sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Neben den Fundamentalübergängen wurden auch ausgewählte Obertöne und Kombinationsbanden ermittelt. Die dargestellten experimentellen Daten sind von Xiaoqing Zeng und Mitarbeitern bestimmt worden, wobei

Details zur Durchführung der Messungen in [203] zu finden sind. Der Fokus der folgenden Diskussion der Ergebnisse liegt auf dem System HCCNCS.

Berechnete und experimentelle Daten zeigen, bis auf die Übergänge bei  $582,1 \text{ cm}^{-1}$  und  $625,0 \text{ cm}^{-1}$  (experimentelle Werte in Klammern), eine sehr gute Übereinstimmung. Die mittlere Abweichung, die beiden genannten Frequenzen ausgenommen, liegt bei  $\overline{\Delta E} = 4,2 \text{ cm}^{-1}$  für HCCNCS und  $\overline{\Delta E} = 4,1 \text{ cm}^{-1}$  für DCCNCS.

Wie die Werte in Tabelle 5.1 zeigen, ist eine Zuordnung der Übergänge bei  $625,0 \text{ cm}^{-1}$  und  $582,1 \text{ cm}^{-1}$  bei ausschließlicher Betrachtung der Übergangsenergien nicht möglich, da die Differenzen weit außerhalb des Fehlerbalkens für die VCI-Rechnungen liegen (gemessen an der Qualität der Methode zur Bestimmung der PES und der Größe des verwendeten Korrelationsraumes). Werden zusätzlich die Infrarotintensitäten betrachtet<sup>3</sup>, so müsste die experimentell bestimmte Frequenz  $582,1 \text{ cm}^{-1}$  dem Übergang  $\nu_5$  zugeordnet werden, was jedoch zu einer Abweichung von ungefähr  $24 \text{ cm}^{-1}$  führt. Andererseits trägt die experimentell beobachtete Bande bei  $625,0 \text{ cm}^{-1}$  eine geringere Intensität als jene bei  $582,1 \text{ cm}^{-1}$ , was mit den berechneten Werten übereinstimmt. Ein Vergleich der relativen Intensität zeigt jedoch, dass die Bande bei  $582,1 \text{ cm}^{-1}$  deutlich schwächer ist als  $\nu_4$ , was für eine Zuordnung zu  $\nu_5$  anstelle von  $\nu_6^{[1]}$  spricht. Eine eindeutige Zuordnung basierend auf den gegebenen Daten ist daher offensichtlich nicht möglich. Obgleich die Zustände vergleichsweise geringe führende Koeffizienten aufweisen ( $C_0(\nu_5) = 0,79$ ,  $C_0(\nu_6^{[1]}) = 0,78$  bzw.  $0,80$  für die andere Kombination), geben die zugehörigen Überlappungsintegrale ( $S_{\text{HO}}(\nu_5) = 0,78$ ,  $S_{\text{HO}}(\nu_6^{[1]}) = 0,80$  bzw.  $0,79$ ) keinerlei Grund zur Annahme, dass innerhalb der VCI-Rechnung Uneindeutigkeiten bezüglich der Zustandsidentität vorliegen. Vielmehr spricht dies für eine hohe Sensitivität der C-N-Streckschwingung, welche mit den entarteten Moden der CNC-Biegeschwingung (imaginäre Frequenzen) gekoppelt ist, hinsichtlich der Darstellung des Potentials und/oder der Größe des Korrelationsraumes. Allerdings führte weder eine Variation der Fitfunktionen (PES) noch des Korrelationsraumes zu einer wesentlichen Verbesserung der Werte. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass aufgrund der hohen Sensitivität des Systems nicht nur die numerischen Ergebnisse einer Vielzahl von Einflussfaktoren unterworfen ist, sondern sich auch zahlreiche Einflüsse in der experimentellen Bestimmung des Matrix-Spektrums niederschlagen und die experimentellen Werte somit ebenfalls mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind<sup>4</sup>.

Wie oben dargestellt, zeigt die Normalkoordinate, welche der imaginären Frequenz zugeordnet wird, ein zugehöriges Potential mit ausgeprägten quartischen Beiträgen. Dies führt, wie bereits erwähnt, zu einer hohen Sensitivität zugehöriger Moden. Die harmo-

---

<sup>3</sup>Siehe auch [202].

<sup>4</sup>In diesem Zusammenhang kann beispielsweise die Matrix selbst beziehungsweise deren Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden System Einfluss auf das Spektrum haben.

## 5. Anwendung - Schwingungszustände eines Alkynylthiocyanats

Tabelle 5.1.: VCI-Frequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] und berechnete Infrarotintensitäten [ $\text{km/mol}$ ] für HCCNCS und DCCNCS sowie experimentell bestimmte Werte (Ar-Matrix). Angelehnt an [203].

Zustand	Sym.	HCCNCS			DCCNCS		
		Ar-Matrix	VCI	IR-Int.	Ar-Matrix	VCI	IR-Int.
$\nu_1$	$\Sigma^+$	3338,5	3335,9	133,3	2612,6	2608,1	85,9
$\nu_2$	$\Sigma^+$	2203,0	2202,1	812,8	2171,3	2174,6	1584,1
$\nu_3$	$\Sigma^+$	2073,5	2076,2	562,1	1985,5	1987,6	142,4
$\nu_4$	$\Sigma^+$	1188,9	1193,1	94,3		1173,7	82,6
$\nu_5$	$\Sigma^+$	(625,0) <sup>a</sup>	606,5	24,6		597,9	27,3
$\nu_6^{ 1 }$	$\Pi$	(582,1) <sup>a</sup>	565,4	89,3		439,4	35,8
$\nu_7^{ 1 }$	$\Pi$		419,4	7,0		418,9	24,5
$\nu_8^{ 1 }$	$\Pi$		361,1	2,0		356,4	0,1
$\nu_9^{ 1 }$	$\Pi$		40,7	2,0		40,9	2,0
$2\nu_4$	$\Sigma^+$	2376,3	2381,7	32,7	2345,1	2349,3	100,9
$2\nu_5$	$\Sigma^+$		1212,4	0,9		1197,1	0,2
$2\nu_6^0$	$\Sigma^+$		1168,4	5,0		882,3	5,6
$2\nu_7^0$	$\Sigma^+$		848,0	2,3		841,3	0,5
$2\nu_8^0$	$\Sigma^+$		735,0	3,7		726,2	4,3
$2\nu_9^0$	$\Sigma^+$		128,0	5,7		122,2	3,5
$2\nu_6^{ 2 }$	$\Delta$		1197,8	0,0		901,9	0,0
$2\nu_7^{ 2 }$	$\Delta$		843,9	0,0		841,8	0,0
$2\nu_8^{ 2 }$	$\Delta$		726,7	0,0		718,0	0,0
$2\nu_9^{ 2 }$	$\Delta$		118,9	0,0		115,4	0,0
$\nu_2 + \nu_3$	$\Sigma^+$		4258,2	0,2		4151,5	2,1
$\nu_2 + \nu_5$	$\Sigma^+$	2818,2	2813,2	9,1	2764,7	2773,4	25,1
$\nu_3 + \nu_5$	$\Sigma^+$	2691,5	2682,7	4,4	2587,0	2585,0	13,0
$\nu_4 + \nu_5$	$\Sigma^+$		1783,1	0,2		1768,8	0,1
$\nu_6^{ 1 } + \nu_7^{ 1 }$	$\Sigma^+$		982,4	0,1		854,6	6,7
$\nu_7^{ 1 } + \nu_9^{ 1 }$	$\Sigma^+$		464,3	3,6		460,8	3,1
$\nu_6^{ 1 } + \nu_9^{ 1 }$	$\Sigma^+$		594,1	0,3		459,7	2,6
$\nu_8^{ 1 } + \nu_9^{ 1 }$	$\Sigma^+$		411,1	4,9		404,2	5,3
$\nu_1 + \nu_6^{ 1 }$	$\Pi$		3889,7	1,0		3033,2	0,1
$\nu_3 + \nu_9^{ 1 }$	$\Pi$		2114,2	2,9		2026,8	0,9

a) Zuordnung auf Basis der im Text beschriebenen Überlegungen, wobei keine eindeutige Aussage möglich ist.

nische Näherung stellt für ein solches Potential dabei keine geeignete Näherung dar, wobei sich vielmehr ein quartischer Oszillator [210] als Approximation der Energieniveaus eignet. In diesem Zusammenhang muss für zugehörige Obertöne eine Frequenz größer als das Doppelte der entsprechenden Fundamentalbande (harmonischer Oszillator) erwartet werden. Dies wird durch die Werte in Tabelle 5.1 bestätigt, wobei die Energien von  $2\nu_9^{|2|}$  ( $118.9 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $2\nu_9^0$  ( $128.0 \text{ cm}^{-1}$ ) wesentlich größer sind als  $2 \times 40,7 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9^{|1|}$ ).

Insgesamt ergibt sich für das quasi-lineare System, bis auf zwei Ausnahmen, eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Schwingungsfrequenzen mit experimentell bestimmten Werten. Eine Zuordnung der Zustandsidentität wurde dabei auf Grundlage der ermittelten VCI-Energien und -Intensitäten durchgeführt und ergab sich nicht unmittelbar aus den experimentellen Daten. Insofern konnten die Rechnungen, welche quantitativ sehr akkurate Werte lieferten, zur Interpretation der gemessenen Spektren herangezogen werden. Auch für zukünftige Experimente können die numerischen Ergebnisse daher als Vorhersage und Orientierung dienen. Auf technischer Ebene zeigt die diskutierte Anwendung, dass die Grenzen des bisherigen VCI-Algorithmus hinsichtlich der handhabbaren Systeme bezüglich der Systemgröße deutlich erweitert werden konnten. Die Ergebnisse belegen, dass die implementierten Methoden zur Zustandsidentifikation zur Ermittlung des physikalisch sinnvollen Energieeigenwerts führen und mit den entwickelten Optimierungen hinsichtlich der Rechenzeit keine Einbußen in Bezug auf die Genauigkeit einhergehen. Durch die Kombination beider Aspekte konnte das System HCCNCS, welches mit dem vorherigen Algorithmus nicht handhabbar gewesen wäre, erst numerisch zugänglich gemacht werden.





## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Simulationen von Schwingungsspektren bieten eine Möglichkeit zur Vorhersage, Deutung und Ergänzung von experimentell gewonnenen Daten und können maßgeblich dazu beitragen tiefere Einsicht in das Verhalten des betrachteten Systems zu erlangen. Fortschritte in der experimentellen Chemie machen dabei die Weiterentwicklung quantenchemischer Methoden zur Berechnung solcher Spektren unabdingbar.

In dieser Arbeit wurden Methoden zur akkuraten und dennoch effizienten Ermittlung von Schwingungszuständen im Rahmen einer Berechnung mittels Schwingungskonfigurationswechselwirkungstheorie (VCI-Verfahren) vorgestellt, einem variationellen Verfahren basierend auf quantenmechanischen Konzepten. Der Fokus im ersten Teil der Arbeit lag dabei auf der vollständigen Charakterisierung von Schwingungszuständen im Sinne der Quantenmechanik, wobei das Interesse primär der Zuweisung relevanter Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften galt. In diesem Zusammenhang ist die korrekte Zuordnung der Zustandsidentität innerhalb der betrachteten konfigurationsselektiven VCI-Implementierung ein integraler Bestandteil des Algorithmus, welcher substantiell über die Genauigkeit des resultierenden Ergebnisses entscheidet. Im zweiten Teil galt das Hauptaugenmerk Optimierungen des Algorithmus hinsichtlich der erforderlichen Rechenzeit. Es wurden vier verschiedene, physikalisch motivierte Verfahren präsentiert, mithilfe derer der Rechenaufwand, ohne Einbußen bezüglich der Genauigkeit, um eine Größenordnung reduzieren konnte. Die Kombination beider Aspekte führte zu einem numerisch stabilen, effizienten und verallgemeinerten Algorithmus, was anhand einer aufwendigen Anwendungsrechnung verifiziert wurde.

### Identifikation von Zustandsidentitäten

Die Kenntnis der, sich aus Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften zusammensetzenden, Zustandsidentität ist im Rahmen des VCI-Verfahrens essentiell zur Bestimmung des gesuchten Energieeigenwertes und der zugehörigen Schwingungswellenfunktion, insbesondere in konfigurationsselektiven Implementierungen, in welchen der Korrelationsraum iterativ bestimmt wird. Wird im Laufe der Iterationen eine fehlerhafte Zustandszuordnung vorgenommen, so bildet der ermittelte Korrelationsraum den zu beschreibenden Zustand

unzureichend ab. Infolgedessen liefert die Rechnung nicht das gewünschte Ergebnis oder eines einer unzureichenden Genauigkeit. Die Ermittlung der Zustandsidentität birgt jedoch Herausforderungen, vor allem sofern zur Entwicklung der VCI-Wellenfunktion keine symmetrieadaptierten Basisfunktionen herangezogen werden und/oder die der Potentialfläche zugrunde liegenden Koordinaten keine Symmetrie-Adaptierung aufweisen. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde daher ein verallgemeinertes und vollständig automatisiertes Verfahren zur eindeutigen Identifikation von Zustandsidentitäten innerhalb konfigurationsselektiver VCI-Rechnungen entwickelt. Dabei stellen die vorgestellten Methoden die Bestimmung des physikalisch sinnvollen Ergebnisses, unabhängig von der Punktgruppe des Systems, sicher und führen zu einem numerisch stabilen Algorithmus. Die resultierenden Schwingungszustände weisen gemäß der Kriterien der Quantenmechanik eine vollständige Charakterisierung auf, welche sowohl wohldefinierte Werte für alle relevanten Quantenzahlen als auch das korrekte Transformationsverhalten unter den Symmetrieoperationen der jeweiligen Punktgruppe umfasst.

Um eine eindeutige Zuordnung der Zustandszugehörigkeit vornehmen zu können, wurde ein Verfahren zur Zustandsanalyse basierend auf Überlappungsintegralen der VCI-Wellenfunktion mit geeigneten (harmonischen) Referenzfunktionen entwickelt. Dieses Vorgehen führte zur Erweiterung der Anwendbarkeit der VCI-Implementierung auf Potentialflächen, welche in beliebig Jacobi-rotierten Normalkoordinaten dargestellt sind. Zur effizienten und akkuraten Auswertung der in diesem Zusammenhang auftretenden (mehrdimensionalen) Integrale wurde ein numerisch stabiler Algorithmus basierend auf einer Quadratur auf dünnen Gittern implementiert.

Die Betrachtung des korrekten Zustands innerhalb des iterativen VCI-Algorithmus wurde durch die Wahl geeigneter Startnäherungen realisiert. Um sicherzustellen, dass sich der innerhalb der Konfigurationsselektion ermittelte Korrelationsraum zur Beschreibung aller physikalisch notwendigen Eigenschaften des Zielzustands eignet, wurden aussagekräftige Referenzfunktionen zur Abbildung aller relevanter Merkmale konstruiert, welche als Ausgangspunkt zur Auswahl passender Basisfunktionen dienen. Auf diese Weise beinhaltet der gewählte Korrelationsraum alle zur Darstellung des Zielzustands nötigen Konfigurationen, wodurch gewährleistet wird, dass der zugehörige Energieeigenwert die erforderliche Genauigkeit aufweist. Damit innerhalb der iterativen Eigenwertbestimmung der Zustand von Interesse ermittelt wird, wurde eine von der Punktgruppe und den gewählten Koordinaten unabhängige Darstellung der Referenzfunktion im VCI-Korrelationsraum bestimmt und als Startvektor herangezogen. Die Behandlung von Schwingungszuständen nicht-Abelscher Systeme erfordert in diesem Zusammenhang die Kenntnis der Quantenzahl  $l$ , welche dem Schwingungsdrehimpuls-Operator zugeordnet

---

ist und sich innerhalb reellwertiger Basen nicht unmittelbar abbilden lässt. Um die Anwendbarkeit des Algorithmus auf Systeme nicht-Abelscher Punktgruppen zu erweitern, wurde ein Verfahren basierend auf einer Konstruktion physikalisch aussagekräftiger Linearkombinationen reeller Basisfunktionen entwickelt, welches die Berücksichtigung der zusätzlichen Quantenzahl innerhalb der Rechnung ermöglicht und überdies das korrekte Transformationsverhalten der Wellenfunktion unter den Operationen der Punktgruppe erzwingt.

Um die Charakterisierung des Schwingungszustands zu vervollständigen, wurde ein verallgemeinertes Verfahren zur Bestimmung seiner irreduziblen Darstellung basierend auf der Anwendung eines geeigneten Projektionsoperators präsentiert, welches unabhängig von der Punktgruppe angewendet werden kann. In diesem Zusammenhang wurden technische Aspekte diskutiert, welche die numerische Robustheit der Symmetriestimmung sicherstellen.

Um die Leistungsfähigkeit der entwickelten Konzepte zu verifizieren, wurden ausführliche Benchmark-Rechnungen für eine große Bandbreite unterschiedlicher Situationen durchgeführt. Unter anderem wurden Obertöne nicht-Abelscher Systeme unter Verwendung lokalisierter Normalkoordinaten ermittelt, was im Rahmen eines reellen, konfigurationsselektiven VCI-Algorithmus die anspruchsvollste Gegebenheit darstellt. Es konnte gezeigt werden, dass die entwickelten Techniken auf akkurate Zustandsenergien führen, welche eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Referenzdaten aufwiesen. Anhand der vollständigen Charakterisierung der numerischen Ergebnisse konnten Widersprüche hinsichtlich der Zustandszuordnung in der Literatur aufgelöst werden.

## **Laufzeitoptimierungen**

Die numerische Simulation von Schwingungsspektren hoher Genauigkeit stellt aufgrund der Skalierung des erforderlichen Rechenaufwands mit der Systemgröße gerade für größere Moleküle und komplexe Strukturen eine Herausforderung dar. Um den Anwendungsbereich des VCI-Verfahrens zu erweitern und neue Anwendungsmöglichkeiten zu erschließen, galt das Hauptaugenmerk im zweiten Teil der Arbeit einer Effizienzsteigerung und rechen-technischen Optimierungen des iterativen VCI-Algorithmus, welche zu diesem Zwecke unabdingbar sind. Eine Iteration besteht dabei aus a) der Auswahl der zur Beschreibung des Zielzustands relevanten Basisfunktionen anhand einer Referenzfunktion (Konfigurationsselektion), b) der Auswertung der VCI-Matrix im aktuellen Korrelationsraum (Matrixaufbau) und c) einer iterativen Eigenwertbestimmung der Matrix unter Verwendung eines geeigneten Startvektors. In dieser Arbeit wurden verschiedene, physikalisch motivierte Techniken und Konzepte sowie technische Aspekte präsentiert, welche an

unterschiedlichen Stellen des Algorithmus ansetzen und zu einer signifikanten Reduktion des Gesamtrechenaufwands für konfigurationsselektive VCI-Rechnungen führen:

- (i) Basierend auf Symmetrieüberlegungen und der Ausnutzung mathematischer und physikalischer Eigenschaften wurden modifizierte, analytische Gleichungen zur effizienten Auswertung von Schwingungsdrehimpuls-Beiträgen hergeleitet und implementiert, welche zwar äquivalent zur Ausgangsgleichung sind, jedoch eine deutlich günstigere Skalierung des Rechenaufwands mit der Anzahl der Moden aufweisen. Bei Betrachtung von Schwingungsdrehimpuls-Termen nullter Ordnung, welche einen Großteil der physikalischen Information abdecken, lässt sich auf diese Weise ungefähr ein Faktor zehn innerhalb der Auswertung der VCI-Matrix im Vergleich zum (bereits optimierten) Referenzalgorithmus einsparen.
- (ii) Zur Verringerung der Anzahl der zu berechnenden Matrixelemente wurde eine effiziente Ausnutzung von Slater-Condon-ähnlichen Regeln basierend auf einer geeigneten mathematischen Struktur, den Konfigurationsklassen, umgesetzt. Dies ermöglicht die Betrachtung übergeordneter Strukturen anstelle einzelner Konfigurationen, was zu einer drastischen Verringerung der auszuwertenden Matrixelemente, insbesondere innerhalb der Konfigurationsselektion, führt. Mithilfe der Klassen lässt sich die für den Matrixaufbau und die Konfigurationsselektion benötigte Rechenzeit um ungefähr einen Faktor sechs verkürzen.
- (iii) Um die zur Konfigurationsselektion und Eigenwertbestimmung herangezogene Referenzfunktion um Informationen hinsichtlich Resonanzen zu ergänzen und damit eine verbesserte Startnäherung zu erhalten, wurden geeignete Unterräume von Basisfunktionen definiert und diagonalisiert. Dieses Vorgehen führt bereits zu Beginn der Iterationen zu einer verbesserten Beschreibung der Zielfunktion, was sich vorteilhaft auf das Konvergenzverhalten auswirkt und zu einer erhöhten numerischen Stabilität des Algorithmus, insbesondere bei der Bestimmung von Zuständen mit ausgeprägtem Resonanzcharakter, führt. Mithilfe dieser Anpassung lässt sich eine Rechenzeiterparnis von ungefähr 20% bezogen auf die Gesamtrechenzeit generieren.
- (iv) Um Systeme, deren Zustände durch das Auftreten einer großen Anzahl an Iterationen und/oder aufwendigen Eigenwertbestimmungen innerhalb der Rechnung geprägt sind, handhabbarer beziehungsweise überhaupt erst zugänglich zu machen, wurde ein modifiziertes Kriterium zur Auswahl relevanter Basisfunktionen im Rahmen der Konfigurationsselektion für späte Iterationsschritte entwickelt, welchem eine VMP2-ähnliche Wellenfunktion anstelle der echten VCI-Wellenfunktion zugrunde

---

liegt. Auf diese Weise lässt sich die Anzahl intermediärer Eigenwertbestimmungen, welche der Ermittlung der Darstellung der VCI-Wellenfunktion im aktuellen Korrelationsraum dienen, erheblich reduzieren und ferner das Konvergenzverhalten des VCI-Eigenenergiewertes, vor allem für stark korrelierte Zustände, erheblich verbessern. Mithilfe dieses Vorgehens lässt sich hinsichtlich der Gesamtrechenzeit ungefähr ein Faktor zwei gewinnen.

Um zu belegen, dass die entwickelten Methoden zu einer signifikanten Effizienzsteigerung des VCI-Algorithmus führen, wurden im Rahmen ausführlicher Benchmark-Rechnungen reale Anwendungssituationen simuliert, anhand welcher auch die Effekte der einzelnen Techniken quantifiziert wurden. Es wurde gezeigt, dass die Kombination aller dargestellten Methoden in einer Rechenzeitersparnis von ungefähr einer Größenordnung hinsichtlich der Gesamtrechenzeit resultiert, wobei eine gleichbleibende Genauigkeit der Ergebnisse gegeben ist, d.h. die Modifikationen führten zu keinen nennenswerten Abweichungen bezüglich der Resultate des Referenzalgorithmus.

### **Anwendung: Schwingungszustände von HCCNCS**

Um zu zeigen, dass die Grenzen der bestehenden VCI-Implementierung maßgeblich erweitert werden konnten, wurde der neue Algorithmus zur akkuraten Berechnung von Fundamentalbanden, Obertönen und Kombinationsbanden des Alkynylthiocyanats HCCNCS angewendet. Das quasi-lineare System weist ein, in Normalkoordinaten, ausgesprochen schwer zu handhabendes Potential auf, welches in Richtung der Normalkoordinate der CNC-Biegeschwingung ausgeprägte quartische Beiträge beinhaltet. Die Ergebnisse der VCI-Rechnungen wurden mit experimentell bestimmten Spektren verglichen, wobei sich, mit Ausnahme zweier Übergänge, eine sehr gute Übereinstimmung numerischer und experimenteller Daten ergab. Die Simulation wurde schließlich zu Interpretation der experimentell bestimmten Banden herangezogen. Da für die Schwingungsfrequenzen quantitativ sehr akkurate Werte ermittelt wurden, können diese auch für zukünftige Experimente als Orientierung und Vorhersage dienen.

Darüber hinaus belegten die Ergebnisse der Anwendung, dass der entwickelte Algorithmus zum einen die Ermittlung des physikalisch sinnvollen Energieeigenwertes ermöglicht und zum anderen mit den Optimierungen hinsichtlich der Rechenzeit keinerlei Genauigkeitseinbußen einhergehen. Es wurde gezeigt, dass die implementierten Methoden in einem numerisch robusten und effizienten Algorithmus resultieren, mithilfe welchem ein System dieser Komplexität nun numerisch zugänglich ist.

### **Ausblick**

Da der im Rahmen dieser Arbeit implementierte Algorithmus sowohl numerisch deutlich robuster als auch erheblich schneller ist, erschließen sich neue Anwendungsmöglichkeiten. Dabei sind komplexere und wesentlich größere Systeme als bisher nun mit einem vertretbaren Rechenaufwand in einer hohen Genauigkeit numerisch zugänglich. Die Ergebnisse dieser Arbeit ebnen daher den Weg für sehr akkurate Berechnungen von Systeme hoher Komplexität. Mithilfe des Algorithmus basierend auf reellen Basisfunktionen lassen sich nun Systeme aller Punktgruppen ebenso wie in beliebig rotierten und linearkombinierten Normalkoordinaten dargestellte Potentialflächen handhaben. Auch ist keine Limitierung hinsichtlich Zuständen mit ausgeprägtem Resonanzcharakter mehr gegeben.

Direkte Konsequenzen ergeben sind auch für Rotationsschwingungsrechnungen, welche maßgeblich von schnelleren VCI-Rechnungen und stabileren Ergebnissen profitieren. Sehr genaue Schwingungsrotationsenergien werden so für größere Systeme in kürzerer Zeit zugänglich.

# A. Hamilton-Operatoren konservativer Systeme in generalisierten Koordinaten

Werden kartesische Koordinaten zur Darstellung der im Rahmen der klassischen Mechanik auftretenden (zeitunabhängigen, nicht-relativistischen) Hamilton-Funktion verwendet, so lässt sich unter Anwendung des Korrespondenzprinzips (auch als Jordan-Regeln bekannt) die korrekte quantenmechanische Form des Hamilton-Operators, welcher innerhalb der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung auftritt, herleiten [211, 212]. Dieses Vorgehen führt jedoch für, in krummlinigen Koordinaten dargestellte, Hamilton-Funktionen nicht immer auf dasselbe Ergebnis wie eine direkte Koordinatentransformation und somit nicht auf den quantenmechanisch richtigen Ausdruck für den Hamilton-Operator. Dieser Sachverhalt soll an einem Beispiel veranschaulicht werden [213]: Der kinetische Teil der Hamilton-Funktion eines Teilchens in einem Zentralpotential, beschrieben in Kugelkoordinaten, lautet  $p_r^2/2m$  mit  $m$  der Masse des Teilchens und dem Impuls  $p_r$ . Das Korrespondenzprinzip schreibt für den Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung die Ersetzung

$$p_i \rightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \partial_{q_i} = \hat{p}_i \quad (\text{A.1})$$

vor, welche für den Fall eines wohldefinierten Wellenpakets den korrekten Grenzwert zur klassischen Energie sicherstellt. Wird dies auf den Ausdruck  $p_r^2/2m$  angewendet, so ist das Resultat nicht der korrekte Operator  $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r)$ , welcher durch eine direkte Koordinatentransformation gewonnen werden kann. Dieser ließe sich durch eine direkte Ersetzung nur aus dem zu  $p_r^2/2m$  (klassisch) äquivalenten Ausdruck  $r^{-2} p_r r^2 p_r / 2m$  gewinnen. Da sich allerdings beliebig viele solcher äquivalenter Ausdrücke formulieren lassen, ist die oben genannte Ersetzung im Rahmen einer Verwendung krummliniger Koordinaten nicht zielführend.

Das Interesse besteht daher an einem allgemeinen Verfahren, die korrekte quantenmechanische Form des Hamilton-Operators (konservativer Systeme) in generalisierten

Koordinaten<sup>1</sup> zu ermitteln. Dabei führt der von Podolsky eingeführte Ansatz, welcher auch unter dem Namen „Podolsky-Trick“ bekannt ist, zum Ziel [117]. Da das in Kapitel 2 vorgestellte Schwingungsproblem in von kartesischen Koordinaten abweichenden Koordinaten formuliert wurde und ein Übergang von der klassischen Form auf einen quantenmechanischen Operator notwendig ist, findet das im Folgenden vorgestellte Vorgehen in diesem Zusammenhang Anwendung. Die folgende Art der Darstellung orientiert sich dabei an [117, 213, 214].

Gesucht ist ein allgemeiner, von den verwendeten generalisierten Koordinaten unabhängiger, Zusammenhang zwischen der klassischen Hamilton-Funktion  $H(q, p)$  und dem quantenmechanischen Hamilton-Operator  $\hat{H}(\hat{q}, \hat{p})$ . Ausgangspunkt sei der, im Rahmen des Lagrange-Formalismus der klassischen Mechanik auftretende, klassische Ausdruck für die Gesamtenergie

$$E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sqrt{m_i m_j} \delta_{ij} \dot{\mathbf{r}}_i \dot{\mathbf{r}}_j + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{A.2})$$

eines Systems bestehend aus  $N$  Teilchen mit Massen  $m_i$ ,  $i = \{1 \dots, N\}$ , welches in kartesischen Koordinaten  $\mathbf{r}_i$ ,  $i = \{1 \dots, N\}$  beschrieben werde.

Die Transformation des Ausdrucks (A.2) in beliebige generalisierte Koordinaten erfolgt über den sogenannten metrischen Tensor  $\mathbf{g}$ , einem allgemeinen Konstrukt<sup>2</sup>, welches beispielsweise auch der Darstellung der Einsteinschen Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie dient. In dem hier betrachteten Fall ist er gegeben durch

$$g_{ij} = \sum_{n,\alpha} m_n \partial_{q_i} r_{n\alpha} \partial_{q_j} r_{n\alpha} \quad (\text{A.3})$$

und beinhaltet auch eine Massengewichtung der kartesischen Koordinaten. Die Verwendung des metrischen Tensors führt für die Lagrange-Form der Energie (A.2) auf den

---

<sup>1</sup>Generalisierte Koordinaten werden in diesem Kapitel, gemäß der in der klassischen Mechanik üblichen Darstellungsweise, mit  $q$  bezeichnet, der konjugierte verallgemeinerte Impuls mit  $p$ . An dieser Stelle soll betont werden, dass an generalisierte Koordinaten im Rahmen der klassischen Mechanik bestimmte Anforderungen gestellt werden, welche die korrekte physikalische Beschreibung des betrachteten Systems im sogenannten Konfigurationsraum sicherstellen und nicht zwangsläufig für alle krummlinigen Koordinaten erfüllt sind. Im Folgenden werden daher derart definierte generalisierte Koordinaten betrachtet, welche sich zur Darstellung der klassischen Hamilton-Funktion eignen und daher zu physikalisch aussagekräftigen Bewegungsgleichungen führen. Die in dieser Arbeit verwendeten Normalkoordinaten erfüllen die erwähnten Anforderungen dabei und stellen generalisierte Koordinaten im Sinne dieser Definition dar.

<sup>2</sup>Im Allgemeinen erlaubt der metrische Tensor vor allem die Definition von Längen und Winkeln in Räumen, welche nicht notwendiger Weise die Bedingungen für eine Metrik erfüllen.



---

Ausdruck

$$E(q_1, \dots, q_{3N}, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} g_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j + V(q_1, \dots, q_{3N}) \quad (\text{A.4})$$

in den verallgemeinerten Koordinaten  $q_i$ . Die zugehörige klassische Lagrange-Funktion ist als  $L(q_1, \dots, q_{3N}, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}) = T(q_1, \dots, q_{3N}, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}) - V(q_1, \dots, q_{3N})$  gegeben.

Der Übergang von der Lagrange- zur Hamilton-Mechanik lässt sich über die Definition des generalisierten Impulses  $p_i = \partial_{\dot{q}_i}(T - V)$  erzielen. Für die klassische Hamilton-Funktion  $H = \sum_i \dot{q}_i p_i - L(q_1, \dots, q_{3N}, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N})$  in den verallgemeinerten Koordinaten ergibt sich auf diese Weise der Ausdruck<sup>3</sup>

$$H(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} g^{ij} p_i p_j + V(q_1, \dots, q_{3N}) = \frac{1}{2} g^{\tau\mu} p_\tau p_\mu + V(q_\tau), \quad (\text{A.5})$$

wobei mit  $g^{ij}$  die Elemente des inversen metrischen Tensors bezeichnet werden, welche als

$$g^{ij} = \sum_{n,\alpha} \frac{1}{m_n} \partial_{r_{n\alpha}} q_i \partial_{r_{n\alpha}} q_j \quad (\text{A.6})$$

gegeben sind<sup>4</sup>. Um die folgenden Gleichungen übersichtlich zu halten, wird im Folgenden die Einsteinsche Summenkonvention verwendet (zweites Gleichheitszeichen in Gleichung (A.5)), wobei vereinbart wird, dass über doppelt auftretende griechische Indizes summiert wird, sofern einer der Indizes kovariant und der andere kontravariant ist.

Für die klassische Hamilton-Funktion der Form (A.5) in generalisierten Koordinaten soll nun ein entsprechender quantenmechanischer Ausdruck hergeleitet werden. Der Laplace-Operator ist definiert als  $\Delta f := \text{div}(\text{grad} f)$ , wobei  $f$  eine zweifach stetig differenzierbare Funktion ist. Die Darstellung des Gradienten bezüglich der generalisierten Koordinaten ist gegeben durch [215]

$$\text{grad} f = g^{ij} \partial_j f. \quad (\text{A.7})$$

Für die Divergenz eines Vektorfeldes  $\mathbf{F} = F^i \partial_i$  gilt [215]

$$\text{div} \mathbf{F} = g^{-1/2} \partial_i g^{-1/2} F^i \quad (\text{A.8})$$

wobei  $g$  die Determinante des metrischen Tensors bezeichnet. Für den Laplace-Operator

---

<sup>3</sup>Die Hamilton-Funktion ist die negative Legendre-Transformierte der Lagrange-Funktion.

<sup>4</sup>Die Verwendung hochgestellter Indizes für das Inverse des metrischen Tensors folgt der in der Tensoranalysis üblichen Notation für kontravariante (hochgestellte Indizes) und kovariante (tiefgestellte Indizes) Basisvektoren. Die Form des inversen Tensors lässt sich mithilfe der Cramerschen Regel und dem Laplace'schen Entwicklungssatz für Determinanten gewinnen.

bezüglich der generalisierten Koordinaten lässt sich damit der Ausdruck

$$\Delta = g^{-1/2} \partial_i g^{-1/2} g^{ij} \partial_j \quad (\text{A.9})$$

finden. Für den quantenmechanischen Hamilton-Operator<sup>5</sup> ergibt sich folglich, unter Verwendung des Laplace-Operators (A.9),

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{g}} \hat{p}_i \frac{1}{\sqrt{g}} g^{ij} \hat{p}_j + \hat{V}. \quad (\text{A.10})$$

Der Operator (A.10) stellt den Ausgangspunkt für die Herleitung des Watson-Operators (2.79) zur Beschreibung des Schwingungsproblems aus dem Energieausdruck (2.62) dar und kann im Detail in [77, 79, 104, 118, 119] nachvollzogen werden. Die Verwendung des Podolsky-Tricks erweist sich immer dann als vorteilhaft, wenn die Durchführung einer direkten Koordinatentransformation deutlich aufwendiger wäre.

---

<sup>5</sup>Es soll darauf hingewiesen werden, dass der Ausdruck (A.10) streng genommen nur für konservative Systeme gilt.

## B. Das Schwingungsproblem - Weitere Lösungsverfahren

Energetisch hoch im Spektrum liegende Zustände weisen bei einer Verwendung von VSCF-Modals als Basis oftmals kleine führende Koeffizienten  $C_0$  in der Entwicklung (2.114) auf. Ähnliches gilt für Zustände, welche sich aus entarteten Normalkoordinaten ableiten oder einen ausgeprägten Multireferenzcharakter aufweisen. Dies spricht dafür, dass die VSCF-Wellenfunktion eine relativ schlechte Näherung darstellt, was auch in aufbauenden VCI-Rechnungen zu Konvergenzproblemen führen kann. In solchen Fällen können Multireferenzmethoden Abhilfe schaffen, da hier mehrere Konfigurationen bzw. Zustände gleichzeitig berücksichtigt werden können. Da im Rahmen dieser Arbeit ein besonderer Fokus auf entarteten und/oder resonierenden Zuständen liegt, soll an dieser Stelle ein Überblick über existierende Multikonfigurationsmethoden zur Bestimmung anharmonischer Schwingungsspektren gegeben werden.

### B.1. CA-VSCF

Werden zustandsspezifische Modals als Basis für eine VCI-Rechnung verwendet, so führt dies in der Regel zu kleineren VCI-Räumen und dadurch zu einer geringeren Rechenzeit. Im Falle entarteter Zustände nicht-Abelscher Systeme liefern auf einen einzigen Zustand optimierte Basisfunktionen allerdings eine unausgewogenen Behandlung und es kommt zu Symmetriebrüchen. In Anlehnung an die CA-HF-Theorie [216] („*Configuration averaged Hartree-Fock*“) bietet das CA-VSCF-Verfahren („*Configuration averaged VSCF-Theory*“) [174] eine Möglichkeit, basierend auf *Mean-Field*-Betrachtungen, eine Mittelung über mehrere Konfigurationen  $N_{\text{ref}}$  vorzunehmen. Ähnlich wie beim VSCF-Verfahren wird die Energie über den Lagrange-Formalismus minimiert, welche in dem Fall als Mittelwert

$$E = \frac{1}{N_{\text{ref}}} \sum_{J=1}^{N_{\text{ref}}} \langle \Phi_J | \hat{H}_{\text{VSCF}} | \Phi_J \rangle \quad (\text{B.1})$$

der Energien der einzelnen (entarteten) Zustände gegeben ist. Dies führt auf ähnliche Gleichungen wie in der VSCF-Theorie, die bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden müssen. Es ergeben sich Modals, welche auf die  $N_{\text{Ref}}$  verwendeten Konfigurationen optimiert sind.

Die CA-VSCF-Theorie kann dazu verwendet werden, Symmetriebrüche bei der Berechnung von entarteten Zuständen mithilfe des VCI-Verfahrens basierend auf reellen Basisfunktion zu reduzieren [174]. Dazu werden zunächst entartete Konfigurationen ausgewählt und unter Verwendung gleicher Gewichte die zugehörigen Modals mithilfe des CA-VSCF-Verfahrens optimiert. Diese Modals können dann als Basis für weiterführende VCI-Rechnung genutzt werden. Nachteilig ist jedoch, dass entsprechende Konfigurationen im Voraus bekannt sein müssen.

## B.2. VMCSF

Im Rahmen der Elektronenstrukturtheorie werden in Fällen, bei welchen mehrere Konfigurationen berücksichtigt werden müssen, Multireferenzmethoden wie das MCSCF-Verfahren („*Multiconfiguration Self-Consistent Field*“) [93, 94] eingesetzt. Das Analogon zur Behandlung von Schwingungszuständen liefert das VMCSF-Verfahren („*Vibrational Multiconfiguration Self-Consistent Field*“) [217, 218], welches auch als statische Variante von MCTDH („*Multi-Configuration Time Dependent Hartree*“) [9]) betrachtet werden kann. Als Ansatz wird hier eine Summe aus Konfigurationen

$$|\Psi^{\text{VMCSF}}\rangle = \sum_J^{N_{\text{Ref}}} C_J \prod_i^M |\varphi_i^{n_i^J}\rangle \quad (\text{B.2})$$

angesetzt, wobei  $N_{\text{ref}}$  die Anzahl der einzubeziehenden Konfigurationen bezeichnet. Die Forderung a) der Orthonormalität der Modals und b) der Normalität von  $|\Psi^{\text{VMCSF}}\rangle$  führt auf ein Lagrange-Funktional mit zwei Nebenbedingungen. Die Nebenbedingungen entsprechen dabei genau jenen der a) VSCF- und b) VCI-Theorie. Die so erhaltenen VMCSF-Gleichungen werden iterativ (Mikro- und Makroiterationen) bis zur Selbstkonsistenz gelöst, wobei die Koeffizienten und die Basisfunktionen simultan optimiert werden.

Der Unterschied zum VCI-Verfahren besteht in der zusätzlichen Optimierung der Modals und der wesentlich geringeren Anzahl der Konfigurationen in der Summe (B.2). Während über das VMCSF-Verfahren nur statische Korrelationen berücksichtigt werden, werden im VCI-Verfahren auch dynamische Korrelationen einbezogen. Im VMCSF-Verfahren können Korrelationseffekte jedoch durch die höhere Flexibilität der Basis erfasst werden, was schließlich zu einer qualitativ richtigen Beschreibung der Zustände führt.

Allerdings liefern kleine aktive Räume keine besonders akkuraten Ergebnisse, was mit einer geringen numerischen Stabilität einhergeht.

### B.3. VMRCI

Um die Genauigkeit des VMSCF-Verfahrens zu erhöhen beziehungsweise dynamische Korrelationseffekte einzubeziehen, kann eine ähnliche Entwicklung wie die für die VCI-Wellenfunktion (2.114) verwendet werden. Dies führt auf das Multireferenz-Schwingungskonfigurationswechselwirkungsverfahren VMRCI [219] („*Vibrational Multi-Reference Configuration Interaction*“). Als Referenz für die Entwicklung der Wellenfunktion dient dabei die VMSCF-Funktion (B.2). Analog zum VCI-Verfahren werden aus dieser Referenz angeregte Konfiguration als Basis für die Darstellung der Wellenfunktion verwendet. Dabei ist zu beachten, dass Anregungen aus allen Referenzkonfigurationen in Gleichung (B.2) berücksichtigt werden müssen. Auf diese Art und Weise lassen sich auch stark resonierende Zustände beschreiben. Das VMRCI-Verfahren liefert zwar akkurate Ergebnisse, ist aber auch in einer konfigurationsselektiven Implementierung sehr rechenzeitintensiv und daher für die Behandlung größerer Systeme nicht geeignet.



# C. Fließschema zur Bestimmung der Punktgruppe

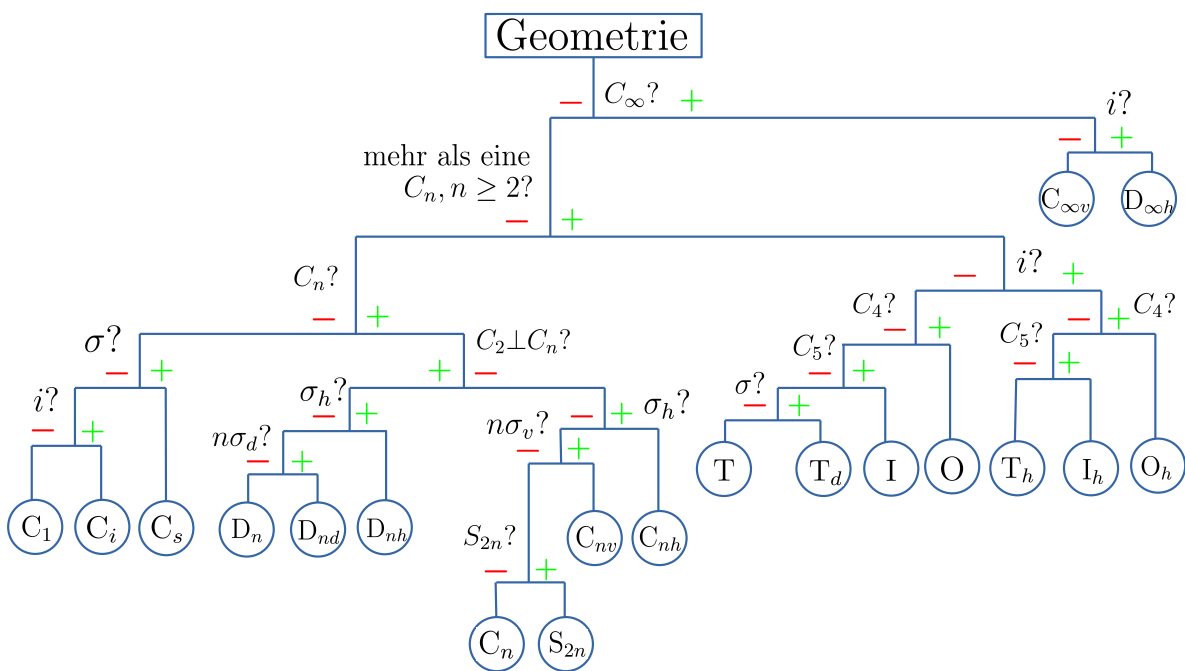


Abbildung C.1.: Fließschema zur Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls. Angelehnt an [157, 220].





# D. Unterraumdiagonalisierung - Ergänzende Tabellen und Abbildungen

Tabelle D.1.: Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  [s] und weitere relevante Größen für die Berechnung der BH-Streckschwingungen von  $\text{B}_2\text{H}_6$  ( $n_{\text{ex,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{sum,init.}} = 15$ ,  $n_{\text{ex,subsp.}} = 3$ ,  $n_{\text{max,subsp.}} = 3$  und  $n_{\text{sum,subsp.}} = 4$ ). Die obere Hälfte der Tabelle zeigt die Referenzrechnung („Ref.“), die untere Hälfte zeigt die Ergebnisse bei Verwendung geeigneter Unterräume zur Verbesserung der Referenzwellenfunktion („Opt.“). Angelehnt an [199].

	$\nu_1$ ( $\text{A}_g$ )	$\nu_2$ ( $\text{A}_g$ )	$\nu_5$ ( $\text{B}_{1g}$ )	$\nu_{11}$ ( $\text{B}_{1u}$ )	$\nu_{13}$ ( $\text{B}_{2u}$ )	$\nu_{16}$ ( $\text{B}_{3u}$ )
$t_{\text{CPU}}(\text{Ref.})$ [s]	4723,0	9400,7	4013,6	3802,6	3526,6	2501,1
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Ref.})$ [s]	84,7	511,3	363,8	241,4	58,9	202,5
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}(\text{Ref.})$ [s]	122,7	362,6	85,0	148,0	3072,1	37,2
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}(\text{Ref.})$ [s]	4021,0	8410,7	3472,6	3341,1	3526,6	2201,4
$N_{\text{conf,sel.}}(\text{Ref.})$	31458	35322	28869	22632	25587	19156
$n_{\text{Iter}}(\text{Ref.})$	7	8	7	7	7	7
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2527,1	2110,8	2593,4	1876,9	2605,9	2516,5
$t_{\text{CPU}}(\text{Opt.})$ [s]	3277,1	8065,3	3196,2	3378,5	2707,8	2174,3
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Opt.})$ [s]	235,9	348,9	286,5	181,5	194,7	140,5
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}(\text{Opt.})$ [s]	59,0	372,1	101,8	154,8	43,5	26,5
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}(\text{Opt.})$ [s]	2913,2	7244,3	2716,0	2975,1	2400,4	1951,0
$N_{\text{conf,sel.}}(\text{Opt.})$	24010	32704	32832	22067	24869	18131
$n_{\text{Iter}}(\text{Opt.})$	7	8	7	7	7	7
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2527,1	2110,8	2593,4	1876,9	2605,9	2516,5
$\Delta E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$s_{\text{CPU}}$ [%]	30,6	14,2	20,4	11,2	23,2	13,1

Tabelle D.2.: Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  [s] und weitere relevante Größen für die Berechnung der CH-Streckschwingungen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  ( $n_{\text{ex,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{sum,init.}} = 15$ ,  $n_{\text{ex,subsp.}} = 3$ ,  $n_{\text{max,subsp.}} = 3$  und  $n_{\text{sum,subsp.}} = 4$ ). Die obere Hälfte der Tabelle zeigt die Referenzrechnung („Ref.“), die untere Hälfte zeigt die Ergebnisse bei Verwendung geeigneter Unterräume zur Verbesserung der Referenzwellenfunktion („Opt.“). Angelehnt an [199].

	$\nu_1$ (A')	$\nu_2$ (A')	$\nu_3$ (A')	$\nu_4$ (A')	$\nu_{12}$ (A'')	$\nu_{13}$ (A'')
$t_{\text{CPU}}(\text{Ref.})$ [s]	681477,5	165812,4	416336,1	13301,2	91645,5	144112,5
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Ref.})$ [s]	6310,7	3577,7	4662,9	479,6	2973,0	3130,7
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}(\text{Ref.})$ [s]	110292,8	25320,7	73820,3	117,0	8142,6	10081,5
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}(\text{Ref.})$ [s]	563841,6	136479,9	337096,3	12616,7	80188,4	130546,0
$N_{\text{conf,sel.}}(\text{Ref.})$	113565	77668	100662	17105	78430	73843
$n_{\text{Iter}}(\text{Ref.})$	24	11	18	9	12	16
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2992,5	2947,2	2922,4	1490,2	3000,6	2966,9
$t_{\text{CPU}}(\text{Opt.})$ [s]	573487,5	174453,9	391660,6	12421,4	108101,5	47321,4
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Opt.})$ [s]	5597,6	3635,5	3819,3	579,4	3254,2	1708,7
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}(\text{Opt.})$ [s]	74609,2	21703,8	52839,8	83,4	8677,6	1444,7
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}(\text{Opt.})$ [s]	492447,8	148709,6	334417,6	11669,2	95813,3	43989,2
$N_{\text{conf,sel.}}(\text{Opt.})$	103711	73613	81950	16918	77273	44800
$n_{\text{Iter}}(\text{Opt.})$	23	11	18	9	13	9
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2992,4	2947,1	2922,4	1490,2	3000,8	2967,1
$\Delta E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,2
$s_{\text{CPU}}$ [%]	15,8	-5,2	5,9	6,6	-18,0	67,2

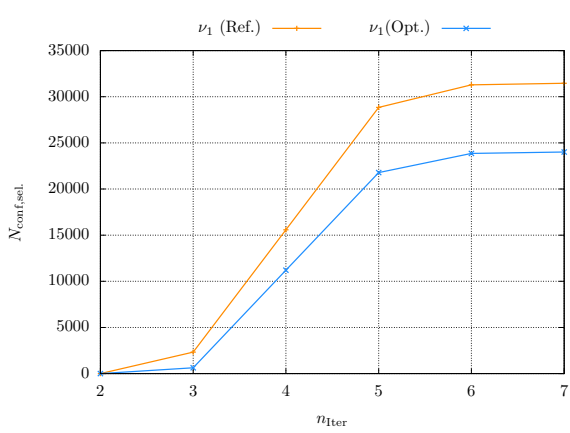
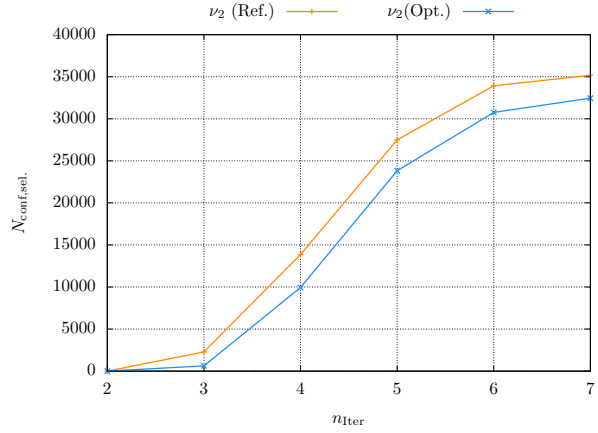
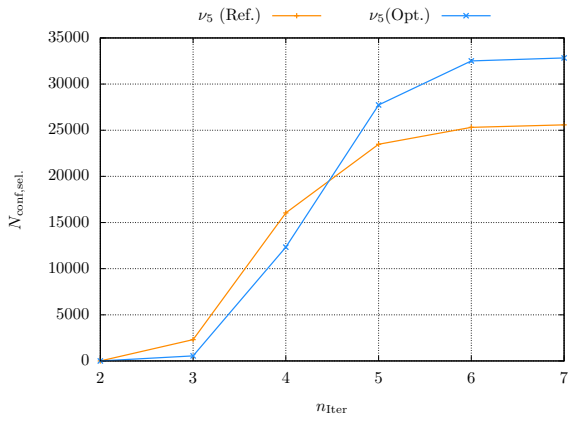
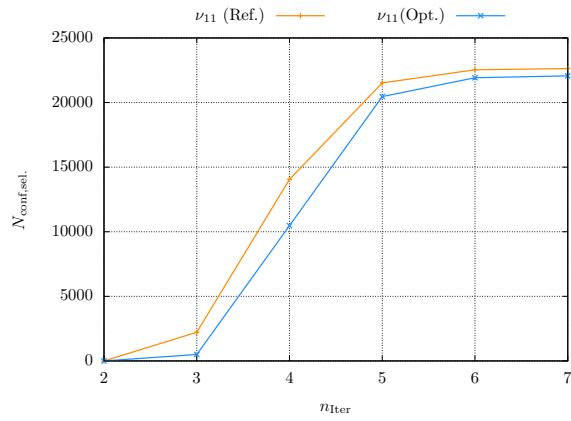
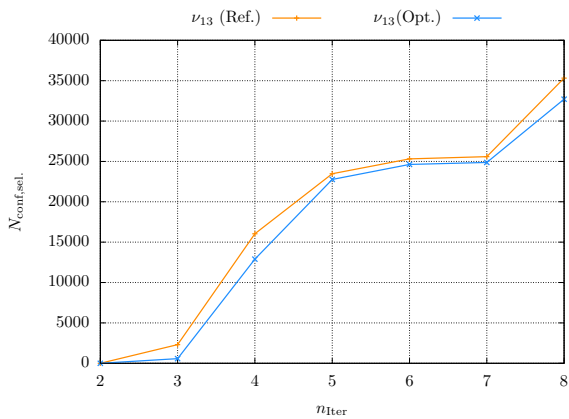
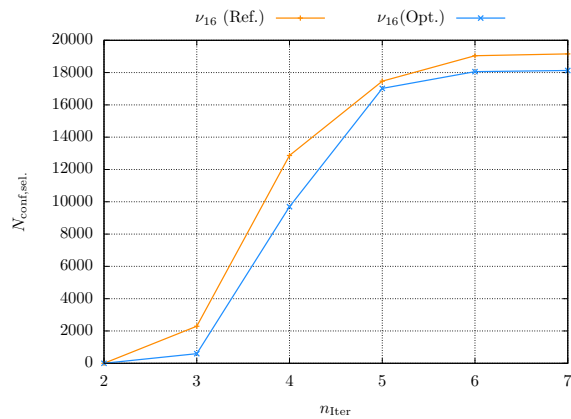
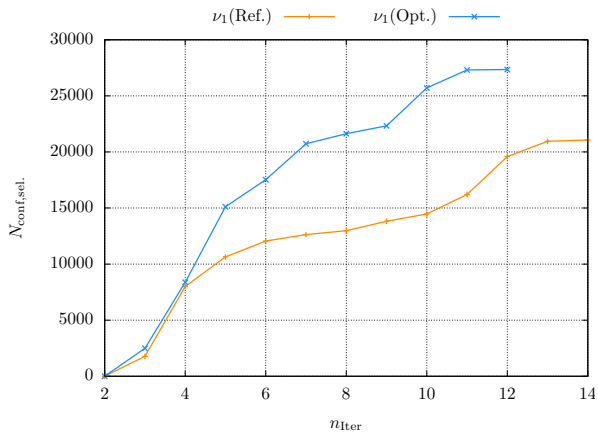
(a) Zustand  $\nu_1$ (b) Zustand  $\nu_2$ (c) Zustand  $\nu_5$ (d) Zustand  $\nu_{11}$ (e) Zustand  $\nu_{13}$ (f) Zustand  $\nu_{16}$ 

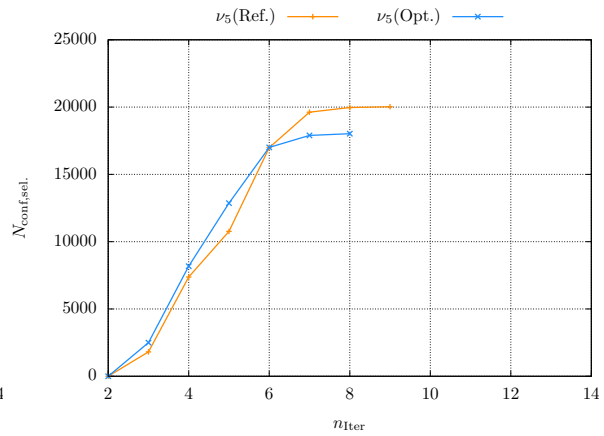
Abbildung D.1.: Größe des Korrelationsraumes  $N_{\text{conf.sel.}}$  in Abhängigkeit der Iteration  $n_{\text{Iter}}$  für die in Tabelle D.1 dargestellte Berechnung der BH-Streckschwingungen von  $\text{B}_2\text{H}_6$  bei Verwendung des Referenzalgorithmus („Ref.“) und des optimierten Algorithmus basierend auf der Diagonalisierung geeigneter Unterräume.

Tabelle D.3.: Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  [s] und weitere relevante Größen für die Berechnung der CH-Streckschwingungen von  $\text{C}_3\text{H}_4$  ( $n_{\text{ex,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{sum,init.}} = 15$ ,  $n_{\text{ex,subsp.}} = 3$ ,  $n_{\text{max,subsp.}} = 3$  und  $n_{\text{sum,subsp.}} = 5$ ). Die obere Hälfte der Tabelle zeigt die Referenzrechnung („Ref.“), die untere Hälfte zeigt die Ergebnisse bei Verwendung geeigneter Unterräume zur Verbesserung der Referenzwellenfunktion („Opt.“). Angelehnt an [199].

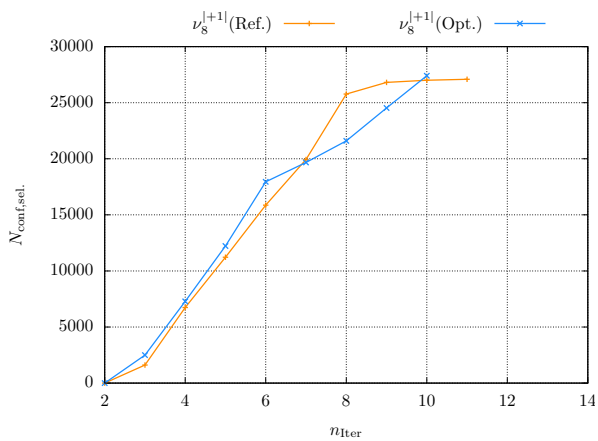
	$\nu_1$ ( $A_1$ )	$\nu_5$ ( $B_2$ )	$\nu_8^{+1}$ (E)	$\nu_8^{-1}$ (E)
$t_{\text{CPU}}$ (Ref.) [s]	33624,5	14662,7	29532,6	24509,8
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Ref.) [s]	201,2	217,9	386,5	316,6
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ (Ref.) [s]	572,0	14222,0	1004,1	653,9
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ (Ref.) [s]	32804,8	14662,7	28204,4	23483,2
$N_{\text{conf,sel.}}$ (Ref.)	21068	20023	33484	27087
$n_{\text{Iter}}$ (Ref.)	14	9	12	11
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	3012,2	3003,7	3084,7	3084,8
$t_{\text{CPU}}$ (Opt.) [s]	29057,1	11083,4	22607,0	19457,8
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Opt.) [s]	326,3	193,2	384,3	359,8
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ (Opt.) [s]	1143,2	201,8	789,9	427,5
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ (Opt.) [s]	27531,0	10648,4	21628,4	18609,9
$N_{\text{conf,sel.}}$ (Opt.)	27350	18022	30838	27403
$n_{\text{Iter}}$ (Opt.)	12	8	11	10
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	3012,2	3003,7	3084,7	3084,9
$\Delta E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0	0,0	0,0	0,1
$s_{\text{CPU}}$ [%]	13,6	24,4	23,5	20,6



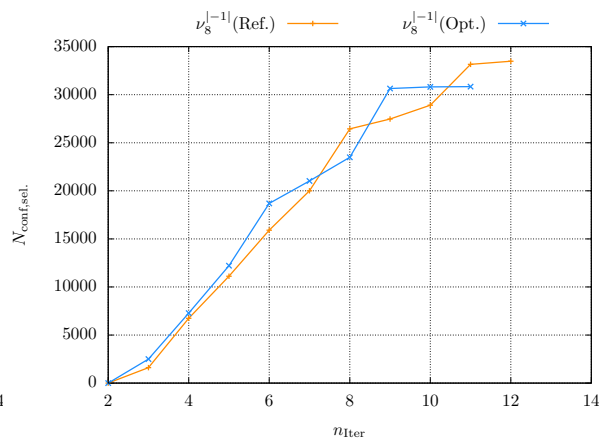
(a) Zustand  $\nu_1$



(b) Zustand  $\nu_5$



(c) Zustand  $\nu_8^{+1}$



(d) Zustand  $\nu_8^{-1}$

Abbildung D.2.: Größe des Korrelationsraumes  $N_{\text{conf,sel.}}$  in Abhängigkeit der Iteration  $n_{\text{Iter}}$  für die in Tabelle D.3 dargestellte Berechnung der CH-Streckschwingungen von  $\text{C}_3\text{H}_4$  bei Verwendung des Referenzalgorithmus („Ref.“) und des optimierten Algorithmus basierend auf der Diagonalisierung geeigneter Unterräume.



# E. Ersetzung von Eigenwertbestimmungen - Ergänzende Tabellen

Tabelle E.1.: Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  [s] und weitere relevante Größen für die Berechnung der BH-Streckschwingungen von  $B_2H_6$ . Die obere Hälfte der Tabelle zeigt die Referenzrechnung („Ref.“) unter Verwendung des VCI-Eigenvektors zur Auswertung des VMP2-artigen Selektionskriteriums, die untere Hälfte zeigt die Rechnung unter alternativer Verwendung einer VMP2-artigen Wellenfunktion („Opt.“). Für den zweiten Fall ist die Anzahl der Iterationen, welche eine Eigenwertbestimmung enthalten, in Klammern angegeben. Der initiale Konfigurationsraum wurde durch  $n_{\text{ex,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 6$  und  $n_{\text{sum,init.}} = 15$  beschränkt. Angelehnt an [200].

	$\nu_1$ ( $A_g$ )	$\nu_2$ ( $A_g$ )	$\nu_5$ ( $B_{1g}$ )	$\nu_{11}$ ( $B_{1u}$ )	$\nu_{13}$ ( $B_{2u}$ )	$\nu_{16}$ ( $B_{3u}$ )
$t_{\text{CPU}}$ (Ref.) [s]	4144,9	9098,2	3496,9	3719,6	3036,1	2412,8
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Ref.) [s]	339,4	394,7	256,6	190,9	208,4	154,4
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ (Ref.) [s]	102,7	319,8	74,0	136,9	50,2	32,9
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ (Ref.) [s]	3565,5	8212,6	3043,4	3299,8	2673,6	2150,1
$N_{\text{conf,sel.}}$ (Ref.)	31458	35322	28869	22632	25587	19156
$n_{\text{Iter}}$ (Ref.)	7	8	7	7	7	7
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2527,1	2110,8	2593,4	1876,9	2605,9	2516,5
$t_{\text{CPU}}$ (Opt.) [s]	2930,5	6386,0	2348,8	2455,4	2062,4	1666,6
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Opt.) [s]	318,7	370,2	235,2	178,5	210,6	141,8
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ (Opt.) [s]	73,9	231,4	50,1	92,7	35,1	22,3
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ (Opt.) [s]	2402,2	5616,3	1942,9	2093,0	1715,6	1427,5
$N_{\text{conf,sel.}}$ (Opt.)	31293	35170	28558	22538	25312	19046
$n_{\text{Iter}}$ (Opt.)	6 (4)	7 (5)	6 (4)	6 (4)	6 (4)	6 (4)
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2527,1	2110,8	2593,4	1876,9	2605,9	2516,5
$\Delta E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,01
$s_{\text{CPU}}$ [%]	29,3	29,8	32,8	34,0	32,1	30,9

Tabelle E.2.: Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  [s] und weitere relevante Größen für die Berechnung der CH-Streckschwingungen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ . Die obere Hälfte der Tabelle zeigt die Referenzrechnung („Ref.“) unter Verwendung des VCI-Eigenvektors zur Auswertung des VMP2-artigen Selektionskriteriums, die untere Hälfte zeigt die Rechnung unter alternativer Verwendung einer VMP2-artigen Wellenfunktion („Opt.“). Für den zweiten Fall ist die Anzahl der Iterationen, welche eine Eigenwertbestimmung enthalten, in Klammern angegeben. Der initiale Konfigurationsraum wurde durch  $n_{\text{ex,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 6$  und  $n_{\text{sum,init.}} = 15$  beschränkt. Angelehnt an [200].

	$\nu_1$ (A')	$\nu_2$ (A')	$\nu_3$ (a')	$\nu_4$ (A')	$\nu_{12}$ (A'')	$\nu_{13}$ (A'')
$t_{\text{CPU}}(\text{Ref.})$ [s]	235559,6	272699,5	427504,3	13067,9	152021,5	262062,8
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Ref.})$ [s]	4342,7	3749,1	4394,8	663,8	3944,0	4806,6
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}(\text{Ref.})$ [s]	31030,4	43225,2	73129,8	126,0	17118,0	34874,8
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}(\text{Ref.})$ [s]	199242,9	224824,1	348778,8	12176,3	130114,6	221114,5
$N_{\text{conf,sel.}}(\text{Ref.})$	89137	83048	93929	21561	85912	102505
$n_{\text{Iter}}(\text{Ref.})$	16	16	20	10	18	24
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2993,6	2946,8	2922,2	1490,2	3000,4	2966,2
$t_{\text{CPU}}(\text{Opt.})$ [s]	72271,7	70901,5	45707,4	4159,3	65126,0	38241,5
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Opt.})$ [s]	2146,0	2170,6	1731,0	332,3	2758,5	1683,7
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}(\text{Opt.})$ [s]	2519,3	5806,9	3120,4	41,5	4074,8	991,6
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}(\text{Opt.})$ [s]	67215,8	62481,3	40551,4	3712,6	57722,3	35233,6
$N_{\text{conf,sel.}}(\text{Opt.})$	56448	61631	47383	13262	73105	53836
$n_{\text{Iter}}(\text{Opt.})$	8 (4)	8 (4)	7 (4)	6 (4)	9 (6)	8 (4)
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2994,6	2947,7	2923,2	1490,2	2999,8	2967,2
$\Delta E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1,0	0,9	1,0	0,0	0,6	1,0
$s_{\text{CPU}}$ [%]	69,3	74,0	89,3	68,2	57,2	85,4



Tabelle E.3.: Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  [s] und weitere relevante Größen für die Berechnung der CH-Streckschwingungen und ausgewählte Obertöne von  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Die obere Hälfte der Tabelle zeigt die Referenzrechnung („Ref.“) unter Verwendung des VCI-Eigenvektors zur Auswertung des VMP2-artigen Selektionskriteriums, die untere Hälfte zeigt die Rechnung unter alternativer Verwendung einer VMP2-artigen Wellenfunktion („Opt.“). Für den zweiten Fall ist die Anzahl der Iterationen, welche eine Eigenwertbestimmung enthalten, in Klammern angegeben. Der initiale Konfigurationsraum wurde durch  $n_{\text{ex,init.}} = 6$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 6$  und  $n_{\text{sum,init.}} = 15$  beschränkt. Angelehnt an [200].

	$\nu_1$ ( $A_1$ )	$\nu_5$ ( $B_2$ )	$\nu_8^{ +1 }$ (E)	$\nu_8^{ -1 }$ (E)	$2\nu_6$ ( $A_1$ )	$2\nu_2$ ( $A_1$ )	$2\nu_7$ ( $A_1$ )
$t_{\text{CPU}}$ (Ref.) [s]	32959,2	14591,7	28896,6	23564,5	27432,4	11561,4	32774,6
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Ref.) [s]	187,6	167,7	359,9	293,5	200,4	133,9	195,9
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ (Ref.) [s]	562,2	205,4	862,7	600,8	631,8	53,1	244,1
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ (Ref.) [s]	32147,0	14161,3	27562,9	22586,6	26536,3	11330,8	32273,0
$N_{\text{conf,sel.}}$ (Ref.)	21068	20023	33484	27086	20936	14487	21075
$n_{\text{Iter}}$ (Ref.)	14	9	12	11	10	8	13
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	3012,2	3003,7	3084,7	3084,8	3895,7	2868,5	2779,2
$t_{\text{CPU}}$ (Opt.) [s]	4847,4	21169,2	12558,1	13178,9	10811,1	5508,5	8944,9
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}$ (Opt.) [s]	106,3	209,4	163,5	169,3	177,2	127,8	179,2
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}$ (Opt.) [s]	49,2	207,9	128,2	133,4	273,6	35,3	93,3
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}$ (Opt.) [s]	4660,5	20687,8	12212,0	12821,3	10303,3	5303,2	8616,6
$N_{\text{conf,sel.}}$ (Opt.)	12057	21766	18667	18505	18930	14254	19694
$n_{\text{Iter}}$ (Opt.)	6 (4)	9 (5)	7 (4)	7 (4)	7 (5)	6 (4)	7 (5)
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	3011,7	3003,7	3084,7	3084,8	3896,0	2868,5	2779,4
$\Delta E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,5	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,2
$s_{\text{CPU}}$ [%]	85,3	-45,1	56,5	44,1	60,6	52,4	72,7

Tabelle E.4.: Rechenzeiten  $t_{\text{CPU}}$  [s] und weitere relevante Größen für die Berechnung der vier Fundamentalbanden mit der höchsten Energie von HHCNCS. Die obere Hälfte der Tabelle zeigt die Referenzrechnung („Ref.“) unter Verwendung des VCI-Eigenvektors zur Auswertung des VMP2-artigen Selektionskriteriums, die untere Hälfte zeigt die Rechnung unter alternativer Verwendung einer VMP2-artigen Wellenfunktion („Opt.“). Für den zweiten Fall ist die Anzahl der Iterationen, welche eine Eigenwertbestimmung enthalten, in Klammern angegeben. Der initiale Konfigurationsraum wurde durch  $n_{\text{ex,init.}} = 5$ ,  $n_{\text{max,init.}} = 5$  und  $n_{\text{sum,init.}} = 15$  beschränkt. Angelehnt an [200].

	$\nu_1$ ( $A_1$ )	$\nu_2$ ( $A_1$ )	$\nu_3$ ( $A_1$ )	$\nu_4$ ( $A_1$ )
$t_{\text{CPU}}(\text{Ref.})$ [s]	704210,9	1336049,2	81228,7	38391,4
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Ref.})$ [s]	88332,8	87575,8	30365,7	10831,7
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}(\text{Ref.})$ [s]	556852,9	1087290,9	29678,1	6885,9
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}(\text{Ref.})$ [s]	53085,7	153851	20515,3	20110,5
$N_{\text{conf,sel.}}(\text{Ref.})$	96902	98588	49634	24532
$n_{\text{Iter}}(\text{Ref.})$	12	22	13	13
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	3338,3	2219,5	2078,4	1178,3
$t_{\text{CPU}}(\text{Opt.})$ [s]	49679,6	253613,2	50755,0	18127,6
$t_{\text{CPU}}^{\text{Mat.}}(\text{Opt.})$ [s]	23605,4	63364,0	23571,4	8433,6
$t_{\text{CPU}}^{\text{Diag.}}(\text{Opt.})$ [s]	15043,8	149963,0	7213,8	2159,1
$t_{\text{CPU}}^{\text{Sel.}}(\text{Opt.})$ [s]	10576,3	38209,8	19695,6	7126,4
$N_{\text{conf,sel.}}(\text{Opt.})$	38692	73144	42191	20477
$n_{\text{Iter}}(\text{Opt.})$	8 (4)	11 (8)	9 (5)	8 (6)
$E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	3338,9	2219,5	2078,6	1178,6
$\Delta E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,6	0,0	0,2	0,3
$s_{\text{CPU}}$ [%]	93,0	81,0	37,5	52,8

# Literaturverzeichnis

- [1] J. O. Jung und R. B. Gerber. Vibrational wave functions and spectroscopy of  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=2,3,4,5$ : Vibrational self-consistent field with correlation corrections. *J. Chem. Phys.* 105, 10332 (1996).
- [2] L. S. Norris, M. A. Ratner, A. E. Roitberg und R. B. Gerber. Møller-Plesset perturbation theory applied to vibrational problems. *J. Chem. Phys.* 105, 11261 (1996).
- [3] R. B. Gerber und J. Jung. The vibrational self-consistent field approach and extensions: Method and applications to spectroscopy of large molecules and clusters. In: *Computational Molecular Spectroscopy*, herausgegeben von P. Jensen und P. R. Bunker, Kapitel 11, Seiten 365–390. John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom (2000).
- [4] J. M. Bowman. Self-consistent field energies and wavefunctions for coupled oscillators. *J. Chem. Phys.* 68, 608 (1978).
- [5] R. B. Gerber und M. A. Ratner. A semiclassical self-consistent field (SC SCF) approximation for eigenvalues of coupled-vibration systems. *Chem. Phys. Lett.* 68, 195 (1979).
- [6] G. D. Carney, L. L. Sprandel und C. W. Kern. Variational Approaches to Vibration-Rotation Spectroscopy for Polyatomic Molecules. In: *Advances in Chemical Physics*, Seiten 305–379. John Wiley & Sons, Hoboken, USA (1978).
- [7] M. Cohen, S. Greita und R. P. McEarchran. Approximate and exact quantum mechanical energies and eigenfunctions for a system of coupled oscillators. *Chem. Phys. Lett.* 60, 445 (1979).
- [8] A. Kreppel, I. D. Blank und C. Ochsenfeld. Base-Independent DNA Base-Excision Repair of 8-Oxoguanine. *J. Am. Chem. Soc.* 140, 4522 (2018).

- [9] H.-D. Meyer, F. Gatti und G. A. Worth. *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications*. John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom (2009).
- [10] V. Barone, M. Biczysko und J. Bloino. Fully anharmonic IR and Raman spectra of medium-size molecular systems: accuracy and interpretation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 1759 (2014).
- [11] S. Carter, S. J. Culik und J. M. Bowman. Vibrational self-consistent field method for many-mode systems: A new approach and application to the vibrations of CO adsorbed on Cu(100). *J. Chem. Phys.* 107, 10458 (1997).
- [12] A. R. Sharma, B. J. Braams, S. Carter, B. C. Shepler und J. M. Bowman. Full-dimensional ab initio potential energy surface and vibrational configuration interaction calculations for vinyl. *J. Chem. Phys.* 130, 174301 (2009).
- [13] K. Yagi, C. Oyanagi, T. Taketsugu und K. Hirao. Ab initio potential energy surface for vibrational state calculations of H<sub>2</sub>CO. *J. Chem. Phys.* 118, 1653 (2003).
- [14] J. M. Bowman, T. Carrington und H.-D. Meyer. Variational quantum approaches for computing vibrational energies of polyatomic molecules. *Mol. Phys.* 106, 2145 (2008).
- [15] C. König. Tailored multilevel approaches in vibrational structure theory: A route to quantum mechanical vibrational spectra for complex systems. *Int. J. Quantum.* 121, e26375 (2021).
- [16] H. Romanowski, J. M. Bowman und L. B. Harding. Vibrational energy levels of formaldehyde. *J. Chem. Phys.* 82, 4155 (1985).
- [17] S. Carter und J. M. Bowman. The adiabatic rotation approximation for rovibrational energies of many-mode systems: Description and tests of the method. *J. Chem. Phys.* 108, 4397 (1998).
- [18] S. Carter, J. M. Bowman und L. B. Harding. Ab initio calculations of force fields for H<sub>2</sub>CN and C1HCN and vibrational energies of H<sub>2</sub>CN. *Spectrochim. Acta A* 53, 1179 (1997).
- [19] K. M. Christoffel und J. M. Bowman. Investigations of self-consistent field, SCF CI and virtual state configuration-interaction vibrational energies for a model 3-mode system. *Chem. Phys. Lett.* 85, 220 (1982).

- [20] M. Neff und G. Rauhut. Toward large scale vibrational configuration interaction calculations. *J. Chem. Phys.* 131, 124129 (2009).
- [21] M. Sibaev und D. L. Crittenden. Balancing accuracy and efficiency in selecting vibrational configuration interaction basis states using vibrational perturbation theory. *J. Chem. Phys.* 145, 064106 (2016).
- [22] J. H. Fetherolf und T. C. Berkelbach. Vibrational heat-bath configuration interaction. *J. Chem. Phys.* 154, 074104 (2021).
- [23] R. Garnier, M. Odunlami, V. Le Bris, D. Begue, I. Baraille und O. Coulaud. Adaptive vibrational configuration interaction (A-VCI): A posteriori error estimation to efficiently compute anharmonic IR spectra. *J. Chem. Phys.* 144, 204123 (2016).
- [24] J. M. Bowman, K. Christoffel und F. Tobin. Application of SCF-CI theory to vibrational motion in polyatomic molecules. *J. Phys. Chem.* 83, 905 (1979).
- [25] S. Carter, J. M. Bowman und N. C. Handy. Extensions and tests of MULTIMODE: a code to obtain accurate vibration/rotation energies of many-mode molecules. *Theor. Chem. Acc.* 100, 191 (1998).
- [26] M. Sibaev und D. L. Crittenden. PyVCI: A flexible open-source code for calculating accurate molecular infrared spectra. *Comput. Phys. Commun.* 203, 290 (2016).
- [27] P. Carbonniere, A. Dargelos und C. Pouchan. The VCI-P code: an iterative variation-perturbation scheme for efficient computations of anharmonic vibrational levels and IR intensities of polyatomic molecules. *Theor. Chem. Acc.* 125, 543 (2010).
- [28] D. M. Benoit. Efficient correlation-corrected vibrational self-consistent field computation of OH-stretch frequencies using a low-scaling algorithm. *J. Chem. Phys.* 125, 244110 (2006).
- [29] I. Baraille, C. Larrieu, A. Dargelos und M. Chaillet. Calculation of non-fundamental IR frequencies and intensities at the anharmonic level. I. The overtone, combination and difference bands of diazomethane,  $\text{H}_2\text{CN}_2$ . *Chem. Phys.* 273, 91 (2001).
- [30] M. Odunlami, V. Le Bris, D. Begue, I. Baraille und O. Coulaud. A-VCI: A flexible method to efficiently compute vibrational spectra. *J. Chem. Phys.* 146, 214108 (2017).

- [31] N. Gohaud, D. Begue, C. Darrigan und C. Pouchan. New parallel software (P\_Anhar) for anharmonic vibrational calculations: Application to  $(\text{CH}_3\text{Li})_2$ . *J. Comput. Chem.* 26, 743 (2005).
- [32] H.-J. Werner, P. J. Knowles, F. R. Manby, J. A. Black, K. Doll, A. Heßelmann, D. Kats, A. Köhn, T. Korona, D. A. Kreplin, Q. Ma, T. F. Miller, A. Mitrushchenkov, K. A. Peterson, I. Polyak, G. Rauhut und M. Sibaeu. The Molpro quantum chemistry package. *J. Chem. Phys.* 152, 144107 (2020).
- [33] T. Gerstner und M. Griebel. Numerical integration using sparse grids. *Numer. Algorithms* 18, 209 (1998).
- [34] R. Bellman. *Dynamic programming*. Princeton University Press, Princeton, USA (1957).
- [35] R.E. Bellman. *Adaptive Control Processes: A Guided Tour*. Princeton University Press, Princeton, USA (1961).
- [36] F. James. Monte Carlo theory and practice. *Rep. Prog. Phys.* 43, 1145 (1980).
- [37] R. E. Caflisch. Monte Carlo and quasi-Monte Carlo methods. *Acta Numer.* 7, 1 (1998).
- [38] H. Niederreiter. *Random Number Generation and Quasi-Monte Carlo Methods*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, USA (1992).
- [39] A. R. Barron. Approximation and estimation bounds for artificial neural networks. *Mach. Learn.* 14, 115 (1994).
- [40] H. Mhaskar. Neural networks and approximation theory. *Neural Netw.* 9, 721 (1996).
- [41] I. H. Sloan und S. Joe. *Lattice methods for multiple integration*. Clarendon Press, Oxford, United Kingdom (1994).
- [42] S. A. Smolyak. Quadrature and interpolation formulas for tensor products of certain classes of functions. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 148, 1042 (1963).
- [43] C. Zenger und W. Hackbusch. Parallel algorithms for partial differential equations. In: *Notes on Numerical Fluid Mechanics*, Band 31, Seiten 241–251. Vieweg, Wiesbaden (1991).

- [44] F. J. Delves und W. Schempp. *Boolean Methods in Interpolation and Approximation*. Pitman research notes in mathematics series. Longman Scientific & Technical, Harlow, England (1989).
- [45] W. J. Gordon. Blending-Function Methods of Bivariate and Multivariate Interpolation and Approximation. *SIAM J. Num. Anal.* 8, 158 (1971).
- [46] E. Novak und K. Ritter. High dimensional integration of smooth functions over cubes. *Num. Math.* 75, 79 (1996).
- [47] G. W. Wasilkowski und H. Woźniakowski. Explicit Cost Bounds of Algorithms for Multivariate Tensor Product Problems. *J. Complex.* 11, 1 (1995).
- [48] M. Griebel, M. Schneider und C. Zenger. A combination technique for the solution of sparse grid problems. In: *Iterative Methods in Linear Algebra*, herausgegeben von P. de Groen und R. Beauwens, Seiten 263–281. Elsevier, Amsterdam; Heidelberg (1992).
- [49] G. W. Wasilkowski und H. Woźniakowski. Weighted tensor product algorithms for linear multivariate problems. *J. Complex.* 15, 402 (1999).
- [50] E. Novak und K. Ritter. Simple Cubature Formulas with High Polynomial Exactness. *Constr. Approx.* 15, 499 (1999).
- [51] M. Holtz. *Sparse grid quadrature in high dimensions with applications in finance and insurance*. Springer Science & Business Media, Berlin; Heidelberg (2011).
- [52] M. Holtz. *Sparse Grid Quadrature in High Dimensions with Applications in Finance and Insurance*. Dissertation, Institut für Numerische Simulation, Universität Bonn (2008).
- [53] T. Gerstner und M. Griebel. Dimension-Adaptive Tensor-Product Quadrature. *Comput.* 71, 65 (2003).
- [54] G. Avila und T. Carrington. Using nonproduct quadrature grids to solve the vibrational Schrödinger equation in 12D. *J. Chem. Phys.* 134, 054126 (2011).
- [55] G. Avila und T. Carrington. Nonproduct quadrature grids for solving the vibrational Schrödinger equation. *J. Chem. Phys.* 131, 174103 (2009).

- [56] G. Avila und T. Carrington. Using a pruned basis, a non-product quadrature grid, and the exact Watson normal-coordinate kinetic energy operator to solve the vibrational Schrödinger equation for  $C_2H_4$ . *J. Chem. Phys.* 135, 064101 (2011).
- [57] G. Avila und T. Carrington. Solving the Schroedinger equation using Smolyak interpolants. *J. Chem. Phys.* 139, 134114 (2013).
- [58] G. Avila und T. Carrington. A multi-dimensional Smolyak collocation method in curvilinear coordinates for computing vibrational spectra. *J. Chem. Phys.* 143, 214108 (2015).
- [59] P. K. Kythe und M. R. Schaferkotter. *Handbook of Computational Methods for Integration*. Chapman & Hall/CRC, New York, USA (2004).
- [60] M. Abramowitz und I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*. Courier Corporation, North Chelmsford, USA (1965).
- [61] P. J. Davis und P. Rabinowitz. *Methods of Numerical Integration*. Dover Books on Mathematics Series. Dover Publications, New York, USA (2007).
- [62] T. N. L. Patterson. The optimum addition of points to quadrature formulae. *Math. Comput.* 22, 847 (1968).
- [63] F. Heiss und V. Winschel. Likelihood approximation by numerical integration on sparse grids. *J. Econom.* 144, 62 (2008).
- [64] C. W. Clenshaw und A. R. Curtis. A method for numerical integration on an automatic computer. *Num. Math.* 2, 197 (1960).
- [65] H.-J. Bungartz. *Higher order finite elements on sparse grids*. Habilitation, Mathematisches Insitut und Institut für Informatik, Technische Universität Ulm (1995).
- [66] E. Novak und K. Ritter. The Curse of Dimension and a Universal Method For Numerical Integration. In: *Multivariate Approximation and Splines*, herausgegeben von G. Nürnberger, J. W. Schmidt und G. Walz, Seiten 177–187. Birkhäuser Basel, Basel (1997).
- [67] H.-J. Bungartz und M. Griebel. Sparse grids. In: *Acta Numerica 2004*, herausgegeben von A. Iserles, Band 13, Seite 147–270. Cambridge University Press (2004).



- 
- [68] M. Hanke-Bourgeois. *Grundlagen der numerischen Mathematik und des wissenschaftlichen Rechnens*. Springer, Berlin; Heidelberg (2009).
- [69] M. Griebel. Sparse grids and related approximation schemes for higher dimensional problems. In: *Foundations of Computational Mathematics (FoCM05)*, Santander, herausgegeben von L. Pardo, A. Pinkus, E. Suli und M. J. Todd, Seiten 106–161. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom (2006).
- [70] S. H. Paskov. Average Case Complexity of Multivariate Integration for Smooth Functions. *J. Complex.* 9, 291 (1993).
- [71] T. Carrington (2018): New computational methods for studying the motion of nuclei that obviate the need for a sum-of-products potential. (Vortrag, 07.11.18). Stuttgart: Universität Stuttgart.
- [72] L. D. Landau und E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*. Course of theoretical physics. Elsevier Science, Amsterdam; Heidelberg (1991).
- [73] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik-Methoden und Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg (2015).
- [74] T. Fließbach. *Quantenmechanik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*. Springer Berlin; Heidelberg (2018).
- [75] P. A. M. Dirac. A new notation for quantum mechanics. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 35, 416 (1939).
- [76] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, Hoboken, USA, zweite Auflage (2007).
- [77] D. Papoušek und M. R. Aliev. *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*. Academia, Prague (1982).
- [78] F. Merkt und M. Quack. Molecular Quantum Mechanics and Molecular Spectra, Molecular Symmetry, and Interaction of Matter with Radiation. In: *Handbook of High-resolution Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, USA (2011).
- [79] E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross. *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. McGraw-Hill, New York, USA (1955).
- [80] S. Califano. *Vibrational states*. Wiley-Interscience, London, United Kingdom (1976).

- [81] C. Di Lauro. *Rotational structure in molecular infrared spectra*. Elsevier, Amsterdam; Heidelberg (2013).
- [82] P. Jensen und P. R. Bunker (Herausgeber). *Computational molecular spectroscopy*. Wiley, Chichester, United Kingdom (2000).
- [83] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin; Heidelberg (2013).
- [84] P. A. M. Dirac und R. H. Fowler. The quantum theory of the electron. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* 117, 610 (1928).
- [85] A. Szabo und N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, New York, USA (1996).
- [86] M. Born und R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* 389, 457 (1927).
- [87] W. Kutzelnigg. The adiabatic approximation I. The physical background of the Born-Handy ansatz. *Mol. Phys.* 90, 909 (1997).
- [88] P. Bunker und P. Jensen. The Born-Oppenheimer Approximation. In: *Computational Molecular Spectroscopy*, herausgegeben von P. Jensen und P. R. Bunker, Kapitel 1, Seiten 1–12. John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom (2000).
- [89] B. T. Sutcliffe. Fundamentals of Computational Quantum Chemistry. In: *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics*, herausgegeben von G. H. F. Dierksen, B. T. Sutcliffe und A. Veillard, Seiten 1–105. Springer Netherlands, Dordrecht (1975).
- [90] J. Čížek. On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *J. Chem. Phys.* 45, 4256 (1966).
- [91] J. Čížek. *On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of Diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules*, Seiten 35–89. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, United Kingdom (1969).

- 
- [92] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Band 24, Seiten 89–110. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom (1928).
- [93] H.-J. Werner und W. Meyer. A quadratically convergent MCSCF method for the simultaneous optimization of several states. *J. Chem. Phys.* 74, 5794 (1981).
- [94] H.-J. Werner und P. J. Knowles. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence. *J. Chem. Phys.* 82, 5053 (1985).
- [95] J. A. Pople, J. S. Binkley und R. Seeger. Theoretical models incorporating electron correlation. *Int. J. Quantum Chem.* 10, 1 (1976).
- [96] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, United Kingdom, zweite Auflage (1992).
- [97] C. D. Sherrill und H. F. Schaefer. The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches. Band 34 von *Advances in Quantum Chemistry*, Seiten 143–269. Academic Press, London, United Kingdom (1999).
- [98] P. v. R. Schleyer W. J. Hehre, L. Radom und J. A. Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, Chichester, United Kingdom (1986).
- [99] C. Eckart. Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules. *Phys. Rev.* 47, 552 (1935).
- [100] A. Sayvetz. The Kinetic Energy of Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.* 7, 383 (1939).
- [101] J. D. Louck und H. W. Galbraith. Eckart vectors, Eckart frames, and polyatomic molecules. *Rev. Mod. Phys.* 48, 69 (1976).
- [102] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 1: Klassische Mechanik und mathematische Vorbereitungen*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg (2018).
- [103] L. D. Landau und E. M. Lifshitz. *Mechanics*, Band 1 von *Course of theoretical physics*. Elsevier Science, Amsterdam; Heidelberg, dritte Auflage (2011).
- [104] M. R. Aliev und J. K. G. Watson. Chapter 1 - Higher-order effects in the vibration-rotation spectra of semirigid molecules. In: *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, herausgegeben von K. N. Rao, Seiten 1–67. Academic Press, Orlando, USA (1985).

- [105] P. R. Bunker und P. Jensen. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. Elsevier Science, Burlington, USA (2012).
- [106] A. Lindner. *Grundkurs Theoretische Physik*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg (1997).
- [107] K. Yagi, M. Keçeli und S. Hirata. Optimized coordinates for anharmonic vibrational structure theories. *J. Chem. Phys.* 137, 204118 (2012).
- [108] K. Yagi und H. Otaki. Vibrational quasi-degenerate perturbation theory with optimized coordinates: Applications to ethylene and trans-1,3-butadiene. *J. Chem. Phys.* 140, 084113 (2014).
- [109] B. Thomsen, K. Yagi und O. Christiansen. Optimized coordinates in vibrational coupled cluster calculations. *J. Chem. Phys.* 140, 154102 (2014).
- [110] I. Suwan und R. B. Gerber. VSCF in internal coordinates and the calculation of anharmonic torsional mode transitions. *Chem. Phys.* 373, 267 (2010).
- [111] D. Strobusch und C. Scheurer. Hierarchical expansion of the kinetic energy operator in curvilinear coordinates for the vibrational self-consistent field method. *J. Chem. Phys.* 135, 124102 (2011).
- [112] I. W. Bulik, M. J. Frisch und P. H. Vaccaro. Vibrational self-consistent field theory using optimized curvilinear coordinates. *J. Chem. Phys.* 147, 044110 (2017).
- [113] P. T. Panek und C. R. Jacob. On the benefits of localized modes in anharmonic vibrational calculations for small molecules. *J. Chem. Phys.* 144, 164111 (2016).
- [114] J. Pipek und P. G. Mezey. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. *J. Chem. Phys.* 90, 4916 (1989).
- [115] B. Ziegler und G. Rauhut. Accurate Vibrational Configuration Interaction Calculations on Diborane and Its Isotopologues. *J. Phys. Chem. A* 123, 3367 (2019).
- [116] B. Ziegler. *Optimierung von Algorithmen zur Generierung vieldimensionaler Potentialflächen innerhalb der theoretischen Schwingungsspektroskopie*. Dissertation, Institut für theoretische Chemie, Universität Stuttgart (2019).
- [117] B. Podolsky. Quantum-Mechanically Correct Form of Hamiltonian Function for Conservative Systems. *Phys. Rev.* 32, 812 (1928).

- [118] J. D. Louck. Derivation of the molecular vibration-rotation Hamiltonian from the Schrödinger equation for the molecular model. *J. Mol. Spectrosc.* 61, 107 (1976).
- [119] J. K. G. Watson. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian. *Mol. Phys.* 15, 479 (1968).
- [120] A. Einstein. Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. *Ann. Phys.* 354, 769 (1916).
- [121] B. Ziegler und G. Rauhut. Rigorous use of symmetry within the construction of multidimensional potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, 149, 164110 (2018).
- [122] B. Ziegler und G. Rauhut. Efficient generation of sum-of-products representations of high-dimensional potential energy surfaces based on multimode expansions. *J. Chem. Phys.* 144, 114114 (2016).
- [123] M. Neff, T. Hrenar, D. Oschetzki und G. Rauhut. Convergence of vibrational angular momentum terms within the Watson Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* 134, 064105 (2011).
- [124] J. M. Bowman. The self-consistent-field approach to polyatomic vibrations. *Acc. Chem. Res.* 19, 202 (1986).
- [125] M. A. Ratner, V. Buch und R. B. Gerber. The semiclassical self-consistent-field (SC-SCF) approach to energy levels of coupled vibrational modes. II. The semiclassical state-interaction procedure. *Chem. Phys.* 53, 345 (1980).
- [126] T. C. Thompson und D. G. Truhlar. SCF CI calculations for vibrational eigenvalues and wavefunctions of systems exhibiting fermi resonance. *Chem. Phys. Lett.* 75, 87 (1980).
- [127] G. M. Chaban, J. O. Jung und R. B. Gerber. Ab initio calculation of anharmonic vibrational states of polyatomic systems: Electronic structure combined with vibrational self-consistent field. *J. Chem. Phys.* 111, 1823 (1999).
- [128] R. B Gerber und M. A. Ratner. Self-consistent-field methods for vibrational excitations in polyatomic systems. *Adv. Chem. Phys.* 70, 97 (1988).
- [129] W. Yang und A. C. Peet. The collocation method for bound solutions of the Schrödinger equation. *Chem. Phys. Lett.* 153, 98 (1988).

- [130] J. C. Light, I. P. Hamilton und J. V. Lill. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *J. Chem. Phys.* 82, 1400 (1985).
- [131] P. Meier. *Methoden zur effizienten Berechnung anharmonischer Effekte innerhalb der theoretischen Spektroskopie*. Dissertation, Institut für theoretische Chemie, Universität Stuttgart (2019).
- [132] R. Gerber, G. Chaban, B. Brauer und Y. Miller. First-principles calculations of anharmonic vibrational spectroscopy of large molecules. In: *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*, herausgegeben von Clifford E. Dykstra und G. Frenking, Seiten 165–194. Elsevier, Amsterdam; Heidelberg (2005).
- [133] N. Matsunaga, G. M. Chaban und R. B. Gerber. Degenerate perturbation theory corrections for the vibrational self-consistent field approximation: Method and applications. *J. Chem. Phys.* 117, 3541 (2002).
- [134] N. C. Handy und S. Carter. Large vibrational variational calculations using ‘multimode’ and an iterative diagonalization technique. *Mol. Phys.* 102, 2201 (2004).
- [135] J. M. Bowman, K. Christoffel und G. Weinberg. Calculations of low-lying vibrational states of cis- and trans-HOCO. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 461-462, 71 (1999).
- [136] W. Nolting. *Quantenmechanik - Grundlagen*, Band 5,1 von *Grundkurs theoretische Physik ; 5,1*. Springer Spektrum, Berlin; Heidelberg, 8. Auflage (2013).
- [137] W. Nolting. *Viel-Teilchen-Theorie*, Band 7 von *Grundkurs Theoretische Physik ; 7*. Springer Spektrum, Berlin; Heidelberg, 8. Auflage (2015).
- [138] Y. Scribano und D. M. Benoit. Iterative active-space selection for vibrational configuration interaction calculations using a reduced-coupling VSCF basis. *Chem. Phys. Lett.* 458, 384 (2008).
- [139] P. Carbonnière und C. Pouchan. Vibrational spectra for P4O6 and P4O10 systems: Theoretical study from DFT quartic potential and mixed perturbation-variation method. *Chem. Phys. Lett.* 462, 169 (2008).
- [140] G. Rauhut. Configuration selection as a route towards efficient vibrational configuration interaction calculations. *J. Chem. Phys.* 127, 184109 (2007).

- 
- [141] B. Huron, J. P. Malrieu und P. Rancurel. Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions. *J. Chem. Phys.* 58, 5745 (1973).
- [142] Y. Saad. *Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, USA (2011).
- [143] C. Lanczos. An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 45 (1950).
- [144] J. G. F. Francis. The QR transformation a unitary analogue to the LR transformation - Part 1. *Comput. J.* 4, 265 (1961).
- [145] J. G. F. Francis. The QR transformation - part 2. *Comput. J.* 4, 332 (1962).
- [146] H. Rutishauser. The Jacobi method for real symmetric matrices. *Num. Math.* 9, 1 (1966).
- [147] E. R. Davidson. The Iterative Calculation of a Few of the Lowest Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real-Symmetric Matrices. *J. Comput. Phys.* 17, 87 (1975).
- [148] G. L. G. Sleijpen und H. A. Van der Vorst. A Jacobi–Davidson iteration method for linear eigenvalue problems. *SIAM Rev.* 42, 267 (2000).
- [149] T. Petrenko und G. Rauhut. A General Approach for Calculating Strongly Anharmonic Vibronic Spectra with a High Density of States: The  $\tilde{X}^2B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$  Photoelectron Spectrum of Difluoromethane. *J. Chem. Theory Comput.* 13, 5515 (2017).
- [150] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, L. S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney und D. Sorensen. *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, USA, dritte Auflage (1999).
- [151] Z. Bai und J. Demmel. On a block implementation of Hessenberg multishift QR iteration. *Int. J. High Speed Comput.* 1, 97 (1989).
- [152] K. Braman, R. Byers und R. Mathias. The multishift QR algorithm. Part I: Maintaining well-focused shifts and level 3 performance. *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* 23, 929 (2002).

- [153] K. Braman, R. Byers und R. Mathias. The multishift QR algorithm. Part II: Aggressive early deflation. *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* 23, 948 (2002).
- [154] P. R. Bunker und P. Jensen. *Fundamentals of Molecular Symmetry*. Taylor & Francis, London, United Kingdom (2004).
- [155] T. Inui, Y. Tanabe und Y. Onodera. *Group Theory and Its Applications in Physics*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg (1990).
- [156] G. Michler und H.-J. Kowalsky. *Lineare Algebra*. De Gruyter, Berlin (2008).
- [157] I.-P. Lorenz. *Gruppentheorie und Molekülsymmetrie: Anwendung auf Schwingungs- und Elektronenzustände*. Attempto-Verlag, Tübingen (1992).
- [158] J. Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg (2012).
- [159] R. J. Largent, W. F. Polik und J. R. Schmidt. Symmetrizer: algorithmic determination of point groups in nearly symmetric molecules. *J. Comput. Chem.* 33, 1637 (2012).
- [160] T. Mathea und G. Rauhut. Assignment of vibrational states within configuration interaction calculations. *J. Chem. Phys.* 152, 194112 (2020).
- [161] R. Georges, M. Bach und M. Herman. The vibrational energy pattern in ethylene (12C2H4). *Mol. Phys.* 97, 279 (1999).
- [162] M. W. D. Hanson-Heine. Intermediate vibrational coordinate localization with harmonic coupling constraints. *J. Chem. Phys.* 144, 204116 (2016).
- [163] M. W. D. Hanson-Heine. Reduced basis set dependence in anharmonic frequency calculations involving localized coordinates. *J. Chem. Theory Comput.* 14, 1277 (2018).
- [164] X. Cheng und R. P. Steele. Efficient anharmonic vibrational spectroscopy for large molecules using local-mode coordinates. *J. Chem. Phys.* 141, 104105 (2014).
- [165] X. Cheng, J. J. Talbot und R. P. Steele. Tuning vibrational mode localization with frequency windowing. *J. Chem. Phys.* 145, 124112 (2016).
- [166] E. L. Klinting, C. König und O. Christiansen. Hybrid Optimized and Localized Vibrational Coordinates. *J. Phys. Chem. A* 119, 11007 (2015).



- [167] P. T. Panek, A. A. Hoeske und C. R. Jacob. On the choice of coordinates in anharmonic theoretical vibrational spectroscopy: Harmonic vs. anharmonic coupling in vibrational configuration interaction. *J. Chem. Phys.* 150, 054107 (2019).
- [168] E. Mátyus, C. Fábri, T. Szidarovszky, G. Czakó, W. D. Allen und A. G. Császár. Assigning quantum labels to variationally computed rotational-vibrational eigenstates of polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* 133, 034113 (2010).
- [169] F.-J. Delvos. d-Variate Boolean interpolation. *J. Approx. Theory* 34, 99 (1982).
- [170] J. Waldvogel. Fast Construction of the Fejér and Clenshaw–Curtis Quadrature Rules. *BIT Numer. Math.* 46, 195 (2006).
- [171] L. N. Trefethen. Is Gauss quadrature better than Clenshaw–Curtis? *SIAM Rev. Soc. Ind. Appl. Math.* 50, 67 (2008).
- [172] H. Ishikawa. An accurate method for numerical calculations in quantum mechanics. *J. Phys. Math. Gen.* 35, 4453 (2002).
- [173] A. O. Gogolin. *Komplexe Integration: Angewandte Funktionentheorie für Naturwissenschaftler*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg (2014).
- [174] J. Meisner, P. P. Hallmen, J. Kästner und G. Rauhut. Vibrational analysis of methyl cation - Rare gas atom complexes: CH<sub>3</sub><sup>+</sup> - Rg (Rg = He, Ne, Ar, Kr). *J. Chem. Phys.* 150, 084306 (2019).
- [175] T. B. Adler, G. Knizia und H.-J. Werner. A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation. *J. Chem. Phys.* 127, 221106 (2007).
- [176] K. Pflüger, M. Paulus, S. Jagiella, T. Burkert und G. Rauhut. Multi-level vibrational SCF calculations and FTIR measurements on furazan. *Theor. Chem. Acc* 114, 327 (2005).
- [177] M. Sparta, M. B. Hansen, E. Matito, D. Toffoli und O. Christiansen. Using electronic energy derivative information in automated potential energy surface construction for vibrational calculations. *J. Chem. Theory Comput.* 6, 3162 (2010).
- [178] K. Yagi, S. Hirata und K. Hirao. Multiresolution potential energy surfaces for vibrational state calculations. *Theor. Chim. Acta* 118, 681 (2007).

- [179] C. Bray, A. Perrin, D. Jacquemart und N. Lacome. The  $\nu_1$ ,  $\nu_4$  and  $3\nu_6$  bands of methyl chloride in the  $3.4\mu\text{m}$  region: Line positions and intensities. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 112, 2446 (2011).
- [180] A. Nikitin, J. P. Champion und H. Bürger. Global analysis of  $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  and  $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ : simultaneous fit of the lower five polyads (0-2600 $\text{cm}^{-1}$ ). *J. Mol. Spectrosc.* 230, 174 (2005).
- [181] G. Rauhut, G. Knizia und H.-J. Werner. Accurate calculation of vibrational frequencies using explicitly correlated coupled-cluster theory. *J. Chem. Phys.* 130, 054105 (2009).
- [182] J. L. Duncan und M. M. Law. A study of vibrational anharmonicity, fermi resonance interactions, and local mode behavior in  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . *J. Mol. Spectrosc.* 140, 13 (1990).
- [183] M. M. Law. Joint local- and normal-mode studies of the overtone spectra of the methyl halides:  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CD}_3\text{Br}$ , and  $\text{CH}_3\text{I}$ . *J. Chem. Phys.* 111, 10021 (1999).
- [184] W. K. Glass und A. D. E. Pullin. Overtone and combination-tone spectra of methyl compounds. Part 1. - C3 molecules, observed regularities. *Trans. Faraday Soc.* 59, 25 (1963).
- [185] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, C. Sierakowski und T. Stumpf. Matrix Isolation of Diisocyanogen CNNC. *Angew. Chem. Int. Ed.* 31, 1218 (1992).
- [186] N. Krause und A. S. K. Hashmi (Herausgeber). *Modern Allene Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [187] J. Plíva und C. A. Martin. The spectrum of allene near  $5\mu\text{m}$ . *J. Mol. Spectrosc.* 91, 218 (1982).
- [188] A. Auer und J. Gauss. Equilibrium structure and fundamental frequencies of allene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 3001 (2001).
- [189] L. Halonen. Overtone and combination stretching vibrational bands of hydrogen peroxide, ethene, and propadiene. *J. Chem. Phys.* 86, 3115 (1987).
- [190] F. Hegelund, J. L. Duncan und D. C. McKean. The harmonic force field and ground-state average structure of allene. *J. Mol. Spectrosc.* 65, 366 (1977).

- [191] W. Knippers, K. Van Helvoort, M. De Felici, J. Reuss und S. Stolte. The allene Raman spectrum from 250 to 6200  $\text{cm}^{-1}$  Stokes shift. *Chem. Phys.* 105, 27–39 (1986).
- [192] R. C. Lord und P. Venkateswarlu. The Rotation-Vibration Spectra of Allene and Allene- $\text{d}_4$ . *J. Chem. Phys.* 20, 1237 (1952).
- [193] T. Mathea, T. Petrenko und G. Rauhut. VCI Calculations Based on Canonical and Localized Normal Coordinates for Non-Abelian Molecules: Accurate Assignment of the Vibrational Overtones of Allene. *J. Phys. Chem. A* 125, 194112 (2021).
- [194] P. J. Linstrom and W. G. Mallard (Herausgeber). *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (retrieved April 17, 2020).
- [195] D. Oschetzki, M. Neff, P. Meier, F. Pfeiffer und G. Rauhut. Selected Aspects Concerning the Efficient Calculation of Vibrational Spectra beyond the Harmonic Approximation. *Croat. Chem. Acta* 85, 379 (2012).
- [196] J. H. Fetherolf und T. C. Berkelbach. Vibrational heat-bath configuration interaction. *J. Chem. Phys.* 154, 074104 (2021).
- [197] V. Le Bris, M. Odunlami, D. Bégué, I. Baraille und O. Coulaud. Using computed infrared intensities for the reduction of vibrational configuration interaction bases. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 7021 (2020).
- [198] D. Bégué, N. Gohaud, C. Pouchan, P. Cassam-Chenaï und J. Liévin. A comparison of two methods for selecting vibrational configuration interaction spaces on a heptatomic system: Ethylene oxide. *J. Chem. Phys.* 127, 164115 (2007).
- [199] T. Mathea und G. Rauhut. Advances in vibrational configuration interaction theory - part 1: Efficient calculation of vibrational angular momentum terms. *J. Comput. Chem.* 42, 2321 (2021).
- [200] T. Mathea, T. Petrenko und G. Rauhut. Advances in vibrational configuration interaction theory - part 2: Fast screening of the correlation space. *J. Comput. Chem.* 43, 6 (2022).

- [201] D. F. Dinu, B. Ziegler, M. Podewitz, K. R. Liedl, T. Loerting, H. Grothe und G. Rauhut. The interplay of VSCF/VCI calculations and matrix-isolation IR spectroscopy – Mid infrared spectrum of  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$  and  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{F}$ . *J. Mol. Spectrosc.* 367, 111224 (2020).
- [202] B. Lu, Z. Wu, L. Wang, B. Zhu, G. Rauhut und X. Zeng. The simplest alkynyl thiocyanate HCCSCN and its isomers. *Chem. Commun.* 57, 3343 (2021).
- [203] T. Mathea, B. Lu, X. Zeng, B. Schröder und G. Rauhut. A combined computational and experimental study on the vibrational structure of ethynyl isothiocyanate, HCCNCS, a molecule with a Champagne bottle potential. *J. Mol. Spectrosc.* 386, 111626 (2022).
- [204] K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, M. W. Schmidt und M. S. Gordon. Ab initio vibrational state calculations with a quartic force field: Applications to  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CCH}$ , and  $\text{C}_6\text{H}_6$ . *J. Chem. Phys.* 121, 1383 (2004).
- [205] O. Christiansen. Vibrational structure theory: new vibrational wave function methods for calculation of anharmonic vibrational energies and vibrational contributions to molecular properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2942 (2007).
- [206] P. Carbonniere und V. Barone. Coriolis couplings in variational computations of vibrational spectra beyond the harmonic approximation: implementation and validation. *Chem. Phys. Lett.* 392, 365 (2004).
- [207] W. Sun, R. L. Davis, S. Thorwirth, M. E. Harding und J. van Wijngaarden. A highly flexible molecule: The peculiar case of ethynyl isothiocyanate HCCNCS. *J. Chem. Phys.* 149, 104304 (2018).
- [208] B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, I. R. Medvedev, F. C. De Lucia, S. C. Ross und J. Koput. Analysis of the FASSST rotational spectrum of NCNCS in view of quantum monodromy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 8158 (2010).
- [209] J. K. G. Watson. The vibration-rotation Hamiltonian of linear molecules. *Mol. Phys.* 19, 465 (1970).
- [210] S. M. Blinder. Eigenvalues for a Pure Quartic Oscillator. *arXiv: Quantum Physics* (2019).
- [211] E. Schrödinger. Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinem. *Ann. Phys.* 384, 734 (1926).

- [212] C. Eckart. Operator Calculus and the Solution of the Equations of Quantum Dynamics. *Phys. Rev.* 28, 711. (1926).
- [213] E. C. Kemble. *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics, with Elementary Applications*. McGraw-Hill, New York, USA (1937).
- [214] E. Zak. Normal modes. The true story. *arXiv preprint arXiv:1601.04735* (2016).
- [215] T. Fließbach. *Allgemeine Relativitätstheorie*, Band 3. Springer, Berlin; Heidelberg (2012).
- [216] R. McWeeny. SCF theory for excited states. *Mol. Phys.* 28, 1273 (1974).
- [217] S. Heislbetz und G. Rauhut. Vibrational multiconfiguration self-consistent field theory: Implementation and test calculations. *J. Chem. Phys.* 132, 124102 (2010).
- [218] S. Heislbetz, F. Pfeiffer und G. Rauhut. Configuration selection within vibrational multiconfiguration self-consistent field theory: Application to bridged lithium compounds. *J. Chem. Phys.* 134, 204108 (2011).
- [219] F. Pfeiffer und G. Rauhut. Multi-reference vibration correlation methods. *J. Chem. Phys.* 140, 064110 (2014).
- [220] W. Massa, G. Frenking, *Schönflies-Symbole*, RD-19-01154 (2008) in F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, R. Matissek, G. Pohnert, A. Rühling, S. Schmidt, G. Sprenger, RÖMPP [Online], Stuttgart, Georg Thieme Verlag, [Februar 2022].



# Zusammenfassung in englischer Sprache

Quantum chemical simulations of vibrational spectra offer the possibility to interpret, predict and complete experimentally obtained data and can be exploited to gain physical insight into the behavior of the system of interest. Due to advances in experimental chemistry, further development of quantum chemical methods for the calculation of such spectra is indispensable.

In this work, methods for accurately and efficiently determining vibrational states by means of vibrational configuration interaction theory (VCI), a variational method based on quantum mechanical concepts, have been presented. The first part deals with the characterization of vibrational states with respect to quantum mechanics with a special focus on relevant quantum numbers and symmetry labels. Within the considered configuration-selective VCI implementation, the assignment of the state identity is an integral part of the algorithm having substantial impact on the accuracy of the result. In the second part, concepts to diminish the computational demands within VCI calculations are given. Four different techniques motivated by physical means have been presented, which on the one hand lead to a significantly reduced computational effort (by one order of magnitude) and on the other hand give results with consistent accuracy. As verified by a sophisticated application, the combination of both aspects results in a numerically stable, efficient and generalized algorithm.

## **Assignment of vibrational states**

Within the determination of the eigenpair of interest based on VCI calculations the correct assignment of state identities, composed of quantum numbers and symmetry labels, is mandatory. In particular, this holds true if configuration-selective implementations are utilized. If the state assignment within the iterations is incorrect, the correlation space determined will inadequately represent the state to be described. As a result, the calculation will not provide the desired result or one of insufficient accuracy.

However, the identification of state identities may be challenging, especially in cases

when the basis functions used to expand the VCI wave function and/or the coordinates for spanning the potential surface are not symmetry-adapted. Therefore, in the first part of this work, a generalized and fully automated method for an unambiguous assignment of state identities within configuration-selective VCI calculations has been developed. In this context, the techniques presented ensure the determination of the physically meaningful result and lead to a numerically stable algorithm, which is independent of the point group used. In this way, the obtained vibrational wave functions are fully characterized with respect to quantum mechanics. This includes well-defined values for all relevant quantum numbers as well as the correct transformation under the symmetry operations of the respective point group.

In order to unambiguously assign the states, an analysis based on overlap integrals of the VCI wave function with suitable (harmonic) reference functions has been developed. On that basis, the applicability of the VCI implementation has been extended to potential surfaces represented in arbitrary Jacobi-rotated normal coordinates. The (multidimensional) integrals arising in this context are evaluated by employing highly efficient sparse grid quadrature.

To guarantee that the correlation space determined within the configuration selection is suitable for covering all physically necessary properties of the target state, meaningful reference functions have been constructed in order to represent all relevant features. These are used as a starting point for the selection of appropriate basis functions. Thus, the selected correlation space includes all configurations necessary to represent the target state, ensuring that the associated energy eigenvalue has the required accuracy. To make sure the state of interest is tracked within the iterative eigenvalue solver, a meaningful start vector, which is independent of the point group and the coordinates, has been determined. In this context, within a treatment of vibrational states of non-Abelian systems, it is necessary to additionally take into account the quantum number  $l$ , which is associated with the (harmonic) vibrational angular momentum operator. Since real basis functions do not cover this underlying symmetry in advance, a procedure based on a construction of physically meaningful linear combinations of real-valued basis functions has been developed, which allows the consideration of the additional quantum number within the calculation and, moreover, leads to the correct transformation of the wave function under the operations of the point group.

In order to complete the state assignment, a general scheme to determine the irreducible representation based on suitable projection operators has been presented, which can be applied to any point group. Technical aspects leading to numerical stability of the algorithm have been discussed.



---

To verify the developed concepts leading to accurate results, extensive benchmark calculations have been performed for different situations. Among others, vibrational overtones of non-Abelian systems have been determined based on potential energy surfaces spanned in localized normal coordinates, which constitutes the most challenging situation in real-based configuration-selective VCI algorithms. The obtained energies show an excellent agreement with experimental reference data. Based on the numerical results, misassignments regarding the state identity present in the literature have been resolved.

### **Reducing computational costs**

Due to the disadvantageous scaling of the computational effort with the system size, the numerical simulation of vibrational spectra of high accuracy is a challenging task, especially if large molecules and complex structures are considered. In order to extend the applicability of the VCI method, in the second part of the work methods for increasing the efficiency of the iterative VCI algorithm have been presented. One single iteration step consists of a) the selection of basis functions being relevant for the representation of the target state based on a reference function (configuration selection), b) the evaluation of the VCI matrix represented in the current correlation space (matrix set-up) and c) an iterative determination of the VCI eigenpair of interest using a suitable start vector. In this work, different physically motivated methods and concepts as well as technical aspects have been introduced, leading to a significant reduction of the computational effort within configuration-selective VCI calculations:

- (i) By exploiting physical properties, unrolled analytical equations, leading to an efficient evaluation of vibrational angular momentum (VAM) terms, have been derived and implemented. The obtained expressions are equivalent to the initial equation, but show a much more favorable scaling of the computational effort with the number of modes. In the case zero-order VAM terms are considered, which cover the major part of physically relevant information, a factor of approximately ten regarding the computational time needed for the matrix set-up can be saved with respect to the (already optimized) reference algorithm.
- (ii) To reduce the number of matrix elements to be calculated, the analogs of the Slater-Condon rules have been exploited in a systematic manner based on a suitable mathematical structure called classes. This allows considering blocks of configurations instead of individual ones, which leads to a substantial reduction of the matrix elements to be evaluated, in particular within the configuration selection. By using classes, the computational effort for the matrix set-up and the configuration

selection can be reduced by a factor of about six.

- (iii) In order to improve the reference function being used for the configuration selection and the eigenvalue solver, resonance information is taken into account by defining appropriate subspaces of basis functions. This procedure leads to an improved description of the target function right from the beginning of the iterations, which increases the convergence and the numerical stability of the algorithm, especially for states with strong resonance character. The computational saving generated in this way is approximately 20% regarding the total computational time.
- (iv) To circumvent the computational bottleneck arising for a large number of iterations and/or computationally very demanding eigenvalue determinations, a modified criterion for the configuration selection (used in late iteration steps) based on a VMP2-like wave function instead of the genuine VCI wave function has been developed. In this way, the number of intermediate eigenvalue determinations can be significantly reduced and, furthermore, the convergence of the VCI eigenenergy can be considerably improved, especially for strongly correlated states. By using this approach, approximately a factor of two can be gained with respect to the total computation time.

In order to prove the developed methods markedly increase the efficiency of the VCI algorithm and quantify the effects of the individual techniques, extensive benchmark calculations simulating real applications have been performed. The combination of all methods presented has been shown to result in an overall saving of approximately one order of magnitude. Moreover, a consistent accuracy of the results is given, i.e. the modifications did not lead to any significant deviations with respect to the results of the reference algorithm.

### **Application: Vibrational states of HCCNCS**

To demonstrate that the VCI implementation have been noticeably extended, the new algorithm has been applied in order to calculate fundamental bands, overtones, and combination bands of the alkynyl thiocyanate HCCNCS. Due to pronounced quartic contributions with respect to the normal coordinate of the CNC bending motion, the potential is markedly difficult to handle. Except of two transitions, the results of the VCI calculations show very good agreement with the experimental spectra. Finally, the simulation has been used to assign the experimentally obtained bands. Since the determined frequencies are very accurate, they can also serve as orientation and prediction for future experiments.

---

Furthermore, the results of the application proved the developed algorithm to allow for the determination of the physically meaningful energy eigenvalue in sophisticated situations. Additionally, the methods for reducing the computational cost have been shown to not result in any loss of accuracy. Therefore, the implemented methods lead to a numerically stable and efficient algorithm, giving numerical accessibility to systems with similar complexity as HCCNCS.

## **Outlook**

Since the algorithm implemented in this work is both, numerically much more stable and also considerably faster, new possibilities for applications open up. In this context, much larger and more complex systems become accessible with VCI now, while results of high accuracy can be determined with reasonable computational effort. Consequently, the results of this work pave the way for very accurate calculations for systems of high complexity. With the algorithm based on real basis functions, systems of all point groups as well as potential energy surfaces represented in arbitrarily rotated and linear-combined normal coordinates can be handled now. Also any limitations with respect to states having a strong resonance character have been removed.

Furthermore, rovibrational calculations will significantly benefit from faster and more stable VCI calculations. In this way, accurate rovibrational spectra for larger systems become accessible by spending less time.



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Guntram Rauhut, der mir die Möglichkeit gegeben hat meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Insbesondere sein stets offenes Ohr und die fruchtbaren Diskussionen und Anregungen legten den Grundstein für das Gelingen dieser Arbeit. Während der letzten vier Jahre, während derer er den Entstehungsprozess dieser Arbeit begleitete, nahm er sich stets Zeit für sämtliche Belange und förderte nicht nur meine fachliche, sondern nicht zuletzt auch meine persönliche Weiterentwicklung, von der ich, dessen bin ich mir sicher, auch in Zukunft profitieren werde.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Johannes Kästner für die Übernahme des Mitberichts, sowie Prof. Dr. Frank Gießelmann, der sich freundlicherweise bereit erklärt hat, die Funktion des Prüfungsausschussvorsitzenden zu übernehmen.

An dieser Stelle sollen auch meine Kollegen Martin Tschöpe, Sebastian Erfort, Moritz Schneider, Benjamin Schröder, Taras Petrenko, Benjamin Ziegler und Philipp Hallmen nicht ungenannt bleiben. Ihnen danke ich für die schöne Zeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Zwischen Zahlen, Daten und Fakten kam auch das Persönliche nicht zu kurz. Letzteres führte zu so mancher unterhaltsamer Anekdote, an die ich mich auch in Zukunft gerne und mit einem Lächeln erinnern werde. Nicht zuletzt ihnen ist es gedankt, dass ich meine Zeit in der Arbeitsgruppe in guter Erinnerung behalten werde.

Zu guter Letzt soll an dieser Stelle ein Dank an die Familie ausgesprochen werden. Meinen Eltern danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung und den stetigen und verlässlichen Rückhalt in allen Lebenslagen. Auch bei meinem Bruder Maximilian, Korrekturleser dieser Arbeit, möchte ich mich für seinen Einsatz herzlich bedanken.



## **Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

*Fortgeschrittene Konzepte zur Identifizierung und effizienten Berechnung von Schwingungszuständen innerhalb des VCI-Verfahrens*

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Stuttgart, den 20. April 2022

*Tina Mathea*