

Selbstkonsistente Multikonfigurationsmethoden zur Berechnung molekularer Schwingungsniveaus

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

Vorgelegt von
Sandra Heislbetz
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. G. Rauhut
Mitberichter: Prof. Dr. H. Stoll
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2012

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

2012

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Sandra Heislbetz

Inhaltsverzeichnis

Allgemeines	7
Veröffentlichungen	7
Danksagung	9
Abkürzungsverzeichnis	12
Symbolverzeichnis	13
1 Einleitung	15
2 Born-Oppenheimer Näherung	21
3 Elektronenstrukturmethoden	25
3.1 Hartree-Fock Theorie	25
3.2 Konfigurationswechselwirkungen	30
3.3 Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung	32
3.4 Coupled Cluster Theorie	35
3.5 Explizit korrelierte CCSD(T)-F12 Näherung	37
3.6 Selbstkonsistente Multikonfigurationsmethode	39
4 Schwingungsstrukturmethoden	47
4.1 Normalkoordinaten und harmonische Frequenzen	48
4.2 Potentialenergiehyperflächen	51
4.3 Hamilton-Operator der Schwingung	58
4.3.1 Eckart-Bedingungen nichtlinearer Moleküle	58
4.3.2 Watson-Operator nichtlinearer Moleküle	61
4.3.3 Watson-Operator linearer Moleküle	63
4.3.4 Einfluss höherer VAM Terme	64

4.4	Vibrational Self-Consistent Field Theorie	66
4.4.1	Discrete Variable Representation Algorithmus	68
4.5	Møller Plesset Störungstheorie der Schwingung	73
4.6	Konfigurationswechselwirkung der Schwingung	76
4.6.1	Iterativer Selektionsalgorithmus	78
5	VMCSCF-Theorien	81
5.1	Optimierung der Wellenfunktionen	87
5.2	Rotation der Modals innerhalb des aktiven Raumes	90
5.3	Rotation der Modals des aktiven mit dem virtuellen Raum	91
5.4	Rotationskriterium der Wellenfunktionen	92
5.5	Implementierung VCASSCF und cs-VMCSCF	94
6	Testrechnungen	99
6.1	Rechentechnische Vorgehensweise	99
6.2	Ergebnisse und Diskussion	100
6.2.1	Konvergenzverhalten	100
6.2.2	Qualität der Multikonfigurationsrechnungen	105
7	Anwendungen - Überbrückte Lithiumverbindungen	107
7.1	Rechentechnische Vorgehensweise	107
7.2	Ergebnisse und Diskussion	108
7.2.1	Übereinstimmung mit dem Experiment	108
7.2.2	Vergleich cs-VMCSCF mit VCASSCF	110
8	Zusammenfassung und Ausblick	113
9	Summary	117
A	Dichtematrizen	121
B	Tabellen Testrechnungen	123
C	Tabellen Anwendungen	135
	Literaturverzeichnis	140

Veröffentlichungen

Sandra Heislbetz, Peter Schwerdtfeger, Guntram Rauhut:

Vibrational spectra obtained from high quality potential energy surfaces spanned by low level normal coordinates: application to CHFCl and CDFCl
Mol. Phys. **105**, 1385 (2007)

Sandra Heislbetz, Guntram Rauhut:

Vibrational multiconfiguration self-consistent field theory: Implementation and test calculations
J. Chem. Phys. **132**, 124102 (2010)

Sandra Heislbetz, Florian Pfeiffer, Guntram Rauhut:

Configuration selection within vibrational multiconfiguration self-consistent field theory: Application to bridged lithium compounds
J. Chem. Phys. **134**, 204108 (2011)

Danksagung

Mein Dank gilt:

Prof. Dr. G. Rauhut für die interessante Themenstellung,
die herausragende fachliche Betreuung,
die Freiheit zum eigenständigen Forschen
und die stets offene Tür

Prof. Dr. H. Stoll für die freundliche Übernahme des Mitberichts

Prof. Dr. H.-J. Werner für die Aufnahme in sein Institut und das zur
Verfügung stellen von Computerressourcen

Prof. Dr. K. Peterson für die Bereitstellung der Basissätze für Lithium

Frau Rosenkranz für die stets freundliche Hilfsbereitschaft
den Institutsmitgliedern für die angenehme Arbeitsatmosphäre

den Mitgliedern der AG Rauhut: für die vielen Schwingungsstruktur- und
Patrick Meier, Michael Neff, Nicht-Schwingungsstruktur-Diskussionen
Dominik Oschetzki und Florian Pfeiffer und das Korrekturlesen

Christoph Köppl für den Elektronenstruktur-Support
und das Korrekturlesen

Dr. Shampa Raghunathan für die gemeinsame Zeit auf zahlreichen Tagungen

Dr. Detlev Figgen dafür, dass er mir die „ersten Schritte“
in der Quantenchemie beigebracht hat
der „Theochem“-Laufgruppe für die ungezählten Runden um die Bärenseen

Ich danke meinen Eltern und meiner Familie.

Abkürzungsverzeichnis

1D-,2D-,...Terme	Ein-, Zwei-, ... körperterme
AH	<i>Augmented Hessian</i>
AM1	<i>Austin Model 1</i>
AO	Atomorbital
AVTZ	<i>Augmented correlation consistent polarized Valence Triple Zeta</i>
c.c.	komplex konjugiert (<i>complex conjugate</i>)
cc-pVTZ	<i>Correlation consistent polarized Valence Triple Zeta</i>
cc-pwCVTZ	<i>Correlation consistent polarized weighted Core correlation Valence Triple Zeta</i>
CCSD	Coupled Cluster Theorie mit Einfach- und Doppelanregungen (<i>Singles und Doubles</i>)
CCSD(T)	CCSD-Verfahren mit störungstheoretischer Berücksichtigung der Dreifachanregungen
CI	Konfigurationswechselwirkung (<i>Configuration Interaction</i>)
CPU	<i>Central Processing Unit</i>
cs-VMCSCF	Konfigurationsselektive Selbstkonsistente Multikonfigurationsmethode der Schwingung (<i>configuration selective-Vibrational Multi-configuration Self-Consistent Field</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>Density Functional Theory</i>)
DGB	<i>Distributed Gaussian Basis</i>
DVR	<i>Discrete Variable Representation</i>
FBR	<i>Finite Basis Representation</i>
FCI	<i>Full Configuration Interaction</i>
FFT	<i>Fast Fourier Transformation</i>
FGH	<i>Fourier Grid Hamiltonian</i>

FVCI	<i>Full Vibrational Configuration Interaction</i>
GP	Gitterpunkt
HF	Hartree-Fock
IR	Infrarot
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
MCSCF	Multikonfigurations SCF (<i>Multiconfiguration Self-Consistent Field</i>)
MCTDH	<i>Multiconfiguration Time-Dependent Hartree</i>
MO	Molekülorbital
MP _n	Møller-Plesset Störungstheorie nter Ordnung
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie 2ter Ordnung
nMR	<i>n-Mode Representation</i>
NR	Newton-Raphson
ONV	Besetzungszahlenvektor (<i>Occupation Number Vector</i>)
PES	Potentialenergiehyperfläche (<i>Potential Energy Surface</i>)
PP	Pauli-Prinzip
rf	<i>Root flipping</i>
RHF	<i>Restricted</i> Hartree-Fock
SCF	Selbstkonsistentes Feld (<i>Self-Consistent Field</i>)
SD	Slaterdeterminante
SQM	<i>Scaled Quantum Mechanical</i>
VAM	<i>Vibrational Angular Momentum</i>
VCASSCF	<i>Vibrational Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
VCI	Konfigurationswechselwirkung der Schwingung (<i>Vibrational Configuration Interaction</i>)
VMCSCF	Selbstkonsistente Multikonfigurationsmethode der Schwingung (<i>Vibrational Multiconfiguration Self-Consistent Field</i>)
VMP2	Møller-Plesset Verfahren der Schwingung 2ter Ordnung (<i>Vibrational MP2</i>)
VPT2	<i>Vibrational Perturbation Theory 2nd Order</i>
VSCF	<i>Vibrational Self-Consistent Field</i>

Symbolverzeichnis

Elektronenstrukturmethoden

Ψ	Gesamtwellenfunktion
Φ	Slaterdeterminante
Φ_i^a, Φ_{ij}^{ab}	Einfach- und zweifachangeregte Slaterdeterminante
ϕ	Molekülorbital
χ	Atomorbital
i, j, k, \dots	Index für besetzte Orbitale
a, b, c, \dots	Index für virtuelle Orbitale

Schwingungsstrukturmethoden

Ψ	Gesamtwellenfunktion aller Konfigurationen
ϕ^I	Gesamtwellenfunktion einer Konfiguration
$\varphi_i^{n_i}$	Einmodenwellenfunktion (Modal)
$i = 1, \dots, N$	Laufindex für Modals
$N = 3N_{at} - 6$	Anzahl Schwingungsmoden
N_{at}	Anzahl an Atomen
q_i	Normalkoordinate der Mode i
n_i	Anregung eines einzelnen Modals
$\mathbf{n} = (n_1^I, n_2^I, n_3^I, \dots, n_N^I)$	Definition einer Konfiguration I
c_I	CI Koeffizient
$1\Gamma_{i,rs}^{IJ}, 2\Gamma_{ij,rsuv}^{IJ}, \dots$	Kopplungskonstanten zwischen Konfigurationen und Modals
$1\Gamma_i^{rs}, 2\Gamma_{ij}^{rsuv}, \dots$	Dichtematrizen
r, u, x, \dots	Index für aktive Modals
s, v, y, \dots	Index für virtuelle Modals

1 Einleitung

Mit der Einführung des *Fast Fourier Transformation* (FFT) Algorithmus zur Auswertung der Interferogramme gewann die Schwingungsspektroskopie (IR- und Raman-Spektroskopie) sowohl in der Analytik als auch bei der Strukturaufklärung von Molekülen massiv an Bedeutung. Unterstützt durch die rasante Zunahme der Rechnerleistung in den 1980er Jahren und der damit verbundenen schnellen Auswertung der Messergebnisse, entwickelte sich die Schwingungsspektroskopie zu einer der am weitesten verbreiteten Methoden der instrumentellen Analytik. Begründet ist dies weiterhin in ihrer vielseitigen Einsetzbarkeit, wie zur Beobachtung von Reaktionsverläufen, Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten, Trägheitsmomenten, Kraftkonstanten, sowie der Konfigurations- und Konstitutionsaufklärung organischer Moleküle und der Möglichkeit quantitative und qualitative Messungen bei allen drei Aggregatzuständen durchzuführen. Nicht nur für den Chemiker auf wissenschaftlicher Ebene ist die Schwingungsspektroskopie von Interesse. Mittlerweile findet sie auch zur Qualitätskontrolle in der Lebensmittelindustrie und in medizinischen Laboren ihre Anwendung. Eine weitere interessante Einsatzmöglichkeit ist im fliegenden Infrarot-Observatorium, dem *Stratospheric Observatory for Infrared Astronomy* (SOFIA) [1] gegeben.

Physikalische Grundlage der IR- und Raman-Spektroskopie bildet die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Frequenz (z.B. Laser, IR-Strahlung) mit einem Molekül, gefolgt von einer Molekülschwingung, die eine Dipolmomentänderung (IR-aktiv) oder eine Änderung der Polarisierung (Raman-aktiv) nach sich ziehen kann. Die Absorption von Strahlung im infraroten Bereich ist ein messbarer Übergang zwischen Energieniveaus, der auch theoretisch berechnet werden kann. Quantenchemische Rechnungen werden insbesondere dann zu FTIR- und Raman-spektroskopischen Messungen hinzugezogen, wenn die Zuordnung der Schwingungsbanden bei hochaufgelösten Messungen der Fundamentalbanden (mindestens $3N_{at} - 6$), mit einer Vielzahl an Obertönen und Kombina-

tionsbanden einhergehen. Derartige Spektren sind aufgrund der Informationsfülle ansonsten schwer zu interpretieren. Auch zur Identifizierung von neuen Verbindungen und der Vorhersage der Spektren werden häufig quantenchemische Berechnungen herangezogen. Sind Verbindungen nicht in Reinform messbar, treten aber in Reaktionen z. B. als Nebenprodukt auf, ist eine eindeutige Zuordnung der Banden mittels theoretischer Werte ebenfalls sinnvoll. Die Liste der Anwendungsbereiche für theoretisch berechnete Schwingungsspektren ließe sich noch weiter führen. Es soll jedoch im weiteren Verlauf vielmehr auf die, in der theoretischen Chemie schon existierenden Methoden zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen und auf den aktuellen Stand der Forschung eingegangen werden.

Methoden zur Berechnung von Molekülschwingungen

In der Anwendung weit verbreitet sind harmonische Frequenzrechnungen, die auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [2] beruhen. DFT-Rechnungen kommen mit einem kleineren Basissatz (mindestens eine Kardinalzahl) im Vergleich zu *ab initio* Elektronenstrukturrechnungen (wie z.B. MP2) aus und benötigen insgesamt für eine vergleichbare Genauigkeit geringe CPU Zeiten. Die Tatsache, dass die potentielle Energie eines Moleküls mit der Vergrößerung des Kern-Kern Abstandes nicht gegen unendlich, sondern gegen einen Grenzwert, die sogenannte Dissoziationsenergie strebt, sowie das Auftreten von abstoßenden Kräften der Atome eines Moleküls bei einer Verringerung des Gleichgewichtabstandes, sind Gründe für die anharmonische Natur der Schwingung. Das Maß der Anharmonizität variiert je nach Art der Schwingung und oft ist eine harmonische Frequenzrechnung ausreichend. Ist der Anteil der Anharmonizität sehr hoch muss eine Rechnung unter der Einbeziehung der Anharmonizität, die wesentlich genauer, aber auch erheblich aufwendiger ist, herangezogen werden. Eine Möglichkeit zur Berücksichtigung der Anharmonizität besteht in der Kombination harmonischer Rechnungen mit experimentellen Daten, der sogenannten *Scaled Quantum Mechanical (SQM) Force Field* Methode, die unter Einbeziehung von *ab initio* Rechnungen 1983 von Pulay *et al.* [3] und auf der Basis von DFT-Rechnungen 1995 von Rauhut und Pulay [4] mit der Erstellung einer großen Anzahl an Skalierungsfaktoren Anwendung fand. Die Werte der Skalierungsfaktoren werden mittels einem *Least-Squares Fit* der berechneten, harmonischen Frequenzen an den experimentell bestimmten Fundamentallanden optimiert. Je nach Art der Schwingung (Valenz-, Deformations-Schwingung, ...) wird ein Skalierungsfaktor bestimmt, mit welchem die harmonisch berechnete Kraftkon-

stante gewichtet wird. Die resultierenden SQM Kraftkonstanten beinhalten somit anharmonische Effekte. Ein Nachteil dieser sehr attraktiven Methode liegt darin, dass zur Bestimmung der Skalierungsfaktoren experimentelle Werte, die nicht immer zugänglich sind, benötigt werden. Ein weiterer Nachteil der Kombination von experimentellen mit theoretischen Werten liegt im Auftreten von Messfehlern, die in die theoretischen Berechnungen mit einfließen.

Auf Grund dessen ist das Interesse an theoretischen, anharmonischen Rechnungen, die ohne experimentelle Korrektur auskommen, sehr hoch. Es existieren derzeit zwei Plattformen für *ab initio* Schwingungsstrukturechnungen: (1) Die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung durch eine Propagation der Wellenfunktion mit dynamischen Methoden und (2) die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung durch die Berechnung von Energieniveaus der Schwingungszustände eines Moleküls mit statischen Methoden. Die vorliegende Arbeit bezieht sich ausschließlich auf statische Methoden. Deshalb wird hier nur kurz auf das dynamische Analogon der entwickelten VMCSF-Methoden, dem *Multiconfiguration Time-Dependent Hartree*- (MCTDH) Verfahren im weiteren Verlauf eingegangen.

Die Berechnung von anharmonischen Frequenzen unterliegt im Wesentlichen zwei Problemfeldern: Der Bestimmung von sehr genauen Potentialenergiehyperflächen (PES) und der Einbeziehung von Schwingungskorrelationseffekten. Durch die Berechnung mit einem automatisierten PES-Generator auf einem hohen elektronischen Niveau (z.B. CCSD(T) oder CCSD(T)-F12) in Verbindung mit einer Basis von *Triple- ζ* -Qualität oder höher wird das erste Problem angegangen. Die hier vorliegende Arbeit widmet sich der zweiten Problemstellung, der effizienten Einbeziehung der Schwingungskorrelation. Zum Einen hängen die Operatoren der Schwingung nicht wie im Elektronenstrukturproblem von nur zwei Variablen ab und zum Anderen müssen zur Berechnung von Korrelationseffekten immer mindestens Vierfachanregungen berücksichtigt werden. Infolgedessen sind Schwingungsstrukturechnungen wegen des damit verbundenen großen Korrelationsraumes sehr aufwendig. Momentan werden am häufigsten die Konfigurationswechselwirkungsmethoden VCI [5–7] und die auf einem störungstheoretischen Ansatz beruhende Methode, *Vibrational Møller Plesset Perturbation 2nd Order* (VMP2) [8–12] zur Berechnung von Korrelationseffekten eingesetzt. VMP2 ist außerordentlich schnell und auch für größere Moleküle geeignet. Die Genauigkeit ist aber nicht immer zufriedenstellend. Insbesondere wenn es wegen des geringen energetischen Unterschiedes zweier Zustände zu Kopplungen kommt. Dies

tritt beispielsweise bei Resonanzen wie der Fermi- oder der Darling Dennison-Resonanz auf. VCI ist wegen des mit der Molekülgröße schnell anwachsenden Konfigurationsraumes nur auf kleine Moleküle mit bis zu 15 Atomen beschränkt. Eine Entwicklung des Schwingungsanalogon zum *Coupled Cluster* Verfahren, das VCC und die *Linear Response* Theorie wurden vom Arbeitskreis um Prasad [13, 14] und von Christiansen und Seidler [15, 16] entwickelt. Sämtliche bis hierhin beschriebenen Methoden haben die Gemeinsamkeit, sich nur auf eine Referenzfunktion zu beziehen. Nicht immer ist das ausreichend. So wird bei energetisch höher liegenden Schwingungszuständen, wie der CH-Streckschwingung, Overtönen oder Kombinationsbanden, die führende Konfiguration häufig von einem kleinen Koeffizienten repräsentiert. In solchen Fällen ist die Einbeziehung weiterer Konfigurationen für eine bessere Beschreibung der energetischen Zustände unerlässlich. Bei iterativen Korrelationsmethoden kann es im Falle einer Nichtberücksichtigung weiterer Konfigurationen zu Konvergenzproblemen kommen. Im Folgenden Abschnitt wird eine kurze Übersicht der bereits existierenden Multikonfigurationsmethoden der Schwingung gegeben.

Stand der Forschung

Zu Beginn soll auf das 1990 von Meyer *et al.* [17–20] entwickelte dynamische *Multiconfiguration Time-Dependent Hartree-* (MCTDH) Verfahren, eingegangen werden. Die Gesamtwellenfunktion wird durch eine Linearkombination aus Produkten von zeitabhängigen, eindimensionalen Basisfunktionen aufgebaut. Es resultiert ein Satz an gekoppelten, eindimensionalen Gleichungen. Um qualitativ gute Ergebnisse zu erhalten ist bei einer variationalen Lösung der Bewegungsgleichungen nur ein kleiner Satz an *Single Particle* Funktionen notwendig. Ein wichtiger Bestandteil zur Lösung der MCTDH-Bewegungsgleichungen ist der CMF-Integrator (*Constant Mean Field*). Da sich die Matrixelemente der Hamiltonmatrix, das Produkt der inversen Dichtematrizen und die *mean field* Matrizen langsamer ändern als die MCTDH-Koeffizienten und die *Single Particle* Funktionen, werden während der Integration der Bewegungsgleichungen (Optimierung der Koeffizienten und der Wellenfunktion) die Hamiltonmatrixelemente, die Dichtematrizen und die *mean field* Matrizen für einige Zeit konstant gehalten. Das MCTDH-Verfahren arbeitet, wie auch die hier entwickelten VMCSF-Methoden, mit einer Basis aus verteilten Gauß-Funktionen und dem *Discrete Variable Representation* Algorithmus zur Lösung der Bewegungsgleichungen. Der Startwert besteht meist aus einem Eigenzustand der Potentialenergiehyperfläche, der mittels

Energierelaxation generiert wurde. Dieser sollte, um die Anzahl an Konfigurationen gering zu halten, von hoher Qualität sein. Automatisiertes Fitten der PES liefert dann eine Produktform. Es existieren vielfältige Anwendungsbereiche, vornehmlich zur Beschreibung dynamischer Phänomene [21] wie beispielsweise Photodissoziation oder Protonentransferprozesse. Zur Berechnung von Schwingungsspektren wird MCTDH wegen der geringeren Genauigkeit im Vergleich zu VCI- und VMSCF-Rechnungen selten herangezogen. Prinzipiell kann mit der MCTDH-Methode eine vergleichbare Genauigkeit erreicht werden. Jedoch erfordert dies eine qualitativ sehr gute Beschreibung der Potentialenergiehyperfläche, die bei dynamischen Rechnungen wegen der nicht exakt vorgegebenen Begrenzung der PES wesentlich aufwendiger ist. Des Weiteren ist eine eindeutige Zuordnung der Schwingungsbanden nicht immer gegeben. Im Gegensatz hierzu werden bei den statischen Methoden die einzelnen Schwingungszustände explizit berechnet und sind demzufolge eindeutig festgelegt.

Erste statische Schwingungsstruktur-Multikonfigurationsmethoden wurden 1994 von Culot und Lievin [22] entwickelt und 1995 auf ein *Vibrational Complete Active Space SCF* Verfahren [23] erweitert. Die Theorie der variationellen Optimierung der Wellenfunktion basiert auf dem verallgemeinerten Brillouin-Theorem und wurde in Analogie zu der im Elektronenstrukturproblem im Jahre 1971 von Grein und Chang [24] hergeleiteten MCSCF-Methode entwickelt. Das Konvergenzkriterium ist erfüllt, wenn die Elemente der Hamiltonmatrix zwischen der MCSCF-Wellenfunktion und dem Raum, der von den Einfachanregungen der Referenzwellenfunktion aufgebaut wird, verschwinden. Die Optimierung der Wellenfunktionen wird durch eine kanonische Orthogonalisierung nach Löwdin zur Eliminierung der linearen Abhängigkeiten der Einzelanregungen und durch die Diagonalisierung der Hamilton-Matrix, die aus Einfachanregungen und der Referenzwellenfunktion aufgebaut ist, erreicht. Lievin bevorzugt zustandsgemittelte (*state averaged*) Rechnungen, da diese im Falle von *root flipping* Problemen schneller konvergieren und insgesamt stabiler sind.

Die in dieser Arbeit entwickelten VMSCF-Theorien haben mit Lievin's gemein, dass hier ebenfalls unter der Einbeziehung mehrerer Konfigurationen, die Wellenfunktionen und die VCI-Koeffizienten gleichzeitig optimiert werden. Das Konvergenzkriterium der im Rahmen dieser Arbeit erstellten VMSCF-Methoden basiert auf der Hermitezitäts-Bedingung. Der Unterschied zu der ebenfalls doppeliterativen Methode von Lievin liegt somit innerhalb der

Mikroiterationen. Die Makroiterationen beruhen bei beiden Methoden auf dem Aufbau der VCI-Matrix und der anschließenden Diagonalisierung. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass Lievin anstelle von verteilten Gauß-Funktionen, harmonische Oszillatorfunktionen zum Aufbau der Basis einsetzt. Grundlage zu den in dieser Arbeit erstellten VMCSF-Programme ist das 1997 von Dukker, Webb und Hammes-Schiffer [25, 26] für Protonentransferprozesse entwickelte *Fourier Grid Hamiltonian Multiconfiguration Self-Consistent Field* Programm in Kombination mit der MCSCF-Methode von Hinze [27], die er im Jahre 1973 für das Elektronenstrukturproblem hergeleitet hat. Zur Optimierung der Wellenfunktion hat er innerhalb der Mikroiterationen 2×2 Rotationen nach Jacobi eingesetzt.

Die hier vorliegende Arbeit ist in zwei Blöcke unterteilt, in die Beschreibung der Elektronenstruktur- und der Schwingungsstrukturmethoden. Der Elektronenstrukturteil dient der Erklärung der Methoden, die zur Berechnung der Potentialenergiehyperfläche herangezogen wurden. Das MCSCF-Kapitel 3.6 wird wegen der Analogie zum VMCSF-Verfahren aufgeführt. Der Schwingungsstrukturteil beinhaltet einen Überblick über die hier verwendeten Methoden und eigene Arbeiten. So wurde innerhalb dieser Arbeit der *Discrete Variable Representation* (DVR) Algorithmus zur Bestimmung der Einmodenwellenfunktionen in das VSCF Programm implementiert. Zusätzlich wurde der im Kapitel 4.6 aufgeführte Selektionsalgorithmus in ein VMCSF-Programm implementiert. Des Weiteren wurden die Theorie zu den VMCSF-Methoden aufgestellt und angewandt. Die Implementierung erfolgte innerhalb des quantenchemischen Programmpaketes `Molpro` [28]. Im Kapitel Testrechnungen (6) wird die Qualität der neuen Programme eingehend getestet. Abschließend wird im Kapitel Anwendungen (7) Bezug auf ein aktuelles Beispiel aus der Forschung genommen.

2 Born-Oppenheimer Näherung

Zur Berechnung der Energie E von molekularen Zuständen können die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (2.1) sowohl für Elektronen- als auch für Schwingungsstruktur *ab initio* Methoden¹ einen wichtigen Ausgangspunkt bilden.

$$\hat{H}\Psi_{mol}(\mathbf{x}, R) = E\Psi_{mol}(\mathbf{x}, R). \quad (2.1)$$

Die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}, R)$ ist von den Elektronenkoordinaten \mathbf{x} und den Kernkoordinaten R abhängig. Dabei ist eine exakte Berechnung der Gleichung (2.1) nur für einige wenige Systeme möglich. Es wurden daher mehrere Ansätze für die näherungsweise Lösung der Schrödingergleichung entwickelt. Der Separationsansatz nach Born und Oppenheimer [29] stellt eine näherungsweise Lösung durch die Trennung von Kern- und Elektronenbewegung dar, die im Folgenden näher beschrieben werden soll.

Der molekulare, nicht-relativistische Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_{el} \quad (2.2)$$

setzt sich, in atomaren Einheiten, zum einen aus der kinetischen Energie \hat{T}_N der Kerne K mit den Massen M_K

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 \quad (2.3)$$

und zum anderen aus der Bewegung der Elektronen für feste Kernlagen mit dem elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_{el} zusammen.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{|R_K - r_i|} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (2.4)$$

¹In der hier vorliegenden Arbeit werden ausschließlich zeitunabhängige (statische) und nichtrelativistische Methoden und Funktionen in atomaren Einheiten beschrieben bzw. verwendet.

Hierbei beschreibt der erste Term die kinetische Energie \hat{T}_{el} der Elektronen. Der zweite Term beinhaltet die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Kernen. Die Beiträge der Abstoßung zwischen den Elektronen bzw. den Kernen werden in den beiden folgenden Termen berücksichtigt. Der Abstand zweier Elektronen i und j wird mit r_{ij} und der der Kerne mit R_{KL} beschrieben. Die großen Unterschiede von den Kernmassen zu der Elektronenmasse führen zu einer langsameren, näherungsweise unendlich langsamen (adiabatischen) Bewegung der Kerne im Vergleich zu der Elektronenbewegung. Entsprechend werden die Elektronen den Bewegungen der Kerne unmittelbar folgen. Eine Separation der Kern- und Elektronenbewegung, die Betrachtung für feste Kernlagen, nach Born und Oppenheimer [29] liefert demnach einen guten Näherungsansatz.

Zur Herleitung der Born-Oppenheimer Gleichungen wird das Eigenwertproblem nach Gleichung (2.1) für ruhende Kerne mit festen Kernabständen ($\hat{T}_N = 0$), die elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, R) = E_n(R)\Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, R), \quad (2.5)$$

gelöst. Die so erhaltenen Eigenwerte $E_n(R)$ sind nicht mehr Funktionen der Elektronenkoordinaten \mathbf{x} sondern ausschließlich Funktionen der Kernkoordinaten R . Ein elektronischer Zustand wird durch die Quantenzahl n festgelegt. Die Lösungen der Gleichung (2.5) bilden einen vollständigen Funktionensatz, durch welchen die molekulare Wellenfunktion $\Psi_{mol}^{(k)}(\mathbf{x}, R)$ entwickelt werden kann. Der Index k steht für einen stationären Kernzustand.

$$\Psi_{mol}^{(k)}(\mathbf{x}, R) = \sum_{n=1}^{\infty} \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, R)\chi^{(n,k)}(R) \quad (2.6)$$

Mit diesem Ansatz und der Schrödingergleichung (2.1) erhält man nach der Multiplikation von links mit $\langle \Psi_{el}^{(m)} |$ eine Gleichung, die nach der Integration über die Elektronenkoordinaten folgende Gestalt hat:

$$\begin{aligned} [\hat{T}_N + E_m(R) + T_{mm}''] \chi^{(m,k)}(R) + \sum_{n \neq m} [2\hat{T}'_{mn}(R) + T_{mn}''(R)] \chi^{(n,k)}(R) \\ = \varepsilon_{m,k} \chi^{(m,k)}(R) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die nicht-adiabatischen Kopplungselemente

$$\hat{T}'_{mn}(R) = -\frac{1}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \langle m | \nabla_K | n \rangle \nabla_K \quad \text{und} \quad (2.8)$$

$$T''_{mm}(R) = -\frac{1}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \langle m | \nabla_K^2 | n \rangle \quad (2.9)$$

werden nach dem Adiabatensatz von Born und Fock [30] innerhalb der adiabatischen Näherung vernachlässigt. Diese beschreibt die Kernbewegung im elektronischen Zustand m unter Berücksichtigung des diagonalen adiabatischen Korrekturterms $T''_{mm}(R)$.

$$[\hat{T}_N + E_m(R) + T''_{mm}(R)] \chi^{(m,k)}(R) = \varepsilon_{m,k} \chi^{(m,k)}(R) \quad (2.10)$$

Die adiabatische Näherung liefert für elektronische Grundzustände, wenn die elektronische Wellenfunktion nur schwach von den Kernkoordinaten abhängt, gute Ergebnisse. Die nicht-adiabatischen Kopplungsterme werden bei Systemen wichtig, die mehr als einen elektronischen Zustand beschreiben. Derartige Berechnungen zieht man z. B. zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Festkörpern in der Photoelektronen-Spektroskopie heran. Die Born-Oppenheimer Näherung unterscheidet sich von der adiabatischen Näherung insofern, dass der diagonale Korrekturterm $T''_{mm}(R)$, der nur einen geringen Beitrag zur Energie leistet, vernachlässigt wird:

$$[\hat{T}_N + E_m(R)] \chi^{(m,k)}(R) = \varepsilon_{m,k} \chi^{(m,k)}(R) \quad (2.11)$$

Das Potential $E_m(R)$, in dem sich die Kerne bewegen, ist eine Funktion aller Kernkoordinaten und beschreibt eine Potentialenergiehyperfläche (PES), die nicht von der Kernmasse abhängt. Die Lösung der Gleichung (2.11) für die Kernwellenfunktion liefert Energieniveaus, die molekulare Schwingungen und Rotationen beschreiben. Sie bilden die Basis für Berechnungen der IR-, Raman- oder Mikrowellenspektroskopie.

3 Elektronenstrukturmethoden

Schwingungsstrukturmethoden, wie sie im Rahmen dieser Arbeit entwickelt werden, basieren auf einer Reihe von zuvor durchgeführten Elektronenstrukturrechnungen. So ist es zur Berechnung von anharmonischen Schwingungsfrequenzen eines Moleküls notwendig, zunächst dessen Geometrie, die zur Bestimmung der massegewichteten Normalkoordinaten (Kapitel 4.1) erforderlichen harmonischen Frequenzen und die Potentialenergiehyperfläche (Kapitel 4.2) zu berechnen. Des Weiteren bestehen Analogien zwischen den Elektronenstruktur- und den Schwingungsstrukturmethoden. Die Hartree-Fock Theorie stellt das Analogon zur VSCF (*Vibrational Self-Consistent Field*) Theorie (Kapitel 4.4) dar. Beide liefern in einem selbstkonsistenten Verfahren gute Startnäherungen für *ab initio* Korrelationsrechnungen sowie die dafür notwendigen Orbitale beziehungsweise Einteilchenwellenfunktionen (Modals). Die in dieser Arbeit entwickelten VMSCF-Methoden weisen Parallelen zum elektronischen MCSCF-Verfahren auf und können daher durch deren Kenntnis besser nachvollzogen werden.

In diesem Kapitel wird auf Elektronenstrukturmethoden eingegangen, die für Testrechnungen und Anwendungen (Kapitel 6 und 7) herangezogen wurden und/oder Analoga zu den entsprechenden Schwingungsstrukturmethoden darstellen.

3.1 Hartree-Fock Theorie

Das nach Hartree und Fock benannte Verfahren [2, 31] stellt näherungsweise eine Lösung der elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{el}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

dar. Der aus n Elektronen und N Kernen bestehende elektronische Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{|R_K - r_i|} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (3.2)$$

enthält auf Ein- und Zweiteilchenterme, die entsprechend von einer oder zwei Elektronenkoordinaten abhängig sind.

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i>j} \hat{g}(i, j) \quad (3.3)$$

Der Operator der kinetischen Energie des Elektrons i sowie die Coulomb-Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kern werden zu dem Einteilchenoperator $\hat{h}(i)$ gemäß

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_K \frac{Z_K}{|R_K - r_i|} \quad (3.4)$$

zusammengefasst. Die Coulomb-Abstoßung der Elektronen i und j beschreibt der Zweiteilchenoperator

$$\hat{g}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.5)$$

Wie bereits im Kapitel 2 der Born-Oppenheimer Näherung erwähnt, ist der Term der Kern-Kern Wechselwirkungen eines Moleküls von den Elektronenkoordinaten unabhängig und kann infolgedessen als eine konstante Größe angenommen werden.

Neben der Bestimmung des elektronischen Hamilton-Operators, muss zunächst der Energieerwartungswert einer Slaterdeterminanten (SD) bestimmt werden. Um das Prinzip der Hartree-Fock Näherung darzulegen ist es an dieser Stelle ausreichend das *closed shell* Verfahren¹ vorzustellen. Deshalb wird im weiteren Verlauf eine *closed shell* SD beschrieben und verwendet. Für Teilchen mit halbzahligen Spin (Fermionen) muss die Wellenfunktion zur Erfüllung des Pauli-Prinzips antisymmetrisch bezüglich Vertauschung zweier Teilchen sein. Das antisymmetrisierte Produkt von N orthonormierten Einteilchenwellenfunktionen $\phi_N(N)$ (Spinorbitale) mit dem Normierungsfaktor $(N!)^{-1/2}$ ist eine Slaterdeterminante:

$$\Phi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \equiv \left\| \phi_1 \ \phi_2 \ \dots \ \phi_N \right\| \quad (3.6)$$

¹Ein Elektron besitzt einen Eigendrehimpuls (Spin) mit zwei unterschiedlichen Einstellmöglichkeiten, der bei Mehrelektronensystemen einen großen Einfluss auf die Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen hat. Innerhalb eines *closed shell* Verfahrens existieren nur voll oder unbesetzte Orbitale.

Das *closed shell* Hartree-Fock-Verfahren [2,31] ist ein *mean field* Verfahren². Unter Berücksichtigung der Slater-Condon-Regeln [32] zur Berechnung von Matrixelementen zwischen Slaterdeterminanten folgt für den Energieerwartungswert:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.7)$$

mit den Coulomb- und Austauschintegralen:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \hat{g}_{12} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle \\ K_{ij} &= \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \hat{g}_{12} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Integraloperatoren, der Coulomboperator \hat{J}_i und der Austauschoperator \hat{K}_i wirken auf eine Wellenfunktion. Sie sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \hat{J}_i | \phi_j(2) \rangle &= \langle \phi_i(1) | \hat{g}_{12} | \phi_i(1) \rangle | \phi_j(2) \rangle \\ \hat{K}_i | \phi_j(2) \rangle &= \langle \phi_i(1) | \hat{g}_{12} | \phi_j(1) \rangle | \phi_i(2) \rangle. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Der Coulomboperator \hat{J}_i beschreibt das Potential der Ladungsverteilung $\phi_i^2(1)$. Das Elektron 1 bewegt sich in einem effektiven Potential $\phi_i^2(2)$ aller Elektronen, das von allen Elektronen, auch sich selbst generiert wird. Diese zusätzliche Berücksichtigung des eigenen Potentials von Elektron 1 wird durch das Austauschintegral K_{ij} , das selbst nicht klassisch interpretierbar ist, korrigiert.

Der Lösungsansatz, der der HF Theorie zugrunde liegt, beruht auf der Aufstellung einer Lagrange-Bedingung, durch die Minimierung des Energieerwartungswertes mit der Nebenbedingung der Orthonormalität der Orbitale.

$$\mathcal{L} = E - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.10)$$

Die Variation der Orbitale liefert einen Satz an Hartree-Fock Gleichungen

$$\hat{f} \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j, \quad (3.11)$$

mit dem Fock-Operator \hat{f} , der einen effektiven Einteilchenoperator darstellt:

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.12)$$

²Eine Methode, die keine Wechselwirkungen der Teilchen untereinander explizit, sondern durch ein gemitteltes Feld (*mean field*), berücksichtigt.

Zur Lösung der HF Gleichungen (3.11) wird, wegen der Invarianz der SD bezüglich einer beliebigen unitären Transformation der Orbitale untereinander, eine weitere Nebenbedingung eingeführt. Mit der Diagonalisierung der Matrix der Lagrange Multiplikatoren ($\lambda_{ij} = 0$ für $i \neq j$, $\lambda_{ii} = \varepsilon_i$) mittels einer unitären Transformation erhält man einen entkoppelten Satz Eigenwertgleichungen mit den sogenannten kanonischen Orbitalen ϕ'_i und den kanonischen HF Orbitalenergien ε_i .

$$\hat{f}\phi'_i = \varepsilon_i\phi'_i \quad (3.13)$$

Der Fock-Operator ist selbst von allen Orbitalen abhängig. Gleichzeitig kann ein einzelnes Fock-Orbital nur dann bestimmt werden, wenn alle anderen bekannt sind. Deshalb muss Gleichung (3.13), ausgehend von einer Startnäherung für die Orbitale, iterativ bis zur Selbstkonsistenz (in einem *Self Consistent Field* (SCF) Verfahren) gelöst werden.

Es ist hervorzuheben, dass die Gesamtenergie E (3.7) nicht gleich der Summe der Molekülorbitalenergien

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{f} | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.14)$$

ist, sondern unter der Berücksichtigung, dass der Fock-Operator die Wechselwirkung eines Elektrons zu allen anderen Elektronen beschreibt und somit den doppelten Beitrag der Elektron-Elektron Wechselwirkung liefert, gegeben als

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (3.15)$$

Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen

Nach Roothaan und Hall ist durch den Ansatz einer Entwicklung der Orbitale als Linearkombination eines Satzes von analytischen Basisfunktionen nur eine iterative Bestimmung der Koeffizienten notwendig.

Eine spezielle Wahl ist die LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) Näherung, die Molekülorbitale (MOs) ϕ_i durch eine Linearkombination von Basisfunktionen, die Atomorbitale (AOs) χ_μ darstellt.

$$\phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu \quad (3.16)$$

Mit der Fock-Matrix $F_{\mu\nu}$ und der Überlappmatrix $S_{\mu\nu}$ in AO Basis

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \mathbf{F} | \chi_\nu \rangle, \quad S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (3.17)$$

kann ein verallgemeinertes Eigenwertproblem formuliert werden:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}. \quad (3.18)$$

Die Atomorbitale sind nicht orthogonal. Eine symmetrische Orthogonalisierung ($S^{-\frac{1}{2}}$) liefert einen orthogonalen Satz an Orbitalen.

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\mathbf{E} \quad (3.19)$$

Nach der Rücktransformation mit $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{C}'$ erhält man die optimierten Orbitalkoeffizienten. Der Fock-Operator wird mittels einer Dichtematrix ($D_{\mu\nu} = 2\sum_k^{bes} C_{\mu k}C_{\nu k}$), welche die Orbitalkoeffizienten enthält, formuliert. Bei den Iterationen werden nur die Koeffizienten optimiert und anschließend die Dichtematrix und der Fock-Operator erneut aufgebaut. Da sich die Zweielektronenintegrale in der Atomorbitalbasis während der Iterationen nicht ändern, ist eine einmalige Berechnung dieser ausreichend.

Bei der hier beschriebenen Methode handelt es sich um ein *closed shell* HF-Verfahren, die sogenannte *closed shell Restricted* Hartree-Fock- (RHF) Methode, bei der nur eine gerade Anzahl an Elektronen vorkommt und Wellenfunktionen somit immer einen Singulett Zustand beschreiben, da jedes Molekülorbital doppelt besetzt ist. Die Formulierung einer *open shell* HF-Methode, wie der *Restricted Open Shell* HF-Methode (ROHF) ist, wegen der nicht vollständigen Entkopplung der HF Gleichungen durch eine unitäre Transformation der Basisfunktionen ungleich komplizierter. Die Beschränkung (*Restriktion*) bezieht sich sowohl beim RHF als auch beim ROHF-Verfahren auf die Orbitale, die keiner Unterscheidung des Spins unterliegen. Ein weiteres Verfahren ist das UHF- (*Unrestricted* HF) Verfahren, bei dem für jeden Spin, entsprechend α oder β ein eigenes räumliches Orbital existiert.

Innerhalb des Hartree-Fock-Verfahrens werden wichtige Beiträge zur Energie, die durch Elektron-Elektron Wechselwirkungen entstehen, nicht berücksichtigt. Um die sogenannte Korrelationsenergie, die im Bereich von 1% der Gesamtenergie liegt, zu berücksichtigen, reicht eine einzige SD zur Beschreibung der Wellenfunktion nicht aus. Es muss vielmehr eine Linearkombination aller im Orbitalraum möglichen Kombinationen von Slaterdetermi-

nanten herangezogen werden. Ein Ansatz, der einen Großteil der möglichen Konfigurationswechselwirkungen berücksichtigt, wird *Configuration Interaction (CI)*-Verfahren genannt.

3.2 Konfigurationswechselwirkungen

Unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkungen (*Configuration Interaction, CI*) wird beim CI-Verfahren die Korrelationsenergie durch die variationelle Bestimmung³ der Energie mit einem Mehrdeterminantenansatz berechnet [2]. Hierfür wird die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ in Funktionen, die Einfach-, Zweifach-,..., Mehrfachanregungen beschreiben, entwickelt.

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Phi^0\rangle + \sum_i \sum_a c_a^i |\Phi_a^i\rangle + \sum_{ij} \sum_{ab} c_{ab}^{ij} |\Phi_{ab}^{ij}\rangle + \dots \quad (3.20)$$

Eine Einfachanregung wird durch Ersetzen des besetzten Spinorbitals i der Slaterdeterminante $|\Phi^0\rangle$ durch ein, im Grundzustand unbesetztes, virtuelles Orbital a erzeugt. Die Mehrfachanregungen werden nach demselben Prinzip aufgebaut. Wird die Entwicklung bis zu allen im Bereich des MO-Raumes möglichen Anregungen geführt, so ist die Wellenfunktion innerhalb des verwendeten Basissatzes exakt und der CI-Raum vollständig (*Full CI*).

Die Minimierung des Energieerwartungswertes unter der Normierungsbedingung $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$

$$E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_{IJ} c_I c_J \langle\Phi_I|\hat{H}|\Phi_J\rangle = \sum_{IJ} c_I H_{IJ} c_J \quad (3.21)$$

liefert mit dem CI-Matrixelement H_{IJ} das für alle Zustände gültige Säkularproblem:

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{cE} \quad (3.22)$$

Betrachtet man die CI-Matrix (3.23), ist die Gestalt einer dünn besetzten Matrix zu erkennen. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass nach den Slater-Condon Regeln die Matrixelemente von \hat{H} zwischen Slaterdeterminanten, die sich um mehr als zwei Spinorbitale unterscheiden verschwinden. Und dass nach dem Brillouin-Theorem ($f_{ai} = 0$) die Matrixelemente zwischen dem Grundzustand und dem einfach angeregten Zustand verschwinden.

³Eine variationelle Methode zeichnet sich dadurch aus, dass die erhaltenen Eigenwerte obere Schranken für die exakten Energieniveaus darstellen.

$$\begin{pmatrix}
 \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle & 0 & \langle 0 | \hat{H} | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\
 & \langle S | \hat{H} | S \rangle & \langle S | \hat{H} | D \rangle & \langle S | \hat{H} | T \rangle & 0 & \dots \\
 & & \langle D | \hat{H} | D \rangle & \langle D | \hat{H} | T \rangle & \langle D | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\
 & & & \langle T | \hat{H} | T \rangle & \langle T | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\
 & & & & \langle Q | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\
 & & & & & \ddots
 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

Der nach einer Diagonalisierung erhaltene, niedrigste Eigenwert entspricht der Energie des Grundzustandes, der zweit niedrigste repräsentiert die Energie des ersten angeregten Zustandes und alle weiteren Zustände werden so der Höhe der Energieniveaus entsprechend zugeordnet.

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, berechnet sich die Korrelationsenergie aus der Differenz der exakten Energie, einer Full CI-Rechnung⁴ und der HF Energie:

$$E_{korr} = E_{exakt} - E_{HF} \quad (3.24)$$

Zweifachanregungen liefern hierbei, da mit der HF Wellenfunktion nur das Matrixelement $\langle 0 | \hat{H} | D \rangle$ existiert, den größten Beitrag zur Korrelationsenergie [2]. Deshalb und wegen der mit der Höhe der Anregung schnell anwachsenden CI-Matrix wird die Entwicklung (3.20) in der Regel nach dem dritten Term abgebrochen. Die daraus resultierende CISD- (CI *Single Double*) Rechnung ist wegen der vernachlässigten Terme mit Vierfachanregungen, die den zweitgrößten Beitrag zur Korrelationsenergie liefern, nicht größenextensiv. Infolgedessen ist der systematische Fehler nicht von der Größe des Systems unabhängig. Dem fehlenden Term der Vierfachanregungen kann entweder mit einer störungstheoretischen Abschätzung oder mit der Davidson-Korrektur (3.25) nach Langhoff und Davidson [33] Rechnung getragen werden.

$$\Delta E_Q = (1 - c_0^2) \Delta E_{CISD} \quad (3.25)$$

Der näherungsweise Beitrag der Vierfachanregungen ΔE_Q zur Korrelationsenergie wird bei der Davidson-Korrektur über die aus einer CISD-Rechnung erhaltenen Zweifachanregungen ΔE_{CISD} , die aus der Differenz einer CISD- und einer HF-Rechnung hervorgehen und

⁴Eine FCI-Rechnung wird wegen des immensen Rechenaufwands meist nur zu Testzwecken für kleine Moleküle und mit bescheidenen Basissätzen durchgeführt.

dem Koeffizienten c_0 der Referenz-Wellenfunktion in der normierten CISD-Wellenfunktion bestimmt. Für kleine Systeme liegt die Korrektur der Vierfachanregungen zur Korrelationsenergie mit ca. 6% [2] im Bereich der tatsächlichen Vierfachanregungen. Bei größeren Systemen reicht eine Korrektur nach Davidson nicht aus.

3.3 Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung

Die störungstheoretische Abschätzung der Korrelationsenergie nach Møller und Plesset [34] basiert auf einem von Rayleigh und Schrödinger formulierten Ansatz. Die Störung muss im Verhältnis zur Referenz klein sein. Der Hamilton-Operator \hat{H} setzt sich aus einem Störoperator $\lambda\hat{H}'$, der sich in dem Bereich $0 \leq \lambda \leq 1$ befindet und einem Referenzoperator \hat{H}_0 zusammen.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}' \quad (3.26)$$

Im speziellen Fall der Møller-Plesset Störungstheorie (MP) wird der Referenzoperator so gewählt, dass er der Summe der Fockoperatoren entspricht [2].

$$\hat{H}_0 = \sum_i^N \hat{f}_i \quad (3.27)$$

Mit diesem Ansatz wird nun die Schrödingergleichung (3.1), über die Entwicklung der exakten Energie des Grundzustandes E und der Wellenfunktion Ψ nach dem Störparameter λ in einer Taylor-Reihe um das ungestörte System ($\lambda = 0$), gelöst.

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')\Psi = E\Psi \quad (3.28)$$

Falls das ungestörte System durch eine SCF-Determinante (*Single Reference*) beschrieben werden kann folgt:

$$E(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E'_k \quad \text{und} \quad \Psi(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \Psi_k \quad (3.29)$$

Mit der intermediären Normierungsbedingung $\langle \Psi_0 | \Psi(\lambda) \rangle = 1$ der gestörten Wellenfunktion resultiert eine eindeutige Festlegung der Wellenfunktion Ψ_k mit

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1 \quad \text{und} \quad \langle \Psi_k | \Psi_0 \rangle = 0 \quad \text{mit} \quad k \geq 1. \quad (3.30)$$

Die Entwicklungsgleichungen (3.29) werden nun in die Schrödingergleichung (3.28) eingesetzt und die Störparameter λ nach Potenzen geordnet.

$$\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \sum_{k=0}^n [\hat{H}_k - E'_k] \Psi_{(n-k)} = 0 \quad (3.31)$$

Das ungestörte Problem entspricht Gleichung (3.31) nullter Ordnung ($n = 0$). Somit ist die Berechnung der Energiekorrektur der Ordnung ($n + 1$) mit der Wellenfunktion n ter Ordnung durchführbar. Die Energiekorrektur erster Ordnung E'_1 kann durch linksseitige Multiplikation mit $\langle \Psi_0 |$ der Gleichung (3.31) in erster Ordnung ($n = 1$) bestimmt werden. Für die Wellenfunktion und die Energie des ungestörten Problems gilt: $\Psi_0 = \Phi_0$ und $E'_0 = E_0$.

$$E'_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \quad (3.32)$$

Die Summe der Energie nullter Ordnung (MP0) und der Energiekorrektur erster Ordnung (MP1)

$$E'_0 + E'_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle \phi_j | \hat{J}_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | \hat{K}_i | \phi_j \rangle) = E_{HF} \quad (3.33)$$

entsprechen mit $\Phi_0 = \Phi_{HF}$ den HF Energien, erst die Energiekorrektur zweiter Ordnung liefert Beiträge zur Korrelationsenergie. Um diese zu berechnen, ist es notwendig, die Wellenfunktionskorrektur c_i zu bestimmen. Hierfür wird eine Entwicklung der Wellenfunktion Ψ_1 nach den Slaterdeterminanten Φ_i mit

$$\Psi_1 = \sum_i c_i \Phi_i \quad (3.34)$$

in Gleichung (3.31) erster Ordnung ($n = 1$) eingesetzt.

$$\hat{H}' \Phi_0 + \hat{H}_0 \left(\sum_i c_i \Phi_i \right) = E'_0 \left(\sum_i c_i \Phi_i \right) + E'_1 \Phi_0 \quad (3.35)$$

Eine skalare Multiplikation der Gleichung (3.35) von links mit $\langle \Phi_j |$ und der Annahme, dass die Wellenfunktionen Φ_i Eigenfunktionen zu \hat{H}_0 sind, d.h. $\hat{H}_0 | \Phi_i \rangle = E_i | \Phi_i \rangle$, liefert unter Berücksichtigung der Orthogonalität (3.30):

$$\langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle + c_j E_j = E'_0 c_j. \quad (3.36)$$

Die Entwicklungskoeffizienten c_j (Gleichung 3.37) beschreiben nur Wechselwirkungen einer Konfiguration mit der Referenzwellenfunktion und vernachlässigen Wechselwirkungen

der Konfigurationen untereinander.

$$c_j = \frac{\langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \quad (3.37)$$

Analog zur Energiekorrektur erster Ordnung erfolgt die Herleitung des gestörten Problems von E'_2 mit einer Multiplikation von links mit $\langle \Phi_0 |$ der Gleichung (3.31) zweiter Ordnung ($n = 2$) und der Korrektur der Wellenfunktion mit den Entwicklungskoeffizienten c_i (Gleichungen (3.37) und (3.34)).

$$E'_2 = \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_1 \rangle = \sum_i \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_i \rangle|^2}{E_0 - E_i} \quad (3.38)$$

Aufgrund des Brillouin-Theorems [31] gibt es für den *closed shell* Grundzustand keine Wechselwirkung zwischen einfach angeregten Konfigurationen und der Referenzkonfiguration. Ebenso gibt es keine Wechselwirkung der Referenzfunktionen mit höheren Funktionen als Doppelanregungen (Slater-Condon Regeln [32]).

Dementsprechend kann die Energie zweiter Ordnung formuliert werden:

$$E_{MP2} = E_{HF} + \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{bes \text{ virt}} \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (3.39)$$

Dies ist die Energiekorrektur der Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) für kanonische Orbitale.

Ein Nachteil des Verfahrens liegt in dem nicht variationellen Ansatz. Die MP_n Energie stellt keine obere Schranke für die Gesamtenergie dar. Allerdings kommt dies bei der Betrachtung von Relativenergien kaum zum Tragen. Des Weiteren werden keine Wechselwirkungen der Konfigurationen untereinander berücksichtigt. Bei entarteten bzw. energetisch nahe beieinander liegenden Zuständen (z. B. Metalle) ist die HOMO-LUMO Differenz gering. Folglich geht der Nenner gegen Null, die Energiekorrektur der Störung gegen Unendlich und das Verfahren versagt. Ein weiterer Nachteil liegt darin, dass die Konvergenz bezüglich der Ordnung nicht gesichert ist, da für unendliche Summen $|\lambda|$ innerhalb des Konvergenzradius r liegen muß. Somit gilt für $|\lambda| < r$, dass die Summe konvergiert und für $|\lambda| > r$ divergiert. Voraussetzung für eine störungstheoretische Behandlung ist ein guter Startwert der HF Wellenfunktion um eine kleine Energiekorrektur mit einer geringen Störung zu garantieren.

Wegen den sehr niedrigen Kosten (geringe CPU Zeiten) ist das MP2-Verfahren eine der verbreitetsten Korrelationsmethoden. Der rechentechnische Aufwand skaliert formal mit

$\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$. Der rechenzeitbestimmende Schritt ist die AO - MO Integraltransformation, auch wenn nicht alle Zweielektronenintegrale berechnet werden müssen. Eine Integral-direkte Verarbeitung der AO-MO Transformation ist für bis zu 1000 Basisfunktionen durchführbar. Ein großer Vorteil der MP_n -Methode liegt in der Größenkonsistenz und -extensivität. So entspricht der Fehler, der durch die Näherung gemacht wird, in jeder Ordnung der Größe des betrachteten Systems. Und die Gesamtenergie ist, ebenso wie die Korrelationsenergie, für jede Ordnung in etwa proportional der Anzahl N der enthaltenen Elektronen.

3.4 Coupled Cluster Theorie

Eines der momentan in Bezug auf das Verhältnis von Rechenaufwand zu Rechenzeit besten elektronischen *Single Reference ab initio* Verfahren beruht auf dem Ansatz der *Coupled Cluster* Theorie [35–39]. Die Wellenfunktion wird bei dieser Methode mit einem exponentiellen Anregungsoperator $e^{\hat{T}}$, der aus einer Summe von Clusteroperatoren $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$ aufgebaut ist, gemäß

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (3.40)$$

angesetzt. Eine Taylorentwicklung der Exponentialfunktion liefert

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \quad (3.41)$$

Die Anregungsoperatoren $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$ wirken auf die Referenzwellenfunktion Φ_0 , aus einer vorhergehenden *Single Reference* Rechnung wie beispielsweise einer Hartree-Fock-Rechnung und erzeugen somit einfach-, zweifach-, ... angeregte Slaterdeterminanten in Abhängigkeit der Amplituden $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$

$$\hat{T}_1 |\Phi_0\rangle = \sum_i \sum_a^{bes\ virt} t_i^a |\Phi_i^a\rangle \quad (3.42)$$

$$\hat{T}_2 |\Phi_0\rangle = \sum_{ij} \sum_{ab}^{bes\ virt} t_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (3.43)$$

⋮

Am weitesten verbreitet ist eine *Coupled Cluster*-Rechnung mit einfach (*Single*) und zweifach (*Double*) Anregungen. Entsprechend wird bei der Entwicklung der Clusteroperatoren

nach dem zweiten Term abgebrochen. Diese wird wie folgt formuliert:

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} &= \left[1 + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2) + \frac{1}{2} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 + \frac{1}{6} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^3 + \dots \right] \\ &= \left[1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \frac{1}{2} \left(\hat{T}_2^2 + \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{12} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \right] \end{aligned} \quad (3.44)$$

Der exponentielle Ansatz, der hier nur bis zu den Zweifachanregungen geführt wird, enthält indirekt Terme mit höheren Anregungen, die sogenannten *disconnected terms* (z. B. $T_1 T_2$). Diese setzen sich, wie in Gleichung (3.44) gut zu sehen ist, aus den Anregungsoperatoren niedriger Ordnungen, den *connected terms* (z. B. T_1 und T_2) zusammen. Darin liegt die Größenkonsistenz der Energie einer CC(SD)-Rechnung begründet.

Die gekoppelten, nichtlinearen Bestimmungsgleichungen für die Entwicklungskoeffizienten (Amplituden) müssen iterativ gelöst werden. Das Lösen der Clustergleichungen (3.46) liefert die Amplituden $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$, die zur Berechnung der Coupled Cluster Energie (Gleichung 3.45) notwendig sind.

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | (\hat{H} - E) | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{H} - E) | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle &= 0 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (3.46)$$

Für eine computertechnische Umsetzung der Clustergleichungen ist die Darstellung nach der Hausdorff Entwicklung [40, 41] mit einem Ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operator weit verbreitet. Sie liefert Clustergleichungen, die von der Energiegleichung unabhängig sind.

Der Ansatz mit Einfach- und Zweifachanregungen (CCSD) enthält zwar Terme mit Dreifachanregungen, jedoch nicht die wichtigen Beiträge von \hat{T}_3 .

$$\hat{T}_{\text{Dreifachanregungen}} = \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \quad (3.47)$$

Eine Entwicklung mit einschließlich Dreifachanregungen wird, da sie nicht mehr mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^6)$, sondern mit $\mathcal{O}(\mathcal{N}^8)$ deutlich höher skaliert, selten angewandt. Mit Hilfe einer störungstheoretischen Abschätzung des Beitrages der Dreifachanregungen (3.47) zur

Energie kann näherungsweise über eine MP4-Rechnung, die anstelle der störungstheoretischen Koeffizienten für die Wellenfunktionskorrektur die CCSD Amplituden enthält, eine gute Korrektur erreicht werden. Vergleicht man beispielsweise die Rechnungen, die an einem Berylliumatom (4s2p Basissatz) durchgeführt wurden [2], so erfasst eine CCSD(T)-Rechnung 99.99 % der Korrelationsenergie, die wiederum 1% zur Gesamtenergie beiträgt. Eine CISDT-Rechnung hingegen erreicht 96.3 % und eine MP2-Rechnung nur 67.83%. Die hohe Genauigkeit der CCSD-Methode kann darauf zurückgeführt werden, dass obwohl die Zahl der Variationsparameter im Ansatz mit t_i^a und t_{ij}^{ab} auf Einfach- und Zweifachanregungen begrenzt ist, der Anregungsgrad (nicht die Energie) wenn die Entwicklung (3.44) nicht abgebrochen wird, einem Full CI entspricht und dadurch ein höherer Anteil der Korrelationsenergie im Vergleich zu CISD erfasst werden kann.

Die in dem Kapitel Anwendungen (7) durchgeführten Elektronenstrukturechnungen zur Bestimmung der Geometrien, der harmonischen Frequenzen und der Potentialenergiehyperfläche der dort aufgeführten Moleküle, erfolgte auf CCSD(T) Niveau. Im Kapitel Testrechnungen (6) erfolgten die Rechnungen größtenteils mit einer Weiterentwicklung des CCSD(T)-Verfahrens, dem CCSD(T)-F12-Verfahren.

3.5 Explizit korrelierte CCSD(T)-F12 Näherung

Die hohe Qualität einer CCSD(T)-Rechnung wird nur im Zusammenhang mit einem Basissatz, der mindestens *Triple- ζ* -Qualität besitzt, erreicht. Die großen Basissätze sind für eine Kompensation des Fehlers, der wegen der schlechten Beschreibung der singulären Coulombabstoßung entsteht, notwendig. Eine schnellere Konvergenz der Elektronenkorrelationsenergie bezüglich des Basissatzlimits kann mit einer explizit korrelierten CCSD(T)-F12 Näherung, die explizit korrelierte Wellenfunktionen enthält, erzielt werden [42–45].

Die Dreifachanregungen werden wie beim CCSD(T)-Verfahren störungstheoretisch mit explizit korrelierten MP2-F12 Amplituden berechnet und zur CCSD Energie addiert. Zweifachanregungen liefern bei Elektronenstrukturechnungen den größten Energiebeitrag. Sie werden in der CCSD(T)-F12 Näherung entsprechend Gleichung (3.49) modifiziert. Hier ist \hat{E}_{ai} der spinsummierte Anregungsoperator und die Indizes α, β bezeichnen einen kompletten Orbitalbasissatz. Innerhalb dieses Unterkapitels wird die Notation der zweiten Quanti-

sierung zur Formulierung der CCSD(T)-F12 Gleichungen herangezogen.

$$\hat{T}_1 = t_a^i \hat{E}_{ai} \quad (3.48)$$

$$\hat{T}_2 = t_{ab}^{ij} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} + \tau_{\alpha\beta}^{ij} \hat{E}_{\alpha i} \hat{E}_{\beta j} \quad (3.49)$$

Nach dem *Diagonal Fixed Amplitude Ansatz* von Ten-no [46] werden die Amplituden so gewählt, dass der Ansatz orbitalinvariant, größenkonsistent und frei von geminalen Basisatzüberlagerungsfehlern ist. Die zusätzliche Amplitude $\tau_{\alpha\beta}^{ij}$ besteht aus dem Projektionsoperator \hat{Q}_{12} und der Korrelationsfunktion \hat{F}_{12} , die eine Funktion des interelektronischen Abstandes r_{12} ist.

$$\tau_{\alpha\beta}^{ij} = \langle \alpha\beta | \hat{Q}_{12} \hat{F}_{12} | kl \rangle \quad (3.50)$$

Diese kann wie hier eine Slaterfunktion oder wie in der Referenz [45] ein Satz von gewichteten Gauß-Funktionen sein.

$$\hat{F}_{12} = F(r_{12}) = e^{-\beta r_{12}} \quad (3.51)$$

Mit diesem Ansatz kann die CCSD Energie ohne das vorherige Lösen der Amplitudengleichungen wie folgt bestimmt werden:

$$E = K_{ab}^{ij} [2\bar{T}_{ab}^{ij} - \bar{T}_{ba}^{ij}] + V_{kl}^{ij} [2T_{kl}^{ij} - T_{lk}^{ij}] \quad (3.52)$$

Die Amplituden \bar{T}_{ab}^{ij} und \bar{T}_{ba}^{ij} des ersten Terms der Gleichung (3.52) beinhalten Einfach- und Zweifachanregungen und das Austauschintegral K_{ab}^{ij} mit

$$\bar{T}_{ab}^{ij} = T_{ab}^{ij} + t_a^i t_b^j \quad K_{ab}^{ij} = \langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle. \quad (3.53)$$

Erst der zweite Term der Gleichung (3.52) enthält explizit korrelierte Terme unter der ausschließlichen Berücksichtigung von Zweifachanregungen mit

$$V_{kl}^{ij} = \langle ij | r_{12}^{-1} \hat{Q}_{12} \hat{F}_{12} | kl \rangle. \quad (3.54)$$

Der Exponentialfaktor β ist von der Art des Moleküls und der Wahl des Basissatzes abhängig und sollte optimalerweise für jedes Molekül neu bestimmt werden. Eine Lösung dieses Problems stellt die Einführung des MP2-F12 Hylleraas Funktionals in den zweiten Term der Energiegleichung (3.52) dar. An dieser Stelle sei für eine weiterführende, detaillierte Beschreibung auf die Referenzen von Adler, Knizia und Werner [44, 45] verwiesen.

Molekülberechnungen, für welche die F12-Methoden vornehmlich entwickelt wurden, müssen mit einem Basissatz, der diffuse Basisfunktionen enthält, wie z. B. einem *Augmented correlation consistent* Basissatz, durchgeführt werden. Der Basissatz ist für die sehr genaue Bestimmung der HF-Werte und für die F12 Korrelationsrechnungen notwendig. Aus diesem Grund sollten CCSD(T)-F12-Rechnungen immer mit einer AVnZ oder einer entsprechenden F12 Basis durchgeführt werden. Der Vorteil der CCSD(T)-F12-Rechnung liegt darin, dass wegen der besseren Beschreibung des *cusps* das Basissatzlimit schneller erreicht wird. So entspricht die Qualität einer CCSD(T)-F12-Rechnung mit einer *Triple- ζ* -Basis dem Niveau einer CCSD(T)/AV5Z-Rechnung. Gleichzeitig wird der Rechenaufwand um zwei Größenordnungen reduziert. Aus diesen Gründen wurden die meisten Rechnungen innerhalb dieser Arbeit auf CCSD(T)-F12 Niveau durchgeführt.

3.6 Selbstkonsistente Multikonfigurationsmethode

Eine *Single Reference* Rechnung ist für die Beschreibung eines elektronischen Zustandes immer dann nicht ausreichend, wenn neben der führenden Konfiguration weitere Konfigurationen wichtige Beiträge liefern. Dies trifft häufig bei angeregten Zuständen zu. Ein weiterer Fall ist die statische Korrelation, die dann auftritt, wenn die Zustände energetisch nahe beieinander liegen, wie beispielsweise bei Berylliumatomen mit den beiden Konfigurationen: $1s^22s^2$ und $1s^22p^2$. Hier treten mehrere große CI-Koeffizienten auf. Existieren mehrere Möglichkeiten einer Orbitalbesetzung, z. B. wenn ein Elektron die Möglichkeit entweder das p_x , p_y oder p_z -Orbital zu besetzen hat oder wenn Moleküle mehrere entartete Grenzstrukturen aufweisen (z.B. Ozon), so ist eine SCF-Rechnung ebenfalls nicht mehr ausreichend. Abhilfe schaffen hier *Multiconfiguration Self-Consistent Field*-Rechnungen (MCSCF), die durch eine gleichzeitige Optimierung der CI Koeffizienten und der Orbitale (MO Koeffizienten) eine Berücksichtigung mehrerer Konfigurationen erzielen [47–51]. Der Energieerwartungswert wird variationell, unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Orbitale und der Normierung der CI Koeffizienten c_I , optimiert.

$$\Psi = \sum_I c_I \Phi_I \quad \text{mit} \quad \sum_I c_I^2 = 1 \quad \text{und} \quad \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ} \quad (3.55)$$

Die Gesamtwellenfunktion wird aus einer Linearkombination von *Configuration State Functions* aufgebaut, die wiederum aus Molekülorbitalen bestehen. Die MOs ϕ_i werden

aus Linearkombinationen der Basisfunktionen (AO) entsprechend Gleichung (3.16) mit $|\phi_i\rangle \equiv |i\rangle$ und $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ erzeugt. Der Energieausdruck wird mit Hilfe von Ein- und Zweiteilchen Dichtematrizen γ_{ij} und $\Gamma_{ij,kl}$ formuliert. Diese beinhalten ein- und zweidimensionale Kopplungskonstanten $\gamma_{ij}^{IJ}, \Gamma_{ij,kl}^{IJ}$ und die CI Koeffizienten.

$$E^{(0)} = \sum_{ij} \langle i|h|j\rangle \gamma_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (ij|kl) \Gamma_{ij,kl} \quad (3.56)$$

$$\gamma_{ij} = \sum_{IJ} c_I c_J \gamma_{ij}^{IJ} = (\mathbf{D})_{ij} \quad \text{und} \quad \Gamma_{ij,kl} = \sum_{IJ} c_I c_J \Gamma_{ij,kl}^{IJ} \quad (3.57)$$

Die Dichtematrizen γ_{ij} und $\Gamma_{ij,kl}$ beinhalten Überlappungsmatrizen zwischen einer MCSCF-Funktion und bestimmten Linearkombinationen von Einfachanregungen und können daher nach der verallgemeinerten Brillouin-Bedingung für MCSCF-Theorien [52] entweder den Wert Null oder Eins annehmen.⁵ Die zweidimensionalen Dichtematrizen müssen gemäß

$$\mathbf{P}_{ij}^{kl} = \frac{1}{2} (\Gamma_{ij,kl} + \Gamma_{ji,kl}) \quad \text{und} \quad \mathbf{Q}_{ij}^{kl} = \frac{1}{2} (\Gamma_{ik,jl} + \Gamma_{ki,jl}) \quad (3.58)$$

symmetrisiert werden. Die Coulomb- und Austauschmatrizen haben folgende Form:

$$(\mathbf{J}^{kl})_{ij} = (ij|kl) \quad \text{und} \quad (\mathbf{K}^{kl})_{ij} = (ik|lj) \quad (3.59)$$

Mit den Dichtematrizen und der Coulombmatrix kann der Energieausdruck $E^{(0)}$ effizient formuliert werden.

$$E^{(0)} = \text{tr}(\mathbf{hD}) + \frac{1}{2} \sum_{kl} \text{tr}(\mathbf{J}^{kl} \mathbf{P}^{lk}). \quad (3.60)$$

Es gibt mehrere Möglichkeiten die Energie bezüglich der Orbitalrotation und der CI Koeffizienten zu minimieren. Einer der ersten Ansätze zum Lösen der MCSCF Gleichungen wurde 1973 von Hinze [27] entwickelt. Seine MCSCF-Gleichungen, die aus einem Ansatz nach Lagrange hervorgehen, basieren auf dem iterativen Lösen von fockartigen Orbitalgleichungen

$$\sum_j \left[h\gamma_{ij} + \sum_{kl} V_{kl} \Gamma_{ij,kl} \right] \Psi_j = \sum_j \Psi_j \epsilon_{ji} \quad (3.61)$$

⁵Das verallgemeinerte Brillouin-Theorem sagt aus: $\langle (a_j^\dagger a_i - a_i^\dagger a_j) \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 0$

mit den Orbitalen Ψ_j und mit dem effektiven Potential V_{kl} für Einteilchenwellenfunktionen

$$V_{kl}(1) = \langle \Psi_k^*(2) | r_{12}^{-1} | \Psi_l(2) \rangle. \quad (3.62)$$

Diese Gleichungen werden auf der Grundlage der Bedingung der Hermitezität für die Lagrangemultiplikatoren ($\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji} = 0$) über 2×2 Jacobi-Rotationen gelöst. Mit dem so erhaltenen Satz an Orbitalen wird die CI Matrix neu aufgebaut und die CI Koeffizienten, entsprechend der in Unterkapitel (3.2) des CI-Verfahrens beschriebenen Matrixdiagonalisierung, bestimmt. Die Konvergenz der Methode nach Hinze ist, da die Parameter in einem hohen Maß miteinander koppeln, problematisch. Wird die Wellenfunktion optimiert, ändern sich gleichzeitig die CI Koeffizienten und umgekehrt. Hier werden aber beide Parameter unabhängig voneinander optimiert.

An dieser Stelle sollen drei weitere Algorithmen der MCSCF-Methode, die alle von einer Formulierung der Energie in zweiter Ordnung ausgehen, vorgestellt werden. Die sogenannten *Second Order* MCSCF-Verfahren basieren auf einer Beschreibung der Orbitaländerungen mit Hilfe einer unitären Transformation gemäß

$$|\tilde{i}\rangle = \sum_r |r\rangle U_{ri} \quad (3.63)$$

Die Matrix $\mathbf{U}(\mathbf{R})$ wird in einer Reihe mit der antisymmetrischen Matrix $\mathbf{R} = -\mathbf{R}^\dagger$ entwickelt.

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}) = e^{\mathbf{R}} = \mathbf{1} + \mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{R}\mathbf{R} + \dots \quad (3.64)$$

Betrachtet man nun den Fall einer 2×2 Rotation eines besetzten Orbitals mit einem virtuellen Orbital in Abhängigkeit des Orbitalrotationsparameters R_{ri} so hat die Matrix $\mathbf{U}(\mathbf{R})$ die Form:

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}) = \exp \begin{pmatrix} 0 & -R_{ri} \\ R_{ri} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -R_{ri} \\ R_{ri} & 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} R_{ri}^2 & 0 \\ 0 & R_{ri}^2 \end{pmatrix} + \dots \quad (3.65)$$

Für den Rotationswinkel α gilt $\alpha \hat{=} R_{ri}$.

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (3.66)$$

Ausgehend von diesem Ansatz wird der Energieerwartungswert minimiert.

Ein weit verbreiteter Ansatz ist die Minimierung der Energie nach dem Newton-Raphson- (NR) Verfahren. Die Entwicklung der Energie wird bis zur zweiten Ordnung bezüglich der Variablen \mathbf{x} , die den Rotationsparameter der Orbitale R_{r_i} und die CI Koeffizienten enthält, geführt.

$$E^{(2)}(\mathbf{x}) = E_0 + \mathbf{g}^\dagger \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{x} \quad (3.67)$$

Der Gradient der Energie g_i und die Hesse-Matrix H_{ij} am Entwicklungspunkt $x = 0$ haben die folgende Form:

$$g_i = \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{x=0} \quad \text{und} \quad H_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x=0} \quad (3.68)$$

Die Stationaritätsbedingung für die Energie

$$\mathbf{H} \mathbf{x} + \mathbf{g} = 0, \quad (3.69)$$

liefert mit dem erhaltenen Vektor \mathbf{x} neue Orbitale und CI Koeffizienten. Die NR-Methode konvergiert quadratisch, hat aber einen kleinen Konvergenzradius und konvergiert nicht, wenn die Hessematrix klein ist oder negative Eigenwerte aufweist.

Eine Lösung des Problems bietet die modifizierte Newton-Raphson-Methode, die *Augmented Hessian* (AH)-Methode. Da die Hesse-Matrix weit entfernt vom Minimum oft negative oder sehr kleine Eigenwerte aufweist, wird ein *Levelshift* s der NR-Methode, der eine positiv definierte Hesse-Matrix und einen ausreichend kleinen Schrittvektor \mathbf{x} liefert, eingeführt. Das Lösen der folgenden Eigenwertgleichung

$$\begin{pmatrix} -s & \mathbf{g}^\dagger \\ \mathbf{g} & \mathbf{H}/\lambda - s\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\lambda \\ \mathbf{x} \end{pmatrix} = 0 \quad (3.70)$$

liefert den *Levelshift* $s = \lambda \mathbf{g}^\dagger \mathbf{x}$ und eine für den skalaren Parameter $\lambda = 1$ positiv definite Hesse-Matrix.

$$(\mathbf{H} - \lambda s \mathbf{1}) \mathbf{x} + \mathbf{g} = 0 \quad (3.71)$$

Dies führt zu einer Stabilisierung der NR-Methode. Die Konvergenz ist hier zwar quadratisch, aber weiterhin langsam.

Eine weitaus schnellere Konvergenz wird mit der von Werner und Knowles [48] im Jahr 1985 entwickelten nichtlinearen, gekoppelten Optimierung erreicht. Die Energie ist eine periodische Funktion der Orbitalrotationen. Wird die Energie mit einer Entwicklung bis zur zweiten Ordnung in den Variationsparametern \mathbf{R} angenähert (NR, AH), ist die Funktion nicht mehr periodisch. Infolgedessen beschreibt die Näherung nur in einem sehr geringen Bereich die Orbitalrotationen zuverlässig. Eine nichtlineare Entwicklung der Energie mit $\mathbf{T} = \mathbf{U} - \mathbf{1}$ bis zur zweiten Ordnung in \mathbf{T} liefert wiederum eine periodische Funktion. Diese ist formal von unendlicher Ordnung in \mathbf{R} .

$$\mathbf{T} = \mathbf{U} - \mathbf{1} = \mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{R}\mathbf{R} + \dots \quad (3.72)$$

Mit der Matrix \mathbf{T} wird die Orbitaländerung Δi durch eine unitäre Transformation beschrieben.

$$|\Delta i\rangle = |\tilde{i}\rangle - |i\rangle = \sum_r |r\rangle T_{ri} \quad (3.73)$$

Die explizite Energieentwicklung in T liefert im Gegensatz zu NR höhere Terme in \mathbf{R} .

$$\begin{aligned} E^{(2)} = E^{(0)} &+ 2 \sum_{ij} \langle \Delta i | h | j \rangle D_{ij} + \sum_{ij} \langle \Delta i | h | \Delta j \rangle D_{ij} \\ &+ \sum_{ijkl} \left[2(\Delta i j | kl) P_{ij}^{kl} + (\Delta i \Delta j | kl) P_{ij}^{kl} + 2(\Delta i k | l \Delta j) Q_{ij}^{kl} \right] \end{aligned} \quad (3.74)$$

Werden die Orbitaländerungen (3.73) in die Energieentwicklung zweiter Ordnung (3.74) mit den Dichtematrizen \mathbf{D} , \mathbf{P}^{lk} und \mathbf{Q}^{lk} entsprechend den Gleichungen (3.57, 3.58), sowie den Definitionen der Matrizen

$$\mathbf{A} = \mathbf{hD} + \sum_{kl} \mathbf{J}^{kl} \mathbf{P}^{lk} \quad \text{und} \quad \mathbf{B} = \mathbf{hUD} + \sum_{kl} \left(\mathbf{J}^{kl} \mathbf{U} \mathbf{P}^{lk} + 2\mathbf{K}^{klr} \mathbf{T} \mathbf{Q}^{lk} \right) \quad (3.75)$$

eingesetzt, so erhält man einen Ausdruck für die Energie in Abhängigkeit von T

$$E^{(2)}(T) = E^{(0)} + \text{tr} \left[\mathbf{T}^\dagger (\mathbf{A} + \mathbf{B}) \right]. \quad (3.76)$$

Die Energie ist eine Funktion eines Satzes an unabhängigen Variationsparametern R_{ri} der Orbitalrotation bei festgehaltenen CI Koeffizienten. Für die variationelle Näherung der Energie in zweiter Ordnung wird ein Lagrange-Funktional mit der Nebenbedingung der Orthonormalität der Orbitale aufgestellt.

$$\mathcal{L}(\mathbf{T}) = E^{(2)}(\mathbf{T}) - \frac{1}{2} \sum_{ij} \varepsilon_{ij} [(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U})_{ij} - \delta_{ij}] \quad (3.77)$$

Mit den daraus resultierenden Bedingungen

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T_{ij}}\right)_{T=0} = A_{ij} - \varepsilon_{ij} = 0, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T_{ai}}\right)_{T=0} = A_{ai} = 0 \quad \text{und} \quad (3.78)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T_{ri}}\right) = A_{ri} + \sum_{js} G_{rs}^{ij} T_{sj} - U_{rj} \varepsilon_{ji} = [\mathbf{B} - \mathbf{U}\boldsymbol{\varepsilon}]_{ri} = 0, \quad (3.79)$$

$$\text{mit } G_{rs}^{ij} = \mathbf{h}D_{ij} + \sum_{ij} (\mathbf{J}^{rs} P_{ij}^{rs} + 2\mathbf{K}^{rs} Q_{ij}^{rs}) \quad (3.80)$$

und der Hermitezitäts-Bedingung ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) folgt

$$(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{B} - \mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_{ri} = 0, \quad (3.81)$$

eine Gleichung, die nach einer iterativen Lösung die unitäre Matrix \mathbf{U} liefert. Simultane Minimierung des Energieerwartungswertes bezüglich T und \mathbf{c} liefert die gekoppelten, nicht-linearen Gleichungen (3.81) und (3.83). Nach der Konvergenz der Mikroiterationen nach Gleichung (3.81) wird die zuletzt erzeugte Matrix \mathbf{U} herangezogen, um die Orbitalkoeffizienten gemäß $\tilde{\mathbf{X}} = \mathbf{X}\mathbf{U}$ zu transformieren. Anschließend wird erneut ein Satz an Operatoren $\hat{\mathbf{J}}^{kl}, \hat{\mathbf{K}}^{kl}$ und die variationelle Energie, die nach Gleichung (3.83) einen neuen Satz an CI Koeffizienten liefert, bestimmt.

$$\left(\frac{\partial E^{(2)}}{\partial c_I}\right)_0 = 2 \sum_J (H_{IJ} - E \delta_{IJ}) c_J = 0 \quad (3.82)$$

$$(\mathbf{H}^{(2)} - E^{(2)} \mathbf{1}) \mathbf{c} = 0 \quad (3.83)$$

Mit den aus den Makroiterationen erhaltenen CI Koeffizienten werden für den nächsten Iterationsschritt Dichtematrizen nach Gleichung (3.57) erzeugt.

Die Konvergenz einer Rechnung mit der nichtlinearen, gekoppelten Methode im Vergleich zu der nicht gekoppelten *Augmented Hessian* wird erheblich schneller erreicht. So benötigt die Rechnung eines Wassermoleküls [51] mit der nichtlinearen, gekoppelten Methode drei Makroiterationen und mit einer nicht gekoppelten AH 10 Makroiterationen bis zur Konvergenz. Ähnlich verhält es sich bei Kohlenmonoxid [48] mit vier zu elf Makroiterationen von einer nichtlinearen gekoppelten *Second Order MCSCF*- zur AH-Methode.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine elektronischen MCSCF-Rechnungen durchgeführt. Die Grundlage für die Abhandlung der MCSCF-Methoden stellt die Analogie des Elektronenstruktur- zum Schwingungsstruktur-Multikonfigurationsproblem dar. Es werden gleichermaßen Dichtematrizen, die Beiträge der Wellenfunktionen und der CI Koeffizienten enthalten, formuliert. Der hier entwickelten und implementierten Schwingungsstruktur MCSCF-Methode liegt der oben beschriebene Ansatz von Hinze zugrunde.

4 Schwingungsstrukturmethoden

Zu den im Elektronenstrukturkapitel (3) beschriebenen Methoden können Analoga für das Schwingungsproblem formuliert werden. Die wesentlichen Unterschiede und Übereinstimmungen zum Elektronenstrukturproblem (Tabelle 4.1) sollen hier im Überblick aufgezeigt werden. Aufgrund des Pauli-Prinzips werden wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen zur Berechnung von Matrixelementen zwischen Slaterdeterminanten die Slater-Condon Regeln [32] angewandt. Demzufolge verschwinden Matrixelemente, die sich um mehr als zwei Spinorbitale unterscheiden. Im Gegensatz hierzu verschwinden die oben genannten Matrixelemente bei einer Potentialentwicklung der Schwingung bis zur dritten und höheren Ordnungen nicht. Während der elektronische Hamilton-Operator aus Ein- und Zweiteilchenoperatoren besteht, wird der Watson-Operator des Schwingungsproblems zusätzlich zu den ein- und zweidimensionalen Operatoren auch aus Operatoren höherer Ordnung aufgebaut.

Im Elektronenstrukturproblem beschreibt die Einteilchenwellenfunktion ein Orbital, das mit keinem, einem oder zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden kann. Entsprechend hierzu beschreibt die Einteilchenwellenfunktion der Schwingung ein Modal mit diversen Anregungsstufen. Keine Anregung der Mode entspricht dem Schwingungsgrund-

Tabelle 4.1: Vergleich der Elektronenstruktur- mit der Schwingungsstrukturtheorie.

	Elektronenstruktur	Schwingungsstruktur
Koordinaten	Elektronenkoordinaten ununterscheidbar Orbitale	Normalkoordinaten unterscheidbar Modals
Gesamtwellenfunktion	Slaterdeterminante (PP)	Hartree-Produkt
Dimension der Operatoren	1,2	1 bis maximal N (i.d.R. 3 od. 4)

zustand, die erste Anregung einer Fundamentalbande und alle weiteren entsprechen den dazugehörigen Obertönen. Die Anzahl der einbezogenen Anregungen kann variiert werden. Ein weiterer Unterschied des Elektronenstrukturproblems liegt im Auftreten von Singularitäten des elektronischen Potentials, bei dem die Gesamtwellenfunktion am Atomkern ($r_1 = 0$ und $r_2 = 0$) und im Gleichgewichtsabstand ($r_1 = r_2$) der Kerne nicht differenzierbar ist. Zu dem daraus folgenden Auftreten von Spitzen (*cusps*) kommt es im Schwingungsproblem nicht, da hier keine explizite Abhängigkeit des Hamilton-Operators von $\frac{1}{r_{12}}$ besteht. In den folgenden Unterkapiteln werden die Erzeugung von Potentialenergiehyperflächen sowie einige der in dieser Arbeit angewandten beziehungsweise entwickelten und implementierten Schwingungsstrukturmethoden näher beschrieben. Ausgangspunkt aller hier beschriebenen Schwingungsstrukturmethoden bildet die Bestimmung der Normalkoordinaten.

4.1 Normalkoordinaten und harmonische Frequenzen

Angesichts der Tatsache, dass eine Anregung einer Schwingung von einer einzelnen Koordinate nicht möglich ist, da eine Auslenkung eines Atoms die Bewegung weiterer Atome des Systems nach sich zieht, ist eine Entkopplung der einzelnen Koordinaten zur Bestimmung von Schwingungszuständen unerlässlich. Die Umformung von kartesischen Koordinaten in massegewichtete Normalkoordinaten [2] liefert voneinander unabhängige Koordinaten eines Moleküls, dessen Schwerpunkt sich bei einer Auslenkung nicht verändert. Eine Entwicklung der potentiellen Energie $V(\mathbf{R})$ in eine Taylor-Reihe als eine Funktion der Kernkoordinaten um die Gleichgewichtsgeometrie (\mathbf{R}_0) liefert:

$$V(\mathbf{R}) = V(\mathbf{R}_0) + \left(\frac{dV}{d\mathbf{R}} \right)^\dagger (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^\dagger \left(\frac{d^2V}{d\mathbf{R}^2} \right) (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \dots \quad (4.1)$$

Bei einer harmonischen Näherung wird nur der dritte Term der Gleichung (4.1), der die Form eines Potentials des harmonischen Oszillators hat und den größten Beitrag zur Energie liefert, berücksichtigt. Die ersten beiden Terme verschwinden, da der erste Term dem Nullpunkt der Energie gleichgesetzt wird und der zweite die erste Ableitung an dem stationären Punkt \mathbf{R}_0 ist. Die verbleibenden Terme sind anharmonische Korrekturen, die im Bereich von nur einigen wenigen Prozenten liegen [2] und deshalb innerhalb der harmonischen Näherung vernachlässigt werden.

Aus der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (2.5) resultieren (über die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie $E(R)$ nach den kartesischen Koordinaten) die Kraftkonstanten in kartesischen Koordinaten, die sich in der $3N_{at} \times 3N_{at}$ Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F} zusammenfassen lassen.

$$V(\Delta\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \Delta\mathbf{R}^\dagger \mathbf{F} \Delta\mathbf{R} \quad (4.2)$$

Innerhalb der harmonischen Näherung wird eine Transformation der Kern-Schrödinger-Gleichung

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{at}} \left(\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \right) + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{R}^\dagger \mathbf{F} \Delta\mathbf{R} \right] \Psi_{nuc} = E_{nuc} \Psi_{nuc} \quad (4.3)$$

in massegewichtete Koordinaten der Form $y_i = \sqrt{m_i} \Delta R_i$ mit Hilfe der Matrix \mathbf{G} ($G_{ij} = \sqrt{1/m_i m_j}$) und der Bildung des Hadamard-Produktes der Matrizen \mathbf{F} und \mathbf{G} mit

$$\tilde{\mathbf{F}} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{G} \quad (4.4)$$

durchgeführt. Eine unitäre Transformation zur Diagonalisierung des hermiteschen Operators $\tilde{\mathbf{F}}$ der potentiellen Energie¹ mit

$$q = \mathbf{U}y \quad (4.5)$$

liefert die, in $3N_{at}$ eindimensionale Schrödinger-Gleichungen separierte, Kern-Schrödinger-Gleichung (4.6).

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{at}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right) \right] \Psi_{nuc} = E_{nuc} \Psi_{nuc} \quad (4.6)$$

Der Operator besteht aus der Summe von Einteilchenoperatoren und hat die Gestalt eines Hamilton-Operators des harmonischen Oszillators. Infolgedessen kann die Wellenfunktion als Produkt von Einteilchenwellenfunktionen dargestellt werden. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt, sind die Koordinaten des Schwingungsproblems unterscheidbar und müssen nicht antisymmetrisiert werden. Somit kann ein Hartree-Produkt zur Beschreibung der Gesamtwellenfunktion angesetzt werden. Die Differentialgleichungen (DGL) 2. Ordnung (4.6) des Modells des harmonischen Oszillators können exakt gelöst werden. Die Normalkoordinaten q_i entsprechen massegewichteten Auslenkungsvektoren auf diese

¹Der Term der kinetischen Energie bleibt diagonal.

wird im Kapitel 4.27 eingegangen. Die Eigenvektoren der $\tilde{\mathbf{F}}$ Matrix entsprechen massegewichteten Auslenkungsvektoren, auf diese wird im Kapitel 4.3.2 bei der Bestimmung der Normalkoordinaten q_i (4.22) eingegangen.

Die Eigenwerte ε_i stehen in direktem Zusammenhang mit den harmonischen Schwingungsfrequenzen ν_i

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i}, \quad (4.7)$$

die mit der IR- und Raman-Spektroskopie messbar sind. In sechs Fällen (fünf für ein lineares Molekül) sind die Eigenwerte ε_i der massegewichteten Kraftkonstantenmatrix $\tilde{\mathbf{F}}$ identisch Null. Diese entsprechen den Translations- und Rotationsfreiheitsgraden eines Moleküls. Folglich verbleiben für ein nichtlineares Molekül $(3N_{\text{at}} - 6)$ und für ein lineares Molekül $(3N_{\text{at}} - 5)$ Normalschwingungen. Die hier vorgenommene Transformation ist nur an einem stationären Punkt möglich. Handelt es sich bei dem stationären Punkt um ein Minimum der Energiefläche, so sind alle Eigenwerte ε_i positiv. Ein negativer Eigenwert ε_i reflektiert einen Übergangszustand mit einer, entsprechend Gleichung (4.7), imaginären Schwingungsfrequenz ν_i . Der Vorteil der massegewichteten Normalkoordinaten liegt in dem diagonalen kinetischen Energieoperator und dem eindeutigen Satz an Normalkoordinaten² im Vergleich zu internen Koordinaten. Auf die spektroskopische Relevanz der Kraftkonstanten wurde bereits in der Einleitung, bei der Betrachtung der SQM-Methode, eingegangen.

Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen innerhalb einer harmonischen Näherung ist in Bezug auf die Rechenzeit außerordentlich attraktiv, aber in Bezug auf die gewünschte Genauigkeit häufig nicht ausreichend. So liegt die Differenz der Nullpunktsenergie einer harmonischen zu einer anharmonischen (VSCF) Rechnung von Formaldehyd (4D:CCSD(T)/AVQZ) bei 58.6 Wellenzahlen und bei einer von Wasser (3D:CCSD(T)/AVQZ) bei 57.7 cm^{-1} . Tabelle 4.2 zeigt die unterschiedlichen Wellenzahlen einer harmonischen zu einer anharmonischen Rechnung der Moleküle Wasser und Formaldehyd auf. Die Anharmonizität ist insbesondere bei OH- und CH-Streckschwingungen mit einer Abweichung von 4 und 5 % zu einer harmonischen Frequenzrechnung sehr hoch. Die Basis einer anharmonischen Frequenzrechnung bildet für eine Vielzahl der Schwingungs-

²Eine Ausnahme des eindeutigen Satzes an Normalkoordinaten bilden die entarteten Zustände, hier treten identische Eigenwerte auf und die Normalkoordinaten sind somit nicht mehr eindeutig.

Tabelle 4.2: Abweichung einer harmonischen zu einer anharmonischen (VSCF) Frequenzrechnung anhand von Formaldehyd (4D:CCSD(T)-F12/VTZ-F12) und Wasser (3D:CCSD(T)/AVQZ).

	Mode i	harmonisch ω_i [cm^{-1}]	anharmonisch ν_i [cm^{-1}]	$\Delta(\omega_i - \nu_i)$ [%]
H ₂ CO	1b ₂	3005.0	2854.0	5.3
	2a ₁	2931.4	2818.5	4.0
	3a ₁	1776.2	1750.1	1.5
	4a ₁	1531.4	1503.1	1.9
	5b ₂	1264.6	1250.5	1.1
	6b ₁	1184.7	1169.4	1.3
H ₂ O	1b ₂	3940.4	3774.5	4.4
	2a ₁	3830.9	3712.9	3.2
	3a ₁	1649.4	1587.0	3.9

strukturrechnungen die Berechnung der Potentialenergiehyperfläche, die im Folgenden näher beschrieben wird.

4.2 Potentialenergiehyperflächen

Anharmonische Frequenzrechnungen sollen nicht nur eine grobe Abschätzung, sondern vielmehr eine sehr genaue Bestimmung der Schwingungsfrequenzen wiedergeben. Deshalb erfordert eine anharmonische Frequenzrechnung wiederum eine sehr genaue Bestimmung der Potentialenergiehyperfläche (*Potential Energy Surface*, PES). Die dafür notwendigen, sehr genauen Elektronenstrukturrechnungen werden zumeist auf CCSD(T) oder CCSD(T)-F12 Niveau mit einem Basissatz von mindestens *Triple- ζ* Qualität durchgeführt. Wegen des hohen Anspruchs an die PES ist eine möglichst effiziente Darstellung des Potentials notwendig.

Die einfachste Form der Darstellung der PES unter Berücksichtigung der Anharmonizität ist eine Gitterdarstellung, bestehend aus Punkten absoluter Energien. Für jeden Punkt des Gitters wird eine Elektronenstrukturrechnung durchgeführt. Nachdem die Zahl der Elektronenstrukturrechnungen mit der Anzahl der Gitterpunkte P (entlang einer Normalkoordina-

te) und der Zahl der Freiheitsgrade ($N = 3N_{at} - 6$ und $N = 3N_{at} - 5$ für lineare Moleküle) nach $\mathcal{O}(P^N)$ sehr schnell anwächst, ist diese Darstellung der Potentialenergiehyperfläche, wegen der hohen Dimension nur für Moleküle mit maximal vier Atomen durchführbar. Für größere Moleküle ist zur Einschränkung der hohen Dimensionen der PES die Einführung von Reihenentwicklungen des Potentials sinnvoll. Dies kann analytisch mit einer Taylor-Reihenentwicklung um die Gleichgewichtstruktur, entsprechend der *Quartic Force Field* (QFF) Methode nach Yagi [9, 53], bei der alle Terme bis zur vierten Ordnung berücksichtigt werden, erfolgen. Hier können die dritten und vierten Ableitungen der Energie nach den Normalkoordinaten mittels einer numerischen Differenzierung der zweiten Ableitungen der Energie bestimmt werden. Die dafür notwendigen Hesse-Matrizen erhält man aus *ab initio* Elektronenstrukturrechnungen. Diese Methode liefert allerdings für Moleküle mit hoher Anharmonizität und für die Berechnung angeregter Zustände eine schlechte Beschreibung der Potentialenergiehyperfläche.

Eine weitere Möglichkeit zur erheblichen Reduzierung der Dimensionen der Potentialenergiehyperfläche und somit auch der zu berechnenden Gitterpunkte, konnte von Bowman und Carter [54–56] durch die Entwicklung der PES basierend auf Kopplungen von Normalkoordinaten erzielt werden. Diese sehr effiziente, inkrementelle *many-mode*-Darstellung (*n-Mode Representation*, nMR) der Potentialenergiehyperfläche wird innerhalb der vorliegenden Arbeit verwendet. Für die inkrementelle *many-mode*-Darstellung wird das Potential $V(q_1, \dots, q_N)$ um das Potentialminimum (Born-Oppenheimer) nach massegewichteten Normalkoordinaten q_i entwickelt und in von der Dimension abhängige Kopplungsterme, den Ein-, Zwei-, ... körpertermen (1D-, 2D-, ... Terme), formuliert.

$$\begin{aligned}
 V(q_1, \dots, q_N) = & \underbrace{\sum_i V_i(q_i)}_{1D} + \underbrace{\sum_{i<j} V_{ij}(q_i, q_j)}_{2D} + \underbrace{\sum_{i<j<k} V_{ijk}(q_i, q_j, q_k)}_{3D} \\
 & + \underbrace{\sum_{i<j<k<l} V_{ijkl}(q_i, q_j, q_k, q_l)}_{4D} + \dots
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Der Beitrag des eindimensionalen Potentials entlang einer Normalkoordinate q_i wird mit $V_i(q_i)$ bezeichnet. Kopplungen der Mode i und j werden mit dem zweidimensionalen Potential $V_{ij}(q_i, q_j)$ beschrieben. Für $q_i = 0$ oder $q_j = 0$ verschwinden diese Beiträge. Gleiches gilt für Kopplungen höherer Ordnungen. Sämtliche Kopplungsterme (2D, 3D, ...) beinhal-

ten Beiträge von allen tiefer liegenden Termen (1D, 2D, ...). Um eine mehrfache Berücksichtigung dieser Terme bei der Bildung der Summe (4.8) der einzelnen relativen Potentiale V_i, V_{ij} zu vermeiden, müssen Korrekturen vorgenommen werden. So werden entsprechend den Gleichungen (4.9-4.12), von den aus Elektronenstrukturrechnungen erhaltenen Energien der absoluten Potentiale V_i^0, V_{ij}^0, \dots die entsprechenden Potentiale der Ein-, Zwei-, ... Körperterme V_i, V_{ij}, \dots sowie das Potential der Gleichgewichtsgeometrie V_0 abgezogen.

$$V_i(q_i) = V_i^0(q_i) - V_0 \quad (4.9)$$

$$V_{ij}(q_i, q_j) = V_{ij}^0(q_i, q_j) - \sum_{r \in (i,j)} V_r(q_r) - V_0 \quad (4.10)$$

$$V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = V_{ijk}^0(q_i, q_j, q_k) - \sum_{r,s \in (i,j,k)} V_{rs}(q_r, q_s) - \sum_{r \in (i,j,k)} V_r(q_r) - V_0 \quad (4.11)$$

$$V_{ijkl}(q_i, q_j, q_k, q_l) = V_{ijkl}^0(q_i, q_j, q_k, q_l) - \dots \quad (4.12)$$

Die Potentialentwicklung wird in den Anwendungsrechnungen (Kapitel 7) bis auf wenige Ausnahmen³ bis zu den Dreikörpertermen geführt. Dies kann damit begründet werden, dass Berechnungen von Schwingungsfrequenzen, die lediglich unter Einbeziehung von Zweikörpertermen durchgeführt werden, verglichen mit 3D-Rechnungen, häufig Abweichungen im Bereich von 30 Wellenzahlen aufweisen. Die 4D-Terme liefern hingegen zumeist nur noch einen geringen Beitrag von einer oder zwei Wellenzahlen [57]. Die oben beschriebene Gitterdarstellung der Potentialenergiehyperfläche bildet die Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten VMCSF-Methoden. Die Gitterdarstellung der Potentialenergiehyperfläche kann in eine Polynomdarstellung transformiert werden. Auf diese soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Wird eine Entwicklung des Potentials nach Polynomen des Grades a, b, c, \dots gemäß

$$V(q_1, \dots, q_N) = \sum_i \sum_a p_a^{(i)} q_i^a + \sum_{i < j} \sum_{ab} p_{ab}^{(ij)} q_i^a q_j^b + \sum_{i < j < k} \sum_{abc} p_{abc}^{(ijk)} q_i^a q_j^b q_k^c + \dots \quad (4.13)$$

mit den Koeffizienten p durchgeführt, so erhält man eine Polynomdarstellung bestehend aus Produkten eindimensionaler Funktionen. Eine Diskretisierung liefert die sogenannte *Single Particle Potential* (SPP) Darstellung:

$$V(q_1, \dots, q_N) = \sum_i \sum_a c_a^{(i)} v_{ia} + \sum_{i < j} \sum_{ab} c_{ab}^{(ij)} v_{ia} v_{jb} + \dots \quad (4.14)$$

³Moleküle, wie beispielsweise Li_2H_2 , dessen Atome eine Überbrückung durch Wasserstoffatome aufweisen, haben einen großen 4D Effekt und werden deshalb unter Einbeziehung der 4D-Terme berechnet.

Das SPP ist im Gegensatz zur Polynomdarstellung (4.13) eine diskrete Darstellung und kann, wie es beispielsweise im *potfit* Algorithmus des MCTDH-Verfahrens von Meyer [58] geschieht, in Verbindung mit dem DVR Algorithmus (Kapitel 4.4.1) zur Lösung von eindimensionalen Eigenwertgleichungen herangezogen werden. Der Vorteil der Polynomentwicklung und der SPP Darstellung besteht in dem nunmehr von einer Normalmode abhängigen Polynom q_i^a , beziehungsweise Potential v_{ia} , und somit einer geringeren Dimension der Integrale⁴. In Verbindung mit der geringeren Dimension der Einmodenpotentiale (20 Gitterpunkte vs. Polynom 8. Grades) kann mit der SPP Darstellung und der Polynomversion der Rechenaufwand bei Berechnungen wie beispielsweise dem Aufbau der CI Matrixelemente erheblich reduziert werden.

Obwohl eine Reihenentwicklung des Potentials schon zu einer erheblichen Einsparung an Rechenzeit führt und es auch möglich ist, Moleküle mit mehr als vier Atomen zu berechnen, ist es notwendig die Berechnung der PES effizienter zu gestalten. Dies soll am Beispiel eines Moleküls in C_1 Symmetrie aufgezeigt werden: Bestimmt man die Anzahl der Gitterpunkte P gemäß

$$P = \sum_l \binom{N}{l} g^l \quad (4.15)$$

so zeigt sich, wie schnell auch bei kleinen Molekülen die Anzahl an zu berechnender Gitterpunkte mit der Zahl der Normalmoden N und der Dimension l ansteigt. Die Anzahl der Gitterpunkte g entlang einer Normalmode q_i liegt hier bei 20. Der Rechenaufwand steigt entsprechend Gleichung (4.15) und Tabelle (4.3) bei einem Molekül mit 6 Atomen von einer 3D zu einer 4D Entwicklung des Potentials um einen Faktor von 88 an. Deshalb ist es

Tabelle 4.3: Verhältnis der Anzahl an *ab initio* Rechnungen zur Molekülgröße.

Anzahl Atome	3D	4D
4	166 120	2 566 120
6	918 208	80 986 640
9	5 501 774	397 734 736

in Bezug auf Genauigkeit (s.o.) und rechentechnischer Effizienz sinnvoll die Entwicklung

⁴Ein vierdimensionales Integral der Gitterdarstellung kann in der Polynomdarstellung in ein Produkt von vier eindimensionalen Integralen überführt werden.

nach den Dreikörpertermen abzurechnen. Selbst für eine 3D-Rechnung der PES ist es derzeit nicht möglich, ein Molekül mit neun Atomen (5.5 Millionen Gitterpunkten (GP) und demzufolge 5.5 Millionen *ab initio* Rechnungen)⁵ ohne Einschränkung der Gitterpunkte zu berechnen. Der PES Generator, der in das Programmpaket `MOLPRO` [28] implementiert ist, erzeugt eine Potentialenergiehyperfläche, die mit einer reduzierten Anzahl zu berechnender Gitterpunkte aufgespannt wird. Unter Verwendung des PES Generators wird bei der Berechnung der Potentialenergiehyperfläche des vieratomigen Moleküls Li_2H_2 (Tabelle 4.4) eine Einschränkung der Anzahl an *ab initio* Rechnungen auf insgesamt 0.6% erreicht.

Tabelle 4.4: Einsparung an Gitterpunkten durch Maßnahmen der Effizienzsteigerung in Abhängigkeit zur Dimension der PES am Beispiel des Li_2H_2

		absolut (Gleichung 4.15)	PES Generator	[%]
Anzahl an Gitterpunkten	gesamt	2566120	15568	0.6
	1D	120	80	66.7
	2D	6000	832	13.9
	3D	160000	2880	1.8
	4D	2400000	11776	0.5

Die Einschränkung der GP, die zu einer deutlichen Einsparung an Rechenzeit führt, wird mit den folgenden Maßnahmen erreicht:

Interpolation mit Polynomen bis zum Grad 8. Ordnung und ohne eine Gradientenkorrektur. Die 2D und 3D Flächen werden anhand von eindimensionalen Schnitten generiert. Die Interpolationstechnik wird auf alle Dimensionen nach demselben Prinzip angewandt. Ausgehend von drei Punkten (zwei weit außen liegenden und einem Referenzpunkt bei $q_i = 0$) wird bei dem 1D iterativen Interpolationsverfahren die Anzahl an *ab initio* Punkten bei jedem Zyklus um zwei (innerhalb der ersten außen liegenden Referenzpunkte) erweitert. Die Wahl der *ab initio* Punkte erfolgt nach einem Selektionsschema, ausgehend von dem letzten Punkt eines jeden 1D Schnitts. Es sind mindestens vier Elektronenstrukturechnungen für jede Dimension notwendig.

⁵Um eine hinreichend genaue PES zu erhalten, müssen die GP auf CCSD(T) oder CCSD(T)-F12 Niveau mit einer Basis von mindestens *Triple- ζ* Qualität berechnet werden.

Extrapolation der äußeren Flächenbereiche. Zur Stabilisierung des Optimierungsvorganges bei der Interpolation wird die maximale Auslenkung der Fläche verringert. Nach Abschluss der Interpolation wird die Fläche wieder durch eine Extrapolation der äußerer Flächenbereiche auf die ursprüngliche Form gebracht. Ein geringerer Teil der Fläche muss optimiert werden. Die Kombination der Inter- und Extrapolation verringert die Anzahl an Elektronenstrukturrechnungen um zwei Größenordnungen.

Symmetrie der Normalmoden eines Moleküls. Moleküle können mit Hilfe von Symmetrioperationen Punktgruppen zugeordnet werden, die zur Klassifizierung von Schwingungszuständen eines Moleküls herangezogen werden. Derzeit sind nur Abelsche Punktgruppen verfügbar. Das Ausnutzen der Symmetrie führt abhängig vom Molekül zu einer Einsparung der Anzahl zu berechnender GP der Potentialenergiehyperflächen von bis zu 80 %. Eine zusätzliche Berücksichtigung der Symmetrie bei den Elektronenstrukturrechnungen verringert ebenfalls die Rechenzeit der einzelnen Gitterpunktberechnungen.

Prescreening der 3D-Terme führt für den Fall, dass die Beiträge der relativen 2D Potentiale V_{ij} , V_{ik} und V_{jk} sehr gering sind zu einer Vernachlässigung des entsprechenden dreidimensionalen Potentials V_{ijk} . Die Kosten der Rechnungen können dadurch um eine Größenordnung reduziert werden.

Prescreening der 4D-Terme Es werden die Beiträge der nach dem *Prescreening* der 3D-Terme verbleibenden vollständigen Sätzen von Flächen zu den Indizes i,j,k und l betrachtet. Insgesamt ist nur eine Berechnung von ca. 20-30 % der 4D-Terme notwendig, diese müssen aber wiederum sehr genau, d.h. mit einer hohen Anzahl an Gitterpunkten pro Fläche bestimmt werden.

Weitere Maßnahmen zur Optimierung der Flächengenerierung bezüglich des Rechenaufwands und der Rechenzeit sind:

Parallelisierung des PES Generators: Die Anzahl an Elektronenstrukturrechnungen der zu berechnenden Gitterpunkte wird auf mehrere Knoten verteilt. Es können Parallelarchitekturen mit hunderten von Prozessoren verwendet werden.

Multilevelansatz zur Berechnung der einzelnen 2D-, 3D- und 4D-Potentialenergiehyperflächen auf einem mit der Größe der Fläche abfallenden elektronischen Niveau. Ein

häufig angewandtes Beispiel hat die folgende Form:

$$\begin{aligned}
 V(q_1, \dots, q_N) = & \underbrace{\sum_i V_i(q_i)}_{1\text{D:CCSD(T)}} + \underbrace{\sum_{i<j} V_{ij}(q_i, q_j)}_{2\text{D:MP4(SDQ)}} + \underbrace{\sum_{i<j<k} V_{ijk}(q_i, q_j, q_k)}_{3\text{D:MP2}} \\
 & + \underbrace{\sum_{i<j<k<l} V_{ijkl}(q_i, q_j, q_k, q_l)}_{4\text{D:MP2}} \quad (4.16)
 \end{aligned}$$

Um die Differenzpotentiale (4.9-4.12) bilden zu können, werden bei diesem Ansatz die absoluten Potentiale der 1D- und 2D- Terme auch auf dem jeweiligen Niveau von geringerer Qualität der Elektronenstrukturechnung (1D auf MP4(SDQ) und MP2; 2D auf MP2 Niveau) benötigt. Der in Gleichung (4.16) gewählte Ansatz verlangt für die absoluten Potentiale auf MP2-Niveau keine zusätzlichen Rechnungen, da die absoluten Potentiale der höheren Terme schon als Nebenprodukt bei der vorhergehenden Rechnung erhalten werden [59, 60]. Der zusätzliche Rechenaufwand für die MP4(SDQ)-Rechnung ist minimal, da die MP2 Amplituden bereits existieren.

Modellierung der 3D-Terme Die dreidimensionalen Potentialenergiehyperflächen werden an die mit *ab initio* Methoden berechneten Werte der 1D und 2D Flächen angepasst [61]. Hierfür wird die Fock-Matrix durch die Vernachlässigung des Produktes von Basisfunktionen μ_A und ν_B von derselben elektronischen Koordinate, die an unterschiedlichen Atomen A bzw. B lokalisiert sind, ($\mu_A \nu_B = 0$) erheblich vereinfacht. Die Anpassung wird mit der modifizierten Standard *Austin Model 1* - (AM1) Methode durchgeführt.

- Modifikation der Standard--AM1-Methode: Die Kern-Kern Abstoßung wird nicht durch einen Coulombwechselwirkungsterm, sondern über eine Entwicklung von Gauß-Funktionen wiedergegeben.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{nuc}}^{\text{AM1}} = & \sum_{A<B} Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle \left[1 + \sum_{i \in \{A, B\}} e^{-\alpha_i R_{AB}} \right] \\
 & + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \sum_{i \in \{A, B\}} \sum_k a_{ki} e^{-b_{ki} (R_{AB} - c_{ki})^2} \quad (4.17)
 \end{aligned}$$

In der Anwendung wird, wegen Problemen die bei der lokalen Parametrisierung einiger Moleküle auftreten, der Parameter c_{ki} vernachlässigt. Zum Ausgleich

der damit verbundenen reduzierten Flexibilität bei der Modellierung der Rumpf-Rumpf Abstoßung, wird die Anzahl an Gauß-Funktionen pro Atom in einem Molekül von vier auf neun erweitert.

- Analytische Ableitungen der Energie nach den Fitparametern.
- Globale Optimierung von Fitparametern, verhindert das Verbleiben in einem lokalen *low-quality* Minimum.
- Lokale Optimierung von Fitparametern.

Für die Mehrzahl der Rechnungen ist es ausreichend, nur eine lokale Optimierung, ausgehend von semiempirischen Parametern, durchzuführen. Im Falle des Versagens der lokalen Optimierung oder wenn keine Parametersätze von ausreichender Qualität verfügbar sind, wird eine globale Optimierung vorgeschaltet.

4.3 Hamilton-Operator der Schwingung

Die Berechnung von Schwingungen mehratomiger Moleküle erfordert eine Umformung des in Kapitel (2) beschriebenen Born-Oppenheimer Hamilton-Operators. Bei geeigneter Wahl der Koordinaten, die zu einer größtmöglichen Trennung von Rotation, Translation und Schwingung führen, wird ein Operator erzeugt, der bei Schwingungsstrukturrechnungen eine vielseitige Anwendung findet. Auf der Grundlage der Eckart-Bedingungen [62] wurde zuerst von Wilson [63–65] und später von Watson [66–68] ein molekularer Hamilton-Operator hergeleitet.

4.3.1 Eckart-Bedingungen nichtlinearer Moleküle

Die Basis für einen Hamilton-Operator mehratomiger, nichtlinearer Moleküle bildet die Einführung eines Satzes mitrotierender Koordinatenachsen und der damit verbundenen Bedingungen von Eckart [62].

Nach der ersten Eckart-Bedingung liegt der Ursprung der molekülfesten Koordinaten $r_{\alpha i}$ im Masseschwerpunkt der Kerne. Diese Bedingung lautet für die massegewichteten Auslenkungs koordinaten (*displacement coordinates*) in Abhängigkeit der Masse m des Kerns i

und den kartesischen Koordinaten $\alpha = x, y, z$:

$$\sum_{\alpha} \sum_i m_i (r_{\alpha i} - r_{\alpha i}^0) = 0 \quad (4.18)$$

Die Koordinaten einer Referenzgeometrie $r_{\alpha i}^0$ werden in das Minimum der Potentialenergiehyperfläche gelegt. Die Vektoren der Masseschwerpunktkoordinaten $r_{\alpha i}^0$ und der molekülfesten Koordinaten $r_{\alpha i}$ haben folgende Gestalt:

$$\mathbf{r}_i = \begin{pmatrix} r_{xi} \\ r_{yi} \\ r_{zi} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{r}_i^0 = \begin{pmatrix} r_{xi}^0 \\ r_{yi}^0 \\ r_{zi}^0 \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

Mit der ersten Eckart-Bedingung (4.18) kann die klassische kinetische Energie T des mitrotierenden, molekülfesten Koordinatensystems ohne den Translationsterm in Abhängigkeit von Winkelgeschwindigkeiten ω und der Geschwindigkeit der Kerne ($\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t}$) formuliert werden:

$$2T = \underbrace{\sum_i m_i (\omega \times \mathbf{r}_i) (\omega \times \mathbf{r}_i)}_{rot} + \underbrace{\sum_i m_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t}}_{vib} + 2\omega \underbrace{\sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t}}_{rot+vib} \quad (4.20)$$

Eine vollständige Trennung von Rotation und Schwingung ist wegen der Abhängigkeit der Rotation von den Schwingungskordinaten nicht möglich. Der dritte Term in Gleichung (4.20), der die Coriolis-Wechselwirkung beschreibt soll für eine größtmögliche Trennung von Rotation und Schwingung minimal werden. Mit der zweiten Eckart-Bedingung (4.21) wird diese Forderung erfüllt.

$$\sum_i m_i \mathbf{r}_i^0 \times (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0) = 0 \quad (4.21)$$

Die zweite Eckart-Bedingung führt zu einem vollständigen Verschwinden des Coriolis-Wechselwirkungsterms in der Gleichgewichtstruktur. Die Auslenkung der Schwingungsbewegung wird im Verhältnis zu den Abständen der Atome innerhalb eines Moleküls als klein angenommen. Dementsprechend ist der Drehimpuls des Moleküls im molekülfesten Koordinatensystem klein und der Anteil des Coriolis-Wechselwirkungsterms ist ebenfalls klein. Folglich führt die zweite Eckart-Bedingung (4.21) zwar nicht zu einer vollständigen, aber im Rahmen der Eckart-Bedingungen zu einer größtmöglichen Trennung von Rotation und Schwingung.

Eine Umformung der $3N$ massegewichteten Auslenkungskoordinaten durch eine orthogonale Transformation mit den Transformationskoeffizienten⁶ $\mathbf{l}_{i,k}$ liefert $3N$ Normalkoordinaten, bestehend aus $3N_{\text{at}} - 6$ Koordinaten der Schwingung mit

$$q_k = \sum_i \mathbf{l}_{i,k} \left[m_i^{\frac{1}{2}} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0) \right], \quad (4.22)$$

je 3 Koordinaten der Translation T_α und der Rotation R_α . Die Größen T_α und R_α beinhalten die Summe über die massegewichteten Auslenkungskoordinaten. Somit folgt aus der ersten Eckart-Bedingung, der Gleichung (4.18), dass $R_\alpha = T_\alpha = 0$ ist. Die Transformationskoeffizienten $\mathbf{l}_{i,k}$ entsprechen den aus einer harmonischen Frequenzrechnung erhaltenen massegewichteten Auslenkungsvektoren und müssen folgende Bedingung erfüllen:

$$\sum_i \mathbf{l}_{i,m} \mathbf{l}_{i,l} = \delta_{ml} \quad (4.23)$$

Die Umformung der Gleichung (4.22) mit

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + m_i^{-\frac{1}{2}} \sum_k \mathbf{l}_{i,k} q_k \quad (4.24)$$

und eine Formulierung mit dem Trägheitsmoment I liefern den von Wilson [63–65] hergeleiteten quantenmechanischen Schwingungs-Rotations Hamilton-Operator.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{rot+vib}} = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu^{\frac{1}{4}} (\hat{\Pi}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-\frac{1}{2}} (\hat{\Pi}_\beta - \hat{\pi}_\beta) \mu^{\frac{1}{4}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_k \mu^{\frac{1}{4}} \frac{\partial}{\partial q_k} \mu^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_k} \mu^{\frac{1}{4}} + V \end{aligned} \quad (4.25)$$

Die Komponente der Rotation des Gesamtdrehimpulses wird durch die Größe $\hat{\Pi}_\alpha$, die im Fortlauf dieser Arbeit wegen der Betrachtung eines nicht rotierenden Systems gleich Null gesetzt wird, beschrieben. Die Größe $\hat{\pi}_\alpha$ (4.37) ist die Komponente der Schwingung des Gesamtdrehimpulses. Der Zusammenhang, in dem $\mu_{\alpha\beta}$ (4.28) und dessen Determinante μ mit einem Trägheitstensor stehen und die nähere Beschreibung der in Gleichung (4.25) auftretenden Größen erfolgt im nächsten Unterkapitel. Eine ausführliche Herleitung des Operators der kinetischen Energie wurde erstmals von Watson durchgeführt.

⁶Der Transformationskoeffizient $\mathbf{l}_{i,k}$ entspricht \mathbf{U} der Gleichung (4.5).

4.3.2 Watson-Operator nichtlinearer Moleküle

Unter Anwendung der Kommutatorbeziehung $[\hat{\pi}_\alpha, \hat{\mu}_{\alpha\beta}] = 0$, die besagt, dass $\hat{\mu}_{\alpha\beta}$ mit $\hat{\pi}_\alpha$ und $\hat{\pi}_\beta$ gleichermaßen kommutiert und der daraus resultierenden Beziehung

$$\sum_{\alpha} \hat{\pi}_\alpha \hat{\mu}_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha\beta} \pi_\alpha \quad (4.26)$$

sowie der effizienten Formulierung der Determinanten des Tensors $\hat{\mu}_{\alpha\beta}$ mit $\mu = I^0(I'')^{-2}$ (I'' siehe Gleichung: 4.38), gelang es Watson [66] eine erhebliche Vereinfachung des Hamilton-Operators der Schwingung zu formulieren. Der hier für den Fall eines nicht rotierenden Moleküls ($\Pi_\alpha = 0$) behandelt werden soll.

$$\hat{H}_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V \quad (4.27)$$

Der Watson-Operator besteht aus den folgenden, nach dem Auftreten in Gleichung (4.27), aufgelisteten vier Termen:

- (1) Der *Vibrational Angular Momentum* Term (VAM Term) beschreibt die Kopplung zwischen dem Drehimpuls und der Schwingung.
- (2) Watson Korrekturterm, einem masseabhängigen Pseudopotential
- (3) Operator der klassischen kinetischen Energie der Kerne, bezüglich der Auslenkung der Normalkoordinaten.
- (4) Der in Kapitel (4.2) beschriebenen, nach Normalkoordinaten entwickelten, Potentialenergiehyperfläche.

Der *Vibrational Angular Momentum* Term beinhaltet mit $\mu_{\alpha\beta}$ Elemente eines inversen effektiven Trägheitstensors \mathbf{I} (Trägheitsmoment einzelner Massepunkte) in Abhängigkeit der kartesischen Koordinaten α und β .

$$\mu_{\alpha\beta} = (I'^{-1})_{\alpha\beta} \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta \in x, y, z \quad (4.28)$$

Der modifizierte Trägheitstensor $I'_{\alpha\beta}$ enthält Korrekturen durch die Coriolis-Kopplungskonstante ζ_{lm}^α :

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{klm} \zeta_{km}^\alpha \zeta_{lm}^\beta q_k q_l \quad (4.29)$$

$$I_{\alpha\beta} = I_{\beta\alpha} = \sum_{\gamma\delta\epsilon} e_{\alpha\gamma\epsilon} e_{\beta\delta\epsilon} \sum_i m_i r_{\gamma i} r_{\delta i} \quad (4.30)$$

Dabei muss die Coriolis-Kopplungskonstante ζ_{lm}^α unter der Berücksichtigung der Gleichung (4.23) und des Levi-Civita Tensors $e_{\alpha\beta\gamma}$ folgende Bedingungen erfüllen:

$$\zeta_{ml}^\alpha = -\zeta_{lm}^\alpha = \sum_{\beta\gamma} e_{\alpha\beta\gamma} \sum_i I_{\beta i, m} l_{\gamma i, l} \quad \text{und} \quad \zeta_{ii}^\alpha = 0 \quad (4.31)$$

Um auf die in Gleichung (4.28) beschriebene Form von $\boldsymbol{\mu}$ zu gelangen, wurde diese in einer Taylor-Reihe nach den Normalkoordinaten, unter der Annahme, dass die Amplituden der Schwingung im Vergleich zu den intermolekularen Abständen klein sind, entwickelt. Die 3×3 Matrix $\boldsymbol{\mu}$

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{I}^{0-\frac{1}{2}} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{2} \mathbf{b} \right)^{-2} \mathbf{I}^{0-\frac{1}{2}} \quad (4.32)$$

wird mit den folgenden Matrixelementen:

$$\mathbf{b} = \sum_k \mathbf{b}_k q_k, \quad \mathbf{b}_k = \mathbf{I}^{0-\frac{1}{2}} \mathbf{a}_k \mathbf{I}^{0-\frac{1}{2}} \quad \text{und} \quad \mathbf{a} = \sum_k \mathbf{a}_k q_k \quad (4.33)$$

und

$$a_k^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q_k} \right)_0 \quad (4.34)$$

$$a_k^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta\epsilon} 2e_{\alpha\gamma\epsilon} e_{\beta\delta\epsilon} \sum_i m_i^{\frac{1}{2}} r_{\gamma i}^0 l_{\delta i, k} \quad \text{entwickelt.} \quad (4.35)$$

Eine gewöhnliche Binomialentwicklung liefert:

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{I}^{0-1} - \mathbf{I}^{0-1} \mathbf{a} \mathbf{I}^{0-1} + \frac{3}{4} \mathbf{I}^{0-1} \mathbf{a} \mathbf{I}^{0-1} \mathbf{a} \mathbf{I}^{0-1} - \dots \quad (4.36)$$

Wird die Entwicklung nach dem 2. Term abgebrochen, so entspricht $\boldsymbol{\mu}$ der Gleichung (4.32). Die α -Komponente des Coriolis-Kopplungsoperators $\hat{\pi}_\alpha$ ist eine Funktion, die nur von den Schwingungskoordinaten abhängt. Nach Watson ist $\hat{\pi}_\alpha$ eine Komponente des Drehimpulses der Schwingung, obwohl dieser nicht mit der klassischen Beschreibung identisch ist.

$$\hat{\pi}_\alpha = -i \sum_{kl} \zeta_{kl}^\alpha q_k \frac{\partial}{\partial q_l} \quad (4.37)$$

Nach einer Faktorisierung des inversen Trägheitstensors gemäß

$$I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I''_{\alpha\gamma} (I^{0-1})_{\gamma\delta} I''_{\delta\beta} \quad (4.38)$$

$$I''_{\alpha\beta} = I^0_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_k a_k^{\alpha\beta} q_k \quad (4.39)$$

resultiert ein Tensor \mathbf{I}'' , der linear bezüglich der Normalkoordinaten q_i ist, sowie eine effiziente Formulierung der Determinanten von $\boldsymbol{\mu}$ mit

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{I}^0 (\mathbf{I}'')^{-2}. \quad (4.40)$$

Der Watson Korrekturterm ist ein masseabhängiges Pseudopotential, das direkt aus den Kommutatorbeziehungen in Verbindung mit der Faktorisierung (4.38) resultiert. Es liefert mit $\mu_{\alpha\alpha}$ einen massegewichteten Beitrag zur Potentialenergiehyperfläche.

4.3.3 Watson-Operator linearer Moleküle

Wegen der Abwesenheit des dritten Rotationsfreiheitsgrades linearer Moleküle sind die Zusammenhänge der Coriolis-Kopplungsterme komplizierter. So treten bei dem in Gleichung (4.27) beschriebenen Watson-Operator nichtlinearer Moleküle, wegen des Verschwindens der z-Komponente des Trägheitstensors ($I_{zz} = 0$), Singularitäten auf. Deshalb kann diese Formulierung des Operators nicht für lineare Moleküle herangezogen werden. Unter Anwendung einer isomorphen Transformation des kinetischen Energieoperators nach Hougen [69] lassen sich die Singularitäten beseitigen. Unter Zuhilfenahme dieser Transformation hat Watson [67, 68] einen Operator für lineare Moleküle analog zu dem oben beschriebenen Operator für nichtlineare Moleküle hergeleitet. Der Watson-Operator nimmt für ein lineares, nicht rotierendes ($\Pi_\alpha = 0$) Molekül die Form

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\mu} (\pi_x^2 + \pi_y^2) + \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + V \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\mu} = \mathbf{I}'^{-1} \quad \text{an.} \quad (4.41)$$

Die lineare Referenzkonfiguration $r_{\alpha i}^0$ wird entlang der z-Achse gelegt. Somit gilt:

$$r_{\alpha i}^0 = \delta_{\alpha z} r_{zi}^0 \quad (4.42)$$

Während nichtlineare Moleküle über drei Gleichungen ($\alpha = x, y, z$) mit den entsprechenden drei Eulerwinkeln dargestellt werden, resultieren bei linearen Molekülen wegen der Identität, die durch $\alpha = z$ erreicht wird, nur die zwei Gleichungen (4.43) mit zwei voneinander unabhängigen Eulerwinkeln.

$$\sum_i m_i r_{zi}^0 r_{xi} = \sum_i m_i r_{zi}^0 r_{yi} = 0 \quad (4.43)$$

Folglich existieren nur noch zwei Freiheitsgrade der Rotation, aber $3N_{\text{at}} - 5$ Schwingungsfreiheitsgrade. Die Substitution der Koordinaten (4.42) in Gleichung (4.30) des nichtlinearen Problems liefert den linearen Trägheitstensor $I_{\alpha\beta}^0$ zu

$$I_{\alpha\beta}^0 = \varepsilon_{\alpha\beta} I^0 \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} e_{\alpha z \gamma} e_{\beta z \gamma} = \delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha z} \delta_{\beta z} \quad (4.44)$$

und I^0 , der hier, im Gegensatz zum nichtlinearen Fall, nicht der Determinante von $I_{\alpha\beta}^0$ entspricht.

$$I^0 = \sum_i m_i (r_{zi}^0)^2 \quad (4.45)$$

Im Hinblick auf die, in Gleichung (4.44) auftretenden Kronecker-Deltas, verschwinden alle Terme für $I_{\alpha\beta}^0$ mit $\alpha = \beta = z$. Entsprechend treten keine durch I_{zz} hervorgerufene Singularitäten des Watson-Operators auf. Für I' der Gleichung des Watson-Operators linearer Moleküle (4.41) gilt:

$$I'_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta} I' \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta = x, y \quad (4.46)$$

Es ist zu bemerken, dass der Watson-Korrekturterm mit $\mu_{\alpha\alpha}$ in der Gleichung (4.41) für lineare Moleküle, im Vergleich zu der Gleichung (4.27) nichtlinearer Moleküle nicht auftritt. Er verschwindet nach einer isomorphen Transformation.

Wegen der unterschiedlichen Gestalt des Watson-Operators für lineare und nichtlineare Moleküle, kann es bei einigen Molekülen, durch eine Auslenkung von einer anfänglich nichtlinearen in eine quasilineare Geometrie, zu einer fehlerhaften Beschreibung der Energieniveaus kommen. Bei derartigen Molekülen, wie beispielsweise der Isocyanäure, ist die Berücksichtigung von Kopplungstermen einzelner Normalmoden der Coriolis-Kopplungskonstanten wichtig. Im folgenden Kapitel soll der Einfluss einer höheren Entwicklung der VAM Terme nach den Normalkoordinaten auf die Energieniveaus näher besprochen werden.

4.3.4 Einfluss höherer VAM Terme

Die *Vibrational Angular Momentum* Terme können analog zu der in Kapitel (4.2) beschriebenen Potentialentwicklung nach Normalkoordinaten erhalten werden.

$$\mu_{\alpha\beta} = \underbrace{\mu_{\alpha\beta}^0}_{0\text{D}} + \underbrace{\sum_i \mu_{\alpha\beta}(q_i)}_{1\text{D}} + \underbrace{\sum_{i<j} \mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j)}_{2\text{D}} + \dots \quad (4.47)$$

Zur Berechnung der effektiven inversen Trägheitstensoren $\mu_{\alpha\beta}$ müssen hier, wie bei der Potentialentwicklung (4.9-4.12) auch die Beiträge der Gleichgewichtsgeometrie $\mu_{\alpha\beta}^0$ und die Terme geringerer Ordnung (1D von 2D, ...) von den absoluten Termen abgezogen werden, um den relativen VAM Term zu erhalten.

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i) = (I'_{\alpha\beta}(q_i))^{-1} - \mu_{\alpha\beta}^0 \quad (4.48)$$

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j) = (I'_{\alpha\beta}(q_i, q_j))^{-1} - \sum_{r \in i, j} \mu_{\alpha\beta}(q_r) - \mu_{\alpha\beta}^0 \quad (4.49)$$

Nach Carbonniere und Barone [70] liefert der erste Term der Entwicklung (4.47), mit bis zu 20 Wellenzahlen, den größten Beitrag zur Schwingungsfrequenz. Die Korrekturen durch die höheren Terme liegen dahingegen zumeist bei nur einigen Zehntel an Wellenzahlen. Daher ist es bei einer guten Genauigkeit i. d. R. für die meisten Molekülberechnungen ausreichend, die Entwicklung nach dem ersten Term abzuberechnen.

$$\mu_{\alpha\beta} \approx \frac{\delta_{\alpha\beta}}{I_{\alpha\beta}^0} = \mu_{\alpha\beta}^0 = (I_{\alpha\alpha}^0)^{-1} \quad (4.50)$$

Der Vorteil der Näherung (4.50), die den modifizierten Trägheitstensor I' (4.29) durch den von den Normalkoordinaten unabhängigen Trägheitstensor I (4.30) ersetzt, liegt in der Unabhängigkeit des Tensors $\mu_{\alpha\beta}^0$ des 0D Terms von der Normalkoordinatenentwicklung. Die VAM Terme können somit von der Entwicklung nach den Normalkoordinaten, die sich durch sämtliche gitterpunktbasierte Schwingungsstrukturprogramme zieht, ausgenommen werden.

Es konnte jedoch anhand einiger ausgewählter Moleküle gezeigt werden [71], dass der Einfluss der höheren Kopplungsterme der VAM Terme nicht immer vernachlässigbar klein ist. So treten bei der Berechnung der nichtlinearen Isocyanäure nahe des Übergangszustandes quasilineare Geometrien auf, welche große Änderungen des effektiven Trägheitstensors bewirken. Weiterhin tragen die hohen VAM Terme für die Berechnung der Obertöne und der Kombinationsbanden des Berylliumhydridimers zu einer Veränderung der Wellenzahlen im hohen Maße bei. Der Grund hierfür sind die leichten Atome, die mit einem kleinen Trägheitsmoment \mathbf{I} einen maßgeblichen Beitrag zu $\boldsymbol{\mu}$ liefern.

Obwohl der Rechenaufwand mit der Berücksichtigung der höheren VAM Terme erheblich steigt, kann durch die sehr genaue Berechnung der Flächen ein Prescreening dazu führen,

dass die Zahl zu berechnender Integrale merklich kleiner wird. Sind die Beiträge der 0D und 1D Terme gering, so können die entsprechenden höheren Terme vernachlässigt werden.

4.4 Vibrational Self-Consistent Field Theorie

Im Gegensatz zum Hartree-Fock Verfahren werden beim *Vibrational Self-Consistent Field* Verfahren (VSCF) keine elektronischen Zustände, sondern Schwingungszustände beschrieben. Die Wellenfunktion $\phi^{\mathbf{n}}$ von Schwingungsstrukturechnungen lässt sich wegen der Unterscheidbarkeit der Normalkoordinaten anstelle einer Slaterdeterminanten mit einem Produktansatz aus Einmodenwellenfunktionen $\varphi_i^{n_i}(q_i)$ in Abhängigkeit von massegewichteten Normalkoordinaten q_i , die bereits in Kapitel 4.1 eingeführt wurden, ansetzen.

$$\phi^{\mathbf{n}}(q_1, \dots, q_N) = \prod_i^N \varphi_i^{n_i}(q_i) \quad (4.51)$$

Der Besetzungszahlenvektor \mathbf{n} (*Occupation Number Vector*, ONV) gibt mit $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_N)$ die Höhe der Anregung der jeweiligen Einmodenwellenfunktion (Modal) an. Innerhalb dieser Arbeit wird $\mu_{\alpha\beta}$ des in Kapitel 4.3.2 ausführlich beschriebenen Watson-Operators \hat{H} nur bis zum 0D Term geführt. Aus diesem Grund geht der VAM Term nur in Form einer Konstanten in den Watson-Operator ein. Ebenso geht der Watson-Korrekturterm, als Pseudopotential, das auf das Potential V aufaddiert wird, in den Watson-Operator ein. Infolgedessen sollen die beiden Terme in der weiteren Beschreibung der VSCF Gleichungen nicht berücksichtigt werden. Im Unterschied zum HF Verfahren treten beim VSCF Verfahren nicht nur Ein- und Zweiteilchenoperatoren, sondern abhängig davon bis zu welcher Ordnung die Potentialentwicklung geführt wird, auch Terme höherer Ordnung auf.

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i(q_i) + \sum_{i<j} \hat{h}_{ij}(q_i, q_j) + \sum_{i<j<k} \hat{h}_{ijk}(q_i, q_j, q_k) + \sum_{i<j<k<l} \hat{h}_{ijkl}(q_i, q_j, q_k, q_l) + \dots \quad (4.52)$$

Es wird unterschieden in ein-, zwei-, drei- und mehrdimensionale Operatoren:

$$\hat{h}_i(q_i) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V_i(q_i) \quad (4.53)$$

$$\hat{h}_{ij}(q_i, q_j) = V_{ij}(q_i, q_j) \quad (4.54)$$

$$\hat{h}_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) \quad (4.55)$$

⋮

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird bei der weiteren Betrachtung der VSCF Gleichungen die Entwicklung der Terme nur bis zur zweiten Ordnung geführt. Entsprechend dem HF Verfahren soll nun die Energie bezüglich einer Modalvariation minimiert werden. Hierfür wird der Energieerwartungswert in Abhängigkeit der Normalkoordinaten⁷ mit Hilfe der Einmodenwellenfunktionen $\varphi_i^{n_i}$ formuliert. Der Einmodenoperator \hat{h}_i wirkt nur auf eine Mode. Folglich können alle Wellenfunktionen, die nicht der Mode i angehören, separiert werden. Entsprechendes gilt für den Zweimodenoperator \hat{h}_{ij} .

$$\begin{aligned} E &= \langle \phi^{\mathbf{n}} | \hat{H} | \phi^{\mathbf{n}} \rangle \\ &= \sum_i \langle \varphi_i^{n_i} | \hat{h}_i | \varphi_i^{n_i} \rangle \prod_{k \neq i} \langle \varphi_k^{n_k} | \varphi_k^{n_k} \rangle + \sum_{i < j} \langle \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \rangle \prod_{k \neq i, j} \langle \varphi_k^{n_k} | \varphi_k^{n_k} \rangle \end{aligned} \quad (4.56)$$

Mit der Nebenbedingung der Normalität der Einmodenwellenfunktionen $\langle \varphi_i^{n_i} | \varphi_i^{n_i} \rangle = 1$ verschwinden die Produkte über k und es lässt sich ein Lagrange Funktional formulieren.

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= E - \sum_i \varepsilon_i (\langle \varphi_i^{n_i} | \varphi_i^{n_i} \rangle - 1) \\ &= \sum_i \langle \varphi_i^{n_i} | \hat{h}_i | \varphi_i^{n_i} \rangle + \sum_{i < j} \langle \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \rangle - \sum_i \varepsilon_i (\langle \varphi_i^{n_i} | \varphi_i^{n_i} \rangle - 1) \end{aligned} \quad (4.57)$$

Die Variation der Einmodenwellenfunktionen liefert:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L} &= \sum_i [\langle \delta \varphi_i^{n_i} | \hat{h}_i | \varphi_i^{n_i} \rangle + c.c.] + \sum_{i < j} [\langle \delta \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \rangle + c.c.] \\ &\quad + \sum_{i < j} [\langle \varphi_i^{n_i} \delta \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \rangle + c.c.] - \sum_i [\varepsilon_i \langle \delta \varphi_i^{n_i} | \varphi_i^{n_i} \rangle + c.c.] \end{aligned} \quad (4.58)$$

Da der Operator \hat{H} hermitesch ist und dessen Eigenwerte somit reell sind, wird aus Gleichung (4.58) für beliebige Variation $\delta \varphi_i^{n_i}$:

$$\hat{h}_i | \varphi_i^{n_i} \rangle + \sum_j \langle \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_j^{n_j} \rangle | \varphi_i^{n_i} \rangle = \varepsilon_i | \varphi_i^{n_i} \rangle \quad (4.59)$$

Mit einem dem Fock-Operator ähnlichen Einmodenoperator $\hat{h}_i^{\mathbf{n}} = \hat{h}_i + \bar{V}_i^{\mathbf{n}}$ und der Formulierung eines effektiven Kopplungspotentials (hier mehrdimensional)

$$\bar{V}_i^{\mathbf{n}} = \sum_j \langle \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_j^{n_j} \rangle + \sum_{j < k} \langle \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle + \dots \quad , \quad (4.60)$$

⁷Die Abhängigkeit von den Normalkoordinaten q_i wird in den folgenden Gleichungen durch den entsprechenden Index der Normalmode i gekennzeichnet.

hat nun die Gleichung (4.59) die Gestalt einer fockähnlichen Einteilchengleichung:

$$\hat{h}_i^{\mathbf{n}}|\varphi_i^{n_i}\rangle = \varepsilon_i^{n_i}|\varphi_i^{n_i}\rangle \quad (4.61)$$

Wie im HF Verfahren (Kapitel 3.1) entspricht die Gesamtenergie $E_{\mathbf{n}}$ in Gleichung (4.56) auch hier nicht der Summe der Einteilchenwellenfunktionsenergien $\varepsilon_i^{n_i}$.

$$\varepsilon_i^{n_i} = \langle \varphi_i^{n_i} | \hat{h}_i | \varphi_i^{n_i} \rangle + \langle \varphi_i^{n_i} | \bar{V}_i^{\mathbf{n}} | \varphi_i^{n_i} \rangle \quad (4.62)$$

Die Energie eines Schwingungszustandes $E_{\mathbf{n}}$ wird nach der Bestimmung der Modals wie folgt berechnet.

$$E_{\mathbf{n}} = \sum_i \varepsilon_i^{n_i} - \frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i^{n_i} | \bar{V}_i^{\mathbf{n}} | \varphi_i^{n_i} \rangle \quad (4.63)$$

Zur Lösung des gitterbasierten, eindimensionalen Eigenwertproblems (4.61) kann der Algorithmus von Yang und Peet [72], der auf der *Collocation* Methode basiert, oder das von Hamilton und Light [73, 74] entwickelte *Discrete Variable Representation* (DVR) Verfahren eingesetzt werden. Das VSCF Programm, das in das Programmpaket Molpro [28] implementiert ist, kann optional mit einem der beiden Methoden verwendet werden. Analog zum HF Verfahren handelt es sich beim VSCF-Verfahren ebenfalls um eine *mean field* Methode. Entsprechend der im Elektronenstrukturproblem existierenden Elektron-Elektron Wechselwirkung, besteht beim Schwingungsproblem eine vergleichbare Abhängigkeit der Schwingungsmoden untereinander. In den späteren Kapiteln 4.5 , 4.6 und 5 werden Korrelationsmethoden der Schwingung näher beschrieben.

4.4.1 Discrete Variable Representation Algorithmus

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der *Discrete Variable Representation* Algorithmus nach Hamilton und Light [73, 74] in das Programmpaket Molpro [28] zur Lösung der VSCF Gleichungen implementiert.

Der Algorithmus der *Discrete Variable Representation* (DVR) dient der Darstellung von Wellenfunktionen und Operatoren auf einem äquidistanten Gitter zur Lösung von Eigenwertproblemen. Die Wellenfunktion φ wird zur Berechnung der Eigenwerte eines eindimensionalen Problems in einer endlichen Basis

$$\varphi(x) = \sum_i c_i \chi_i(x) \quad (4.64)$$

entwickelt. Die Wahl der Basisfunktionen χ_i hängt im Wesentlichen von der Gestalt des Potentials, der Zahl der Eigenwerte und deren gewünschten Genauigkeit ab. An dieser Stelle sollen die Basisfunktionen, die am häufigsten Anwendung finden [18], kurz beschrieben werden.

Harmonische Oszillator-Funktionen bilden eine lokale Basis mit Funktionen, die alle am Ursprung lokalisiert sind. Diese Funktionen sind eine gute Wahl für ein Potential, das näherungsweise harmonisch ist. Wegen der hohen Stabilität findet diese Basis weite Anwendungen, wie beispielsweise im MCTDH Verfahren zum Aufbau der *Single-Particle-Function* (SPF) [75] oder im VSCF Verfahren des MidasCpp Programmpaketes [76] (*Molecular Interactions, Dynamics and Simulations Chemistry Program Package*) von Christiansen *et. al.*

Sinus-Funktionen sind orthogonale Eigenfunktionen eines Teilchens im Kasten mit der Begrenzung x_0 und x_{N+1} in dem Intervall $L = x_{N+1} - x_0$. Für den Bereich $x_0 \leq x \leq x_{N+1}$ sind dessen Eigenfunktion gegeben zu

$$\chi_i(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(i\pi(x - x_0)/L). \quad (4.65)$$

Legendre-Polynome bilden die Basis mit den Eigenfunktionen des Drehimpuls-Operators aus der kinetischen Energie der sphärischen Polarkoordinaten. Die Basisfunktionen werden bei Berechnungen der Rotation als *extended* Legendre DVR im Heidelberger MCTDH Programmpaket [21] eingesetzt.

Exponential DVR ist ein Analogon zu dem schon einige Zeit vor dem DVR Verfahren entwickelten *Fast Fourier Transformation* (FFT) Verfahren [77, 78]. Die Basis wird ähnlich dem Sinus DVR aufgebaut. Ist das Gitter groß ($N \gtrsim 100$) so ist FFT wegen der hohen Schnelligkeit bei vielen GP, dem exponentiellen DVR Verfahren vorzuziehen. Bei einer geringen GP Zahl ($N \lesssim 16$) ist das exponentielle DVR effektiver.

Distributed Gaussians wurden für die innerhalb dieser Arbeit durchgeführte Implementierung verwendet und sollen deshalb im Folgenden ausführlich beschrieben werden. Die Vorteile dieser Basis liegen in

- der Einfachheit der Wahl der Basisparameter,

- der einfachen Aufstellung der Matrizen \mathbf{H} und \mathbf{S} , die in dieser Basis dünn besetzt sind und somit Rechenzeit sparen,
- der Genauigkeit der Ergebnisse für eine gegebene Basisgröße,
- der Stabilität der Ergebnisse bei Variation der Basissatzparameter
- und der hohen Flexibilität der Basis.

Der Nachteil, dass die Basis nicht orthogonal ist und somit, zur Orthogonalisierung des Hamilton-Operators, die Überlappungsmatrix bestimmt und zwei vollständige Matrixmultiplikationen zusätzlich durchgeführt werden müssen, ist in Anbetracht der Vorteile vernachlässigbar.

Aus einem Satz von verteilten Gauß-Funktionen (*Distributed Gaussian Basis*, DGB) wird die nicht orthogonale Basis χ_i (4.66) aufgebaut. Bei geeigneter Wahl der Parameter wird die Basis numerisch vollständig und linear unabhängig.

$$\chi_i(x) = \left(\frac{2A_i}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-A_i(x-x_i)^2} \quad (4.66)$$

Mit dem Exponentialparameter A_i wird die Breite der Gauß-Funktionen in Abhängigkeit der Aufhängungspunkte x_i des entsprechenden Gitterpunktes i festgelegt.

$$A_1 = c^2/(x_2 - x_1)^2, \quad A_i = 4c^2/(x_{i+1} - x_{i-1})^2 \quad \text{und} \quad (4.67)$$

$$A_N = c^2/(x_N - x_{N-1})^2 \quad (4.68)$$

Die Parameter A_i müssen so gewählt werden, dass ein Gleichgewicht zwischen der linearen Unabhängigkeit der Basis (große A_i) und den sehr kleinen Beiträgen der Matrix der kinetischen Energie (kleine A_i) erreicht wird. Der Parameter c sollte nach Hamilton und Light [73] in einem Bereich zwischen 0.5 und 1.1 liegen. Im VSCF Programm wurde er auf 0.7 gesetzt.

Nachdem die gewählte Basis χ_i nicht orthogonal ist, resultiert für die Kern-Schrödinger Gleichung ein verallgemeinertes Eigenwertproblem mit $\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$. Die Entwicklungskoeffizienten c_i der Gleichung (4.64) werden über eine Gauß-Integration bestimmt [79]:

$$c_i = \int \chi_i^*(x) \varphi(x) dx = \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \chi_i^*(x_{\alpha}) \varphi(x_{\alpha}) \quad (4.69)$$

Nach dem Einsetzen der Koeffizienten mit der Gewichtung ω des α ten Gitterpunktes x_α in die Gleichung der Basisentwicklung (4.64) folgt

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= \sum_i \sum_\alpha \omega_\alpha \chi_i^*(x_\alpha) \varphi(x_\alpha) \chi_i(x_\alpha) \\ &= \sum_\alpha \varphi_\alpha \delta_\alpha(x).\end{aligned}\quad (4.70)$$

Der Entwicklungskoeffizient φ_α ist die Amplitude der Wellenfunktion der α ten Basisfunktion im diskretisierten Hilbert-Raum.

$$\varphi_\alpha = \sqrt{\omega_\alpha} \varphi(x_\alpha) \quad (4.71)$$

Die DVR-Entwicklungsfunktion δ_α wird entsprechend

$$\delta_\alpha(x) = \sum_i \underbrace{\sqrt{\omega_\alpha} \chi_i^*(x_\alpha)}_{L_{i\alpha}^\dagger} \chi_i(x) \quad \text{definiert,} \quad (4.72)$$

wobei $L_{i\alpha}$ eine unitäre Transformationsmatrix zwischen einer *Finite Basis Representation* (FBR) Basisfunktion $\chi_i(x)$ und einer DVR Basisfunktion $\delta_\alpha(x)$ darstellt. Da die FBR Basis orthonormal ist, gilt dies auch für die DVR Basis.

Die DVR Basisfunktionen verhalten sich auf den Gitterpunkten wie Dirac Deltafunktionen. Allerdings nehmen sie zwischen den Gitterpunkten nicht ausschließlich die Werte 0 und 1 an. Dies hat aber keine weiteren Auswirkungen, da sämtliche Größen nur an den Gitterpunkten repräsentiert werden.

Die kontinuierlichen Matrixelemente des Potentials V werden ebenfalls über eine numerische Integration mit einer Gauß-Hermite-Quadratur (4.73) angenähert [74] und somit diskretisiert.

$$\begin{aligned}\langle \chi_i | \hat{V} | \chi_j \rangle &= \int \chi_i^*(x) V(x) \chi_j(x) dx \\ &\approx \sum_\alpha \omega_\alpha \chi_i^*(x_\alpha) V(x_\alpha) \chi_j(x_\alpha)\end{aligned}\quad (4.73)$$

$$= \sum_{\alpha\beta} \sqrt{\omega_\alpha} \chi_i^*(x_\alpha) V(x_\alpha) \delta_{\alpha\beta} \sqrt{\omega_\beta} \chi_j(x_\beta) \quad (4.74)$$

$$= \sum_{\alpha\beta} L_{i\alpha} V_{\alpha\beta}^{\text{DVR}} L_{\beta j} \quad (4.75)$$

$$\mathbf{V}^{\text{FBR}} = \left(\mathbf{L}^\dagger \mathbf{V}^{\text{DVR}} \mathbf{L} \right) \quad (4.76)$$

Aufgrund seiner Struktur ist das Potential $V_{\alpha\beta}^{\text{DVR}}$ an den Gauß Quadratur Punkten diagonal,

$$V_{\alpha\beta}^{\text{DVR}} = V(x_\alpha) \delta_{\alpha\beta} \quad (4.77)$$

d.h. die Diagonalmatrix $V_{\alpha\beta}^{\text{DVR}}$ enthält das Potential an den Gitterpunkten. Die Matrix der kinetischen Energie ist in der DVR Darstellung nicht diagonal. Im Unterschied hierzu ist in der FBR Darstellung die Matrix des kinetischen Energieoperators diagonal, beziehungsweise tridiagonal, und die Matrix des Potentials nicht. Ein Vorteil der DVR Darstellung gegenüber der FBR Darstellung macht sich erst bei mehrdimensionalen Problemen bemerkbar. Während die Matrix des DVR Potentials weiterhin diagonal ist, ist die FBR Matrix des kinetischen Energieoperators nicht mehr diagonal.

Die Matrix der kinetischen Energie \mathbf{T} wird analytisch berechnet. Über Finite-Differenzen mit einem äquidistanten Gitter anstelle von Differentialoperatoren wird die Darstellung des kinetischen Energieoperators erreicht.

$$T_{ij} = -\frac{1}{2} \int \chi_i \frac{d^2}{dx^2} \chi_j dx = S_{ij} \frac{A_i A_j}{B_{ij}^2} (1 - 2C_{ij}) \quad (4.78)$$

Die Berechnung der Überlappungsmatrix \mathbf{S} , die eine Überlappung zwischen zwei beliebigen Gauß-Funktionen beschreibt, erfolgt mit einem analytischen Ansatz gemäß

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j dx = \sqrt{\pi} \frac{A_{ij}}{B_{ij}} e^{-C_{ij}} \quad (4.79)$$

und unter Einbeziehung der Parameter

$$A_{ij} = \left(\frac{4A_i A_j}{\pi^2} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad B_{ij} = (A_i + A_j)^{\frac{1}{2}} \quad \text{und} \quad (4.80)$$

$$C_{ij} = \frac{A_i A_j}{B_{ij}^2} (x_i - x_j)^2. \quad (4.81)$$

Mit der Formulierung der Hamilton-Matrix \mathbf{H}^{DVR} in DVR-Darstellung, die ebenfalls unter Anwendung der Transformationsmatrix \mathbf{L} erhalten wird

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{\text{DVR}} &= \mathbf{L} \mathbf{H}^{\text{FBR}} \mathbf{L}^\dagger \\ &= \mathbf{L} \mathbf{T}^{\text{FBR}} \mathbf{L}^\dagger + \mathbf{L} \mathbf{V}^{\text{FBR}} \mathbf{L}^\dagger \\ &= \mathbf{L} \mathbf{T}^{\text{FBR}} \mathbf{L}^\dagger + \mathbf{L} \mathbf{L}^\dagger \mathbf{V}^{\text{DVR}} \mathbf{L} \mathbf{L}^\dagger \\ &= \mathbf{L} \mathbf{T}^{\text{FBR}} \mathbf{L}^\dagger + \mathbf{V}^{\text{DVR}}, \end{aligned} \quad (4.82)$$

kann das Eigenwertproblem für die Matrix \mathbf{H}

$$\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{H}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} - \mathbf{1} = \mathbf{0} = \tilde{\mathbf{H}} - \mathbf{1} \quad (4.83)$$

durch Diagonalisierung von $\tilde{\mathbf{H}}$ gelöst werden. Die Eigenwerte von $\tilde{\mathbf{H}}$ liefern die VSCF Energie. Die zugehörige Wellenfunktion wird mit den aus den Eigenvektoren erhaltenen Koeffizienten c_i nach Gleichung (4.64) bestimmt. An jedem Gitterpunkt ist eine Gauß-Funktion lokalisiert. Im Unterschied zum Hartree-Fock Verfahren, bei dem die Dichtematrix die Koeffizienten enthält und die Integrale sich während des Iterationsvorganges nicht mehr verändern, müssen die Integrale im DVR Verfahren bei jedem Iterationsschritt neu berechnet werden. Die hier beschriebenen globalen Basisfunktionen können in modenspezifische Basisfunktionen überführt werden. Der Vorteil dieser Basen liegt in ihrer höheren Flexibilität, so kann die Anzahl und die Lage der Gauß-Funktionen entsprechend dem Verlauf des Potentials angepasst werden.

4.5 Møller Plesset Störungstheorie der Schwingung

Eine störungstheoretische Behandlung der Korrelationsenergie nach Møller und Plesset ist bei Schwingungsstruktur- ebenso wie bei Elektronenstrukturrechnungen (Kapitel 3.3) durch die Korrelationskorrektur der Energie einer *mean field* Beschreibung möglich. Von Jung und Gerber [80,81] wurde 1996 ein VMP (*Vibrational Møller Plesset*) Verfahren zweiter Ordnung entwickelt, das zu Beginn *Correlation Corrected VSCF* genannt wurde. Verfahren höherer Ordnung wurden 2003 von Christiansen [8] untersucht. Aufgrund des geringen rechentechnischen Aufwands und der hohen Geschwindigkeit ist die VMP2 Methode eine weit verbreitete Korrelationsmethode. Sie findet im Rahmen dieser Arbeit bei der Selektion des Konfigurationsraumes im VMCSF Programm Anwendung.

Eine Konfiguration wird mit einem Produkt von Einmodenwellenfunktionen, nach der bereits im VSCF Verfahren aufgezeigten Gleichung (4.51) bestimmt. Der Hamilton-Operator \hat{H} besteht aus einem VSCF Operator $\hat{H}^{(0)}$, mit dem effektiven Kopplungspotential $\bar{V}_i^{\mathbf{n}}$ (4.60) und einem Störoperator \hat{H}' , der die Differenz zum vollständigen Watson-Operator beschreibt.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad (4.84)$$

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i (h_i + \bar{V}_i^{\mathbf{n}}) \quad (4.85)$$

$$\hat{H}' = V - \sum_i (V_i + \bar{V}_i^{\mathbf{n}}) \quad (4.86)$$

Die Energie und die Wellenfunktion werden entsprechend der Gleichung (3.29), analog zum Elektronenstrukturproblem, das in Kapitel (3.3) ausführlich beschrieben wurde, in eine Taylor-Reihe um das ungestörte System ($\lambda = 0$) entwickelt.

Durch das Ordnen der Terme nach Potenzen des Störparameters λ und dem Durchführen der Rechenoperationen, wie sie bei der Herleitung der MP2 Gleichungen angewandt wurden, lässt sich die Energie in zweiter Ordnung wie folgt formulieren

$$E_{\mathbf{n}}^{VMP2} = E_{\mathbf{n}}^{VSCF} + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi^{\mathbf{n}} | \hat{H}' | \phi^{\mathbf{m}} \rangle|^2}{E_{\mathbf{n}} - E_{\mathbf{m}}}. \quad (4.87)$$

Aus einer VSCF Rechnung resultiert die Energie $E_{\mathbf{n}}^{VSCF}$ nullter und erster Ordnung (VMP0 und VMP1) gemäß

$$E_{\mathbf{n}}^{VSCF} = \sum_i \varepsilon_i^{n_i} - \frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i^{n_i} | \bar{V}_i^{\mathbf{n}} | \varphi_i^{n_i} \rangle \quad (4.88)$$

mit der Summe der Energie der Einteilchenwellenfunktionen

$$E_{\mathbf{n}} = \sum_i \varepsilon_i^{n_i}. \quad (4.89)$$

Das MP2 Verfahren des Elektronenstrukturproblems (Kapitel 3.3) berücksichtigt, wegen der Slater-Condon Regeln und der Brillouin-Bedingung ausschließlich Wechselwirkungen von Zweifachanregungen mit der Referenzwellenfunktion. Im Gegensatz hierzu werden im VMP2 Verfahren, durch die Potentialentwicklung des Operators, welche zumeist bis zu den 3D Termen geführt wird, durch das Auftreten von Operatoren höherer Ordnung auch Mehrfachanregungen berücksichtigt.

Allerdings versagt die VMP2 Methode bei entarteten und energetisch nah beieinander liegenden Zuständen, wie sie beispielsweise bei Fermi- und Darling-Dennison-Resonanzen⁸ und hohen Zustandsdichten auftreten. Auch bei höher angeregten Zuständen versagt die Methode. Anhand von Gleichung (4.87) ist zu erkennen, dass für Energieniveaus, die nah beieinander liegen, der Term der Energiekorrektur gegen Unendlich strebt. Eine gute Näherung liegt infolgedessen bei einer kleinen Störung vor, wenn die Differenz von $E_{\mathbf{n}} - E_{\mathbf{m}}$

⁸Eine Darling-Dennison-Resonanz [82] tritt bei Molekülen auf, deren Fundamentalübergänge der Normalschwingungen zwar unterschiedlicher Symmetrie sind und deshalb nicht koppeln können, aber deren Obertonschwingungen beider Schwingungsmoden die gleiche Symmetrie haben und es deshalb zu Kopplungen kommen kann (z.B. H_2O , $2\nu_1$ mit a_1 Symmetrie und $2\nu_3$ wegen $b_2 \times b_2 = a_1$).

groß wird. Folglich kann für kleine Störungen bei diesem nicht iterativen Verfahren von einer Konvergenz ausgegangen werden.

Das Konvergenzverhalten bezüglich der Ordnung n der VMP n -Rechnung wurde von Christiansen [8] anhand einer Serie von VMP1- (VSCF) bis VMP200-Rechnungen für Moleküle wie beispielsweise Formaldehyd untersucht. Mit steigender Ordnung geht der Fehler der Fundamentalbanden im Vergleich von VCI-Rechnungen zu VMP n gegen Null (VMP80). Die VMP3-Fehler bewegen sich in einem größeren Bereich als die der 2. Ordnung, aber das VMP4-Verfahren ist wiederum genauer als das VMP2. Eine Ausnahme bildet jedoch die Fundamentalbande [0,0,0,0,1,0] von Formaldehyd, die schlecht beschrieben wird. Der Fehler wird nahezu mit jeder Ordnung größer. Dies kann an der Anwesenheit eines nahe liegenden Zustandes liegen, mit dem es zu einer vermiedenen Kreuzung (*avoided crossing*) der Energieniveaus kommen kann. Eine weitere Ursache für die unzureichende Beschreibung ist der verhältnismäßig kleine Koeffizient der führenden Konfiguration von 0.78 im Vergleich zu den anderen Fundamentalbanden, die Werte von 0.96 bis 0.99 annehmen. Ein kleiner führender Koeffizient ist ein Indiz dafür, dass weitere Koeffizienten einen hohen Einfluss auf die Beschreibung der Energieniveaus haben. Bei der oben beschriebenen Fundamentalbande des Formaldehyds handelt es sich um eine CH-Streckschwingung, die auch bei anderen Molekülen häufig zu Konvergenzproblemen führt. So liegt die CH-Streckschwingung des HCN Moleküls 10.4 Wellenzahlen unterhalb des Wertes einer FVCI-Rechnung⁹. Wegen dieser Problematik ist der Anwendungsbereich für VMP2-Rechnungen eingeschränkt. Abhilfe kann eine Methode schaffen, die Wechselwirkungen der Konfigurationen untereinander mitberücksichtigt, wie das *Vibrational Configuration Interaction* (VCI) Verfahren, das im folgenden Kapitel beschrieben wird.

Die Genauigkeit einer VMP2-Rechnung ist im Vergleich zu einer VCI-Rechnung wesentlich geringer und der Anwendungsbereich ist wegen des Versagens der VMP2-Methode bei bestimmten Schwingungen, wie bei der oben beschriebenen CH-Streckschwingung von Formaldehyd bzw. HCN, eingeschränkt. Trotzdem bietet die Methode wegen der hohen Geschwindigkeit Einsatzmöglichkeiten. So beträgt beispielsweise die maximale Abweichung der völlig unproblematischen Li₂O₂ Rechnung im Vergleich zu einer VCI-Rechnung 2.9 Wellenzahlen bei einer mittleren Abweichung von 0.4 Wellenzahlen. Eine

⁹Es sind Abweichungen nach oben und unten möglich, da es sich um ein nichtvariationelles Verfahren handelt.

VMP2-Rechnung desselben Beispiels ist mit 0.2 Sekunden im Vergleich zu 16.4 Sekunden einer VCI(SDTQ) wesentlich schneller¹⁰. Wegen der hohen Geschwindigkeit einer VMP2-Rechnung eignet sich diese für ein Selektionsverfahren, um den Konfigurationsraum bei einer VMSCF- und einer VCI-Rechnung auf die Konfigurationen, die einen nennenswerten Beitrag zur Energie liefern, zu beschränken. Der Nachteil, dass die Methode bei entarteten Zuständen versagt, bleibt bei einem Selektionsverfahren ohne Relevanz für die weitere Anwendung, solange die Konfigurationen mit nah zur Referenz liegenden Energien nicht deselektiert werden. Im ungünstigsten Fall werden diese Konfigurationen beim Aufbau der VCI-Matrix einbezogen, auch wenn sie keinen nennenswerten Beitrag leisten.

4.6 Konfigurationswechselwirkung der Schwingung

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der Korrelation der Schwingung ist mit dem Verfahren der Konfigurationswechselwirkung der Schwingung (*Vibrational Configuration Interaction*, VCI) [5–7], dem Analogon zum *Configuration Interaction* Verfahren des Elektronenstrukturproblems (Kapitel 3.2), gegeben. Die Gesamtwellenfunktion Ψ^{VCI} wird als Linearkombination von Produkten der Einmodenwellenfunktionen $\phi_i^{n_i^I}$, aus einer vorausgegangenen VSCF-Rechnung, aufgebaut.

$$\Psi^{VCI} = \sum_{I=0}^{N_{\text{Konfiguration}}} c_I \phi^I \quad \text{mit} \quad \phi^I = \prod_i \phi_i^{n_i^I} \quad (4.90)$$

Der Konfigurationsraum wird im Rahmen der Implementation des Programmsystems `MO1-pro` [28] mit den Schlüsselwörtern `LEVEX`, `CIMAX` und `CITYPE` wie im Folgenden beschrieben, begrenzt. Die maximale Höhe der Anregung n_i^I der einzelnen Modals $\phi_i^{n_i^I}$ wird in Abbildung 4.1 durch die Besetzung der waagerechten Linie festgelegt. Diese wird mit dem Schlüsselwort `LEVEX`¹¹ angegeben. Des Weiteren wird der VCI-Raum durch die Höhe der gleichzeitigen Anregung einzelner Moden wie *Single*, *Double*, *Triple*, *Quadruple*, ... (S,D,T,Q, ...) mit dem Schlüsselwort `CITYPE` festgelegt. Die maximale Gesamtanregung (`CIMAX`) ist der Wert, den die Summe der Höhe der Anregungen (`LEVEX`) bezogen auf

¹⁰2.0 GHz AMD Opteron 246 Prozessor

¹¹Die maximale Zahl der Anregung muß im Bereich der Potentialenergiehyperflächen liegen, d.h. ist die Beschreibung der PES sehr flach, so liegt eine Anregung von (`LEVEX` > 6) gegebenenfalls außerhalb der PES.

die Höhe der gleichzeitigen Anregung (CITYPE) innerhalb einer Konfiguration I maximal annehmen darf.

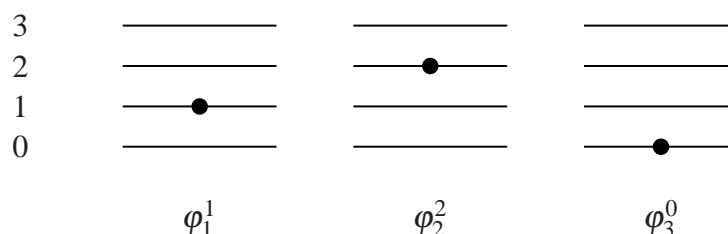


Abbildung 4.1: Beschreibung einer Konfiguration I eines 3-atomigen, nichtlinearen Moleküls. Mit dem Besetzungszahlenvektor, ONV von $\mathbf{n}^I = (1, 2, 0)$.

Abbildung 4.1 zeigt eine Konfiguration I einer Zweifachanregung mit einem Besetzungszahlenvektor, ONV von $\mathbf{n}^I = (1, 2, 0)$ und der Wellenfunktion $\phi^I = \varphi_1^1 \varphi_2^2 \varphi_3^0$. Die Berücksichtigung aller möglichen Konfigurationen (*Full VCI*) führt zur exakten Lösung. Dies ist nur bei kleinen Systemen, wie beispielsweise dem Wassermolekül mit drei Schwingungsmoden, möglich. Die Differenz einer *Full VCI*- zu einer VSCF-Rechnung ist die Korrelationsenergie. Wird nur eine begrenzte Anzahl an Anregungen zugelassen, handelt es sich um eine *VCI(n)* mit $n = S, SD, SDT, SDTQ, \dots$ Rechnung. Mittels dem oben genannten Ansatz (4.90) kann ein verallgemeinertes Eigenwertproblem formuliert werden.

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (4.91)$$

Das VCI-Matrixelement und die Überlappungsmatrix entsprechen den Gleichungen:

$$\hat{H}_{IJ} = \langle \phi^I | \hat{H} | \phi^J \rangle \quad \text{und} \quad S_{IJ} = \langle \phi^I | \phi^J \rangle. \quad (4.92)$$

Wegen der Orthonormalität der Basis vereinfacht sich die Gleichung (4.91) zu

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{1})\mathbf{c} = \mathbf{0}. \quad (4.93)$$

Eine Diagonalisierung liefert den Vektor \mathbf{c} , der die VCI-Koeffizienten enthält.

Eine VCI-Rechnung wird mit nur einer Referenzwellenfunktion, der des Grundzustandes, oder mit Referenzwellenfunktionen für jeden Zustand explizit (*state specific*) durchgeführt. Die Vorteile der zustandspezifischen VCI-Rechnung liegen in den besseren Startwerten und

der damit verbundenen schnelleren Konvergenz. Allerdings liefert die Gleichung (4.93), unter Verwendung unterschiedlicher Referenzwellenfunktionen für jeden Zustand, nicht zueinander orthogonale Wellenfunktionen Ψ^{VCI} , weswegen bei weiteren Berechnungen, wie Infrarotintensitäten, die Übergänge zwischen Zuständen beinhalten, die Überlappungsmatrix S_{IJ} einbezogen werden muß [83]. Die Vorteile der grundzustandbasierten VCI-Rechnung liegen in der Orthogonalität der resultierenden VCI-Wellenfunktionen und dem geringeren Speicher- und Rechenaufwand für die Referenzwellenfunktionen [84]. Die in das Programmpaket `MOLPRO` [28] implementierte VCI-Version ist zustandspezifisch. Kleine VCI-Matrizen (bis 10^4 Konfigurationen) werden mit der *Householder Reduction* in eine Hessenberg-Matrix transformiert und nach dem QR-Algorithmus diagonalisiert. Wegen des schnellen Anstiegs der Zahl der Entwicklungskoeffizienten c mit der Molekülgröße, wie beispielsweise bei dem 15-atomigen Molekül Phthalsäureanhydrid auf insgesamt $1.9 \cdot 10^7$ Konfigurationen, werden die VCI-Matrizen sehr schnell sehr groß und können nicht mehr vollständig aufgebaut und diagonalisiert werden. Deshalb wird bei größeren Molekülen ein iteratives Verfahren, die Jacobi-Davidson Diagonalisierung [85] zur Lösung herangezogen, bei dem i. d. R. nur ein Eigenwert bestimmt wird.

4.6.1 Iterativer Selektionsalgorithmus

Im Gegensatz zur elektronischen CI-Methode (Kapitel 3.2), bei der die Zweifachanregungen den größten Beitrag zur Korrelationsenergie liefern und deshalb eine CI(SD) Rechnung mit Davidsonkorrektur gute Ergebnisse liefert, muß bei einer VCI-Rechnung, um eine ausreichende Genauigkeit zu erzielen, die VCI-Entwicklung bis zur Vierfachanregung, VCI(SDTQ), geführt werden. Dies liegt darin begründet, dass beim Aufbau der VCI-Matrix die Elemente deren Anregungen sich um mehr als zwei unterscheiden bei Schwingungsstrukturechnungen im Gegensatz zum CI-Verfahren erhalten bleiben. Die Berücksichtigung höherer Anregungsstufen, die wichtige Energiebeiträge liefern, vermindert einerseits das Größenkonsistenzproblem, führt aber andererseits zu einer extrem großen VCI-Matrix [10, 16]. So steigt die Größe des VCI-Raumes einer Fundamentalbande des Furans mit A_1 Symmetrie (`LEVEX=5`, `CIMAX=12`) in Abhängigkeit der Anzahl gleichzeitiger Anregungen S / D / T / Q mit 66 / 2295 / 52830 / 629400 auf insgesamt 684 592 Konfigurationen an.

Eine Reduktion des VCI-Raumes kann mit einer Selektion der Konfigurationen, die einen

wichtigen Beitrag zur Berechnung der Energieniveaus beitragen, erzielt werden [10]. Im Falle des Furans (A_1) führt dies zu einer Reduktion von ursprünglich 684 592 auf durchschnittlich 3 713 Konfigurationen. Die Größe des Selektionsfaktors hängt vom Einfluss anderer Konfigurationen ab.

Die von Neff und Rauhut [86, 87] modifizierte Form des von Scribano und Benoit [11] entwickelten Algorithmus zur Selektion des VCI Raumes ist innerhalb des Programmpaketes Molpro in das VCI-Programm implementiert. Innerhalb dieser Arbeit wurde der Selektionsalgorithmus in das cs-VMCSCF Programm implementiert. Die iterative Selektion basiert auf der Berücksichtigung indirekter Kopplungen der Konfigurationen. Zur Bestimmung wichtiger Konfigurationen wird zu Beginn der Selektion eine VMP2 Rechnung, basierend auf Paarkorrelationsenergien ε_{IJ} bezüglich einer Referenzkonfiguration ϕ_I , durchgeführt.

$$\varepsilon_{IJ} = \frac{\langle \phi^I | \Delta H | \phi^J \rangle^2}{\varepsilon_I - \varepsilon_J} \quad (4.94)$$

mit

$$\Delta H = V - \sum_i (V_i + \bar{V}_i^n) \quad (4.95)$$

Der Aufbau der VCI Matrix in der Basis der selektierten Konfigurationen und die anschließende Diagonalisierung liefert eine näherungsweise Lösung des Eigenvektors \mathbf{c} und der Energie des Schwingungszustandes. Die resultierende Wellenfunktion des A -ten Zustandes der Iteration (a) ist:

$$\Psi_A^{(a)} = \sum_{K \in \{a\}} c_{AK}^{(a)} \phi^K \quad (4.96)$$

Mit dieser Wellenfunktion wird das Selektionskriterium neu formuliert. Hier besteht die Referenzwellenfunktion aus der Summe aller zuvor selektierten Wellenfunktionen, während J eine nicht selektierte Konfiguration spezifiziert.

$$\varepsilon_{AJ}^{(a)} = \frac{|\sum_{K \in \{a\}} c_{AK}^{\{a\}} \langle \phi^K | \Delta H | \phi^J \rangle|^2}{\varepsilon_A^{\{a\}} - \varepsilon_J} \quad (4.97)$$

Nach der erneuten Selektion wichtiger Konfigurationen wird die Referenzwellenfunktion $\Psi_A^{\{a\}}$ nach Gleichung (4.96) neu aufgebaut und mit Gleichung (4.97) weitere Konfigurationen selektiert. Dies wird bis zur Konvergenz des Eigenwertes weitergeführt. Für sehr große

Konfigurationsräume, die mehr als 10^6 Konfigurationen umfassen, werden zusätzlich zur Selektion wichtiger Konfigurationen, nicht wichtige Konfigurationen ausgeschlossen. Ein sehr geringer Beitrag der Paarkorrelationsenergie einer Konfiguration zur führenden Konfiguration ist ein Kriterium, das eine Vernachlässigung dieser rechtfertigt. Allerdings kann eine Konfiguration, die bei der ersten oder zweiten Iteration geringe Paarkorrelationsenergien aufweist bei der folgenden Iteration hohe Beiträge zur indirekten Kopplung liefern. Deshalb ist dieses Kriterium nicht ausreichend und wird erst nach der dritten oder vierten Iteration, wenn die Wichtigkeit einer nicht selektierten Konfiguration gering ist, angewandt.

5 VMCSCF-Theorien

In den vorherigen Kapiteln wurden Schwingungsstrukturmethoden beschrieben, die entweder in einem *Single Reference* Verfahren ein Hartree-Produkt variieren oder die mehrere Konfigurationen in eine Rechnung einbeziehen. In diesem Kapitel soll ein Verfahren aufgezeigt werden, das sowohl die Wellenfunktion als auch den Konfigurationsraum optimiert. Schwingungszustände mit kleinen führenden Koeffizienten können mit einer einzelnen Konfiguration nicht mehr ausreichend gut beschrieben werden. Das kann bei Schwingungen, wie beispielsweise einer CH-, OH- oder einer LiH-Streckschwingung der Fall sein. Des Weiteren treten kleine führende Koeffizienten bei energetisch nah beieinander liegenden Zuständen, wie der Fermi-Resonanz auf. Ein im weiteren Verlauf der Arbeit untersuchtes Beispiel hierzu stellt die geringe Differenz von ± 50 Wellenzahlen des ersten Obertons der Biegeschwingung des Kohlendioxidmoleküls mit der Fundamentalbande der symmetrischen Streckschwingung dar. Mit einer VCI-Rechnung ist die Forderung der Einbeziehung weiterer Konfigurationen erfüllt. Allerdings mit der Konsequenz, dass der VCI-Raum, wie bereits in Kapitel 4.6 ausgeführt, sehr groß gewählt werden muss. Die dem Analogon des elektronischen MCSCF (Kapitel 3.6), dem *Vibrational Multiconfiguration Self-Consistent Field* (VMCSCF) Verfahren zugrunde liegende Idee besteht darin, durch die gleichzeitige Optimierung der Wellenfunktion und der VCI-Koeffizienten eine bessere Beschreibung der einzelnen Zustände mit einem kleineren VCI-Raum zu erhalten. Ein Vorteil, der durch einen Multikonfigurationsansatz erreicht werden soll, ist die höhere Stabilität der Methode bei der Beschreibung von quasientarteten Zuständen. Innerhalb dieser Arbeit wurden selbstkonsistente Multikonfigurationsmethoden (VMCSCF) hergeleitet und in das Programmpaket Molpro [28] implementiert [88]. Die Gemeinsamkeit der Methoden liegt in der Verwendung von Dichtematrizen zur effizienten Formulierung der Energie. Die VMCSCF-Programme unterscheiden sich im Wesentlichen in der Wahl der Größe des Konfigurationsraumes. Während bei dem *configuration selective-Vibrational Multiconfiguration Self-*

Consistent Field (cs-VMCSCF) Verfahren die Konfigurationen des aktiven Raumes selektiert werden, ist beim *Vibrational Complete Active Space Self-Consistent Field* (VCASSCF) Verfahren der aktive Raum vollständig. Beide Methoden beruhen auf der Grundlage der von Hinze [27] entwickelten MCSCF-Methode, die mittels Jacobi-Rotationen die Wellenfunktionen aufgrund des Hermitesitäts-Kriteriums optimiert und auf der zu Webb und Hammes-Schiffer [25, 26] analogen Formulierung der Dichtematrizen und Kopplungskonstanten. Diese wurden von Hammes-Schiffer *et al.* innerhalb des *Fourier Grid Hamiltonian Multiconfiguration Self-Consistent Field* Verfahrens zur Berechnung von Wellenfunktionen des Wasserstoffkerns zur Anwendung in molekulardynamischen Simulationen von Protonentransferprozessen entwickelt. Der im Folgenden vorgestellte Algorithmus ist dahingehend flexibler, insofern er sich nicht auf die *Fourier Grid Hamiltonian* (FGH) Methode, beschränkt, sondern sowohl auf eine Gitter- als auch auf eine Polynomentwicklung des Potentials anwendbar ist.

Ausgangspunkt für die VMCSCF-Methoden ist wiederum ein Produktansatz, bestehend aus eindimensionalen Wellenfunktionen (Modals) $\varphi_i^{n_i}$, die nach Normalkoordinaten entwickelt werden.

$$\phi^I = \prod_i^{N_{\text{Modals}}} \varphi_i^{n_i^I} \quad (5.1)$$

Die Gesamtwellenfunktion Ψ ist über eine Linearkombination einzelner Konfigurationen ϕ^I gegeben zu:

$$\Psi = \sum_I^{N_{\text{Konfiguration}}} c_I \phi^I. \quad (5.2)$$

Die Gesamtwellenfunktion ist bezüglich der Konfigurationen normiert. Die Einmodenwellenfunktionen sind orthonormiert:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad \text{und} \quad \langle \varphi_i^{n_i^I} | \varphi_i^{n_i^J} \rangle = \delta_{n_i^I n_i^J}. \quad (5.3)$$

Entsprechend der in Kapitel 4.4 formulierten Entwicklung des Watson-Operators \hat{H} besteht der eindimensionale Operator aus dem kinetischen Energieoperator und dem eindimensionalen Potential. Alle weiteren Operatoren höherer Ordnung bestehen aus dem Potential entsprechend ihrer Ordnung. Der Watson-Korrekturterm und die VAM Terme des Watson-Operators werden bei einer VMCSCF-Rechnung erst nach dem letzten Iterationsschritt, beim nochmaligen Aufbau der VCI-Matrix berücksichtigt und deshalb an dieser

Stelle nicht aufgeföhrt. Die Potentialentwicklung der VAM Terme wird nach dem 0D Term abgebrochen (Vgl. Unterkapitel 4.3.4). Zur Herleitung der VMCSF-Gleichungen ist es sinnvoll, zuerst die VMCSF-Energie möglichst effizient zu formulieren. In den folgenden Schritten wird der Energieerwartungswert (5.4) mit Hilfe von Dichtematrizen ${}^1\Gamma_i^{rs}$ und Kopplungskonstanten ${}^1\Gamma_{i,rs}^{IJ}$ formuliert.

$$\begin{aligned}
E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{IJ} c_I c_J \langle \phi^I | \hat{H} | \phi^J \rangle \\
&= \sum_{IJ} c_I c_J \left[\sum_i \langle \phi^I | \hat{h}_i | \phi^J \rangle + \sum_{i<j} \langle \phi^I | V_{ij} | \phi^J \rangle \right. \\
&\quad \left. + \sum_{i<j<k} \langle \phi^I | V_{ijk} | \phi^J \rangle + \sum_{i<j<k<l} \langle \phi^I | V_{ijkl} | \phi^J \rangle + \dots \right] \quad (5.4)
\end{aligned}$$

Der eindimensionale Operator \hat{h}_i wirkt nur auf die Mode i . Infolgedessen kann das Integral gemäß

$$\langle \phi^I | \hat{h}_i | \phi^J \rangle = \langle \varphi_i^{n_i^I} | \hat{h}_i | \varphi_i^{n_i^J} \rangle \prod_{j \neq i} \delta_{n_j^I n_j^J} \quad (5.5)$$

separiert werden. Nach der gleichen Vorgehensweise lassen sich die zwei-, drei-, ..., n-dimensionalen Integrale separieren. Wegen der Orthonormalitätsbedingung der Modals gilt:

$$\begin{aligned}
\sum_{IJ} c_I c_J \langle \phi^I | \phi^J \rangle &= \sum_{IJ} c_I c_J \prod_i \langle \varphi_i^{n_i^I} | \varphi_i^{n_i^J} \rangle \\
&= \sum_{IJ} c_I c_J \prod_i \delta_{n_i^I n_i^J} \quad (5.6)
\end{aligned}$$

Mit dieser Formulierung werden nun die Kopplungskonstanten, die eine Wechselwirkung zwischen Konfigurationen und eindimensionalen Wellenfunktionen beschreiben, ausgedrückt. Die Kopplungskonstanten für die 1D, 2D, 3D, ... Terme werden explizit definiert.

$$1D: \quad {}^1\Gamma_{i,rs}^{IJ} := \delta_{rn_i^I} \delta_{sn_i^J} \prod_{j \neq i} \delta_{n_j^I n_j^J} \quad (5.7)$$

$$2D: \quad {}^2\Gamma_{ij,rsuv}^{IJ} := \delta_{rn_i^I} \delta_{sn_i^J} \delta_{un_j^I} \delta_{vn_j^J} \prod_{k \neq i,j} \delta_{n_k^I n_k^J} \quad (5.8)$$

$$3D: \quad {}^3\Gamma_{ijk,rsuvxy}^{IJ} := \delta_{rn_i^I} \delta_{sn_i^J} \delta_{un_j^I} \delta_{vn_j^J} \delta_{xn_k^I} \delta_{yn_k^J} \prod_{l \neq i,j,k} \delta_{n_l^I n_l^J} \quad (5.9)$$

⋮

Hier beschreibt r (u bzw. x) die Höhe der Anregung für das Modal der Mode i (j bzw. k) und der Konfiguration I und s (v bzw. y) die Anregung des Modals der Mode i (j bzw. k), aber der Konfiguration J .

Unter Zuhilfenahme der Gleichungen (5.6-5.9) kann der eindimensionale Anteil des Energieausdruckes (5.4) mit Hilfe der Kopplungskonstanten ${}^1\Gamma_{i,rs}^{IJ}$ umgeformt werden.

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \varphi_i^{n_i^I} | \hat{h}_i | \varphi_i^{n_i^J} \rangle \prod_{j \neq i} \delta_{n_j^I, n_j^J} &= \sum_i \sum_{rs} \delta_{rn_i^I} \delta_{sn_i^J} \langle \varphi_i^r | \hat{h}_i | \varphi_i^s \rangle \prod_{j \neq i} \delta_{n_j^I, n_j^J} \\ &= \sum_i \sum_{rs} {}^1\Gamma_{i,rs}^{IJ} \langle \varphi_i^r | \hat{h}_i | \varphi_i^s \rangle \end{aligned} \quad (5.10)$$

Dasselbe gilt für den zweidimensionalen Term

$$\begin{aligned} \sum_{i < j} \langle \varphi_i^{n_i^I} \varphi_j^{n_j^I} | V_{ij} | \varphi_i^{n_i^J} \varphi_j^{n_j^J} \rangle \prod_{k \neq i, j} \delta_{n_k^I, n_k^J} &= \sum_{i < j} \sum_{rsuv} \delta_{rn_i^I} \delta_{sn_i^J} \delta_{un_j^I} \delta_{vn_j^J} \langle \varphi_i^r \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle \prod_{k \neq i, j} \delta_{n_k^I, n_k^J} \\ &= \sum_{i < j} \sum_{rsuv} {}^2\Gamma_{ij,rsuv}^{IJ} \langle \varphi_i^r \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle \end{aligned} \quad (5.11)$$

und die Terme höherer Ordnung, die hier nicht explizit aufgeführt werden sollen. Der Vorteil, der durch Verwendung der Gleichungen (5.10) und (5.11) entsteht liegt darin, dass eine Beschreibung der Integrale über Dichtematrizen bestehend aus Kronecker-Deltas, zu einer wesentlich einfacheren Formulierung führt. Der Ausdruck der Energie (5.4) in Abhängigkeit der Kopplungskonstanten lautet somit:

$$\begin{aligned} E = \sum_{IJ} c_{ICJ} \left[\sum_i \sum_{rs} {}^1\Gamma_{i,rs}^{IJ} \langle \varphi_i^r | \hat{h}_i | \varphi_i^s \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{rsuv} {}^2\Gamma_{ij,rsuv}^{IJ} \langle \varphi_i^r \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \sum_{rsuvxy} {}^3\Gamma_{ijk,rsuvxy}^{IJ} \langle \varphi_i^r \varphi_j^u \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_i^s \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle + \dots \right] \end{aligned} \quad (5.12)$$

Die Kontraktionen der Kopplungskonstanten ${}^1\Gamma_{i,rs}^I$, ${}^2\Gamma_{ij,rsuv}^{IJ}$, ... mit den VCI-Koeffizienten liefern Matrizen, die Dichtematrizen ${}^1\Gamma_i^{rs}$ entsprechen. Diese nehmen im Gegensatz zu den Kopplungsmatrizen nicht nur die Werte Null und Eins an, sondern enthalten zusätzlich Summen aus Koeffizientenprodukten.

$${}^1\Gamma_i^{rs} = \sum_{IJ} c_{ICJ} {}^1\Gamma_{i,rs}^{IJ} \quad (5.13)$$

$${}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} = \sum_{IJ} c_{ICJ} {}^2\Gamma_{ij,rsuv}^{IJ} \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned}
{}^3\Gamma_{ijk}^{rsuvxy} &= \sum_{IJ} c_{ICJ} {}^3\Gamma_{ijk,rsuvxy}^{IJ} \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{5.15}$$

Die effiziente Formulierung des Energieerwartungswertes mit den Dichtematrizen bildet den Ausgangspunkt für die Herleitung der VMCS CF-Gleichungen.

$$\begin{aligned}
E &= \sum_i \sum_{rs} {}^1\Gamma_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{h}_i | \varphi_i^s \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{rsuv} {}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} \langle \varphi_i^r \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle \\
&+ \frac{1}{6} \sum_{ijk} \sum_{rsuvxy} {}^3\Gamma_{ijk}^{rsuvxy} \langle \varphi_i^r \varphi_j^u \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_i^s \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle + \dots
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Zur Minimierung des Energieerwartungswertes wird ein Lagrange-Funktional aufgestellt.

$$\mathcal{L} = E - \sum_i \sum_{rs} \varepsilon_i^{rs} (\langle \varphi_i^r | \varphi_i^s \rangle - \delta_i^{rs}) \tag{5.17}$$

Der Energieerwartungswert soll stationär bezüglich der Variation der Modals mit der Nebenbedingung der Orthonormalität sein.¹ Dies führt zu folgender Bedingung:

$$\begin{aligned}
\delta \mathcal{L} &= \sum_i \sum_{rs} {}^1\Gamma_i^{rs} [\langle \delta \varphi_i^r | \hat{h}_i | \varphi_i^s \rangle + c.c.] \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{rsuv} {}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} [\langle \delta \varphi_i^r \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle + \langle \varphi_i^r \delta \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle + c.c.] \\
&+ \frac{1}{6} \sum_{ijk} \sum_{rsuvxy} {}^3\Gamma_{ijk}^{rsuvxy} [\langle \delta \varphi_i^r \varphi_j^u \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_i^s \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle + \langle \varphi_i^r \delta \varphi_j^u \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_i^s \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle \\
&+ \langle \varphi_i^r \varphi_j^u \delta \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_i^s \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle + c.c.] \\
&- \sum_i \sum_{rs} \varepsilon_i^{rs} (\langle \delta \varphi_i^r | \varphi_i^s \rangle + \langle \varphi_i^r | \delta \varphi_i^s \rangle) = 0
\end{aligned} \tag{5.18}$$

Aufgrund der Symmetrie der Integrale bezüglich der Permutation der Modals, wie bei McWeeny [89] bezüglich des Elektronenstrukturproblems im Detail aufgeführt, mit

$$\langle ru | V_{ij} | sv \rangle = \langle ur | V_{ji} | vs \rangle \tag{5.19}$$

können eine Reihe an Integralen zusammengefasst werden. Eine detaillierte Beschreibung der Umformung der Dichtematrizen erfolgt im Anhang A. Hinze [27] konnte zeigen, dass nur die Funktionen in den Bras variiert werden müssen, sofern man von ausschließlich

¹Die Implementierung der VMCS CF-Programme geht bis einschließlich zu den 4D Termen. Im Folgenden wird die Beschreibung der Gleichungen nur bis zu den 3D Termen geführt, da die 4D Terme demselben Prinzip wie die 1D, 2D und 3D Terme folgen.

reellen Wellenfunktionen ausgeht. Dies führt zu der Bedingung, dass die Lagrange-Multiplikatoren eine hermitesche Matrix bilden müssen. Damit ergeben sich folgende Vereinfachungen:

$$\begin{aligned}
& \sum_i \sum_{rs} {}^1\Gamma_i^{rs} \langle \delta\varphi_i^r | \hat{h}_i | \varphi_i^s \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{rsuv} \left[{}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} + {}^2\Gamma_{ji}^{uvrs} \right] \langle \delta\varphi_i^r \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle \\
& + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \sum_{rsuvxy} \left[{}^3\Gamma_{ijk}^{rsuvxy} + {}^3\Gamma_{jik}^{uvrsxy} + {}^3\Gamma_{kji}^{xyuvrs} \right] \langle \delta\varphi_i^r \varphi_j^u \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_i^s \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle \\
& - \sum_i \sum_{rs} \varepsilon_i^{rs} \langle \delta\varphi_i^r | \varphi_i^s \rangle = 0
\end{aligned} \tag{5.20}$$

Eine weitere Vereinfachung der Gleichung (5.20) resultiert aus den nach den Gleichungen (5.21) und (5.22) identischen zweidimensionalen Dichtematrizen ${}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} = {}^2\Gamma_{ji}^{uvrs}$, sowie den identischen dreidimensionalen Dichtematrizen ${}^3\Gamma_{ijk}^{rsuvxy} = {}^3\Gamma_{jik}^{uvrsxy} = {}^3\Gamma_{kji}^{xyuvrs}$.

$${}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} = \sum_{IJ} c_{ICJ} {}^2\Gamma_{ij,rsuv}^{IJ} = \sum_{IJ} c_{ICJ} \left[\delta_{rn_i} \delta_{sn_i} \delta_{un_j} \delta_{vn_j} \prod_{k \neq i,j} \delta_{n_k n_k} \right] \tag{5.21}$$

$${}^2\Gamma_{ji}^{uvrs} = \sum_{IJ} c_{ICJ} {}^2\Gamma_{ij,uvrs}^{IJ} = \sum_{IJ} c_{ICJ} \left[\delta_{un_j} \delta_{vn_j} \delta_{rn_i} \delta_{sn_i} \prod_{k \neq i,j} \delta_{n_k n_k} \right] \tag{5.22}$$

Somit kann Gleichung (5.20) effizienter formuliert werden:

$$\begin{aligned}
& \sum_i \sum_{rs} \left\langle \delta\varphi_i^r \left| {}^1\Gamma_i^{rs} \hat{h}_i + \sum_j \sum_{uv} {}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} \langle \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_j^v \rangle + \frac{1}{2} \sum_{jk} \sum_{uvxy} {}^3\Gamma_{ijk}^{rsuvxy} \langle \varphi_j^u \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle \right| \varphi_i^s \right\rangle \\
& = \sum_i \sum_{rs} \langle \delta\varphi_i^r | \varepsilon_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle
\end{aligned} \tag{5.23}$$

Mit der Formulierung eines 1-Moden Operators \hat{f}_i^{rs}

$$\begin{aligned}
\hat{f}_i^{rs} &= {}^1\Gamma_i^{rs} \hat{h}_i + \sum_j \sum_{uv} {}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} \langle \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_j^v \rangle \\
& + \frac{1}{2} \sum_{jk} \sum_{uvxy} {}^3\Gamma_{ijk}^{rsuvxy} \langle \varphi_j^u \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle + \dots
\end{aligned} \tag{5.24}$$

und der Tatsache, dass die Variationsbedingung für alle $\delta\varphi$ erfüllt sein muss, hat Gleichung (5.25) die Gestalt einer fockähnlichen Gleichung.

$$\sum_s \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle = \sum_s \varepsilon_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle \tag{5.25}$$

5.1 Optimierung der Wellenfunktionen

Die Lösung der Gleichung (5.25) basiert auf der Forderung der Hermitezitäts-Bedingung der Lagrangeschen-Multiplikatoren.

$$\varepsilon_i^{rs} \stackrel{!}{=} \varepsilon_i^{sr*} \quad (5.26)$$

In Analogie zu Hinze betrachten wir hier nur reelle Wellenfunktionen:

$$\varepsilon_i^{rs} \stackrel{!}{=} \varepsilon_i^{sr} \quad (5.27)$$

Die Operatorgleichungen (5.25) sind für einen willkürlichen Satz an Startwellenfunktionen nicht erfüllt, da die Hermitezitäts-Bedingung nur für einen vollständigen Satz an Modals (*Full VCI*) erfüllt ist. Eine Reduzierung des Satzes an Einmodenwellenfunktionen zu einer endlichen Basis (*Finite Basis*) ist notwendig [89]. Hierfür werden die Einmodenwellenfunktionen φ_i , die Startnäherungen aus VSCF-Rechnungen sind, mittels einer unitären Transformation (5.28) in verbesserte Modals φ'_i überführt, welche die Bedingung (5.25) erfüllen.

$$|\varphi_i'^s\rangle = \sum_t U_{st} |\varphi_i^t\rangle \quad (5.28)$$

Für den neuen Satz an Einmodenwellenfunktionsgleichungen gilt:

$$\sum_s \hat{f}_i'^{rs} |\varphi_i'^s\rangle = \sum_s \varepsilon_i'^{rs} |\varphi_i'^s\rangle \quad (5.29)$$

Die Gleichung (5.29) muss für die gesamte Basis gelten. Eine Multiplikation mit einer beliebigen Basis liefert:

$$\varepsilon_i'^{rs} = \sum_t \langle \varphi_i'^s | \hat{f}_i'^{rt} | \varphi_i^t \rangle \quad (5.30)$$

Aus der Hermitezitätsbedingung des neuen Modalsatzes ($\varepsilon_i'^{rs} - \varepsilon_i'^{sr} = 0$) und dem verallgemeinerten Brillouin-Theorem, angewandt auf MCSCF Wellenfunktionen [52] folgen direkt die drei Fälle:

1. Die zu optimierenden Modals der Anregung r und s sind Teil des aktiven Raumes. Die Rotation des aktiven Raumes liefert nur dann Beiträge zu einem verbesserten Modal, wenn der Raum unvollständig ist.

$$\sum_t \left[\langle \varphi_i'^s | \hat{f}_i'^{rt} | \varphi_i^t \rangle - \langle \varphi_i'^r | \hat{f}_i'^{st} | \varphi_i^t \rangle \right] = 0 \quad (5.31)$$

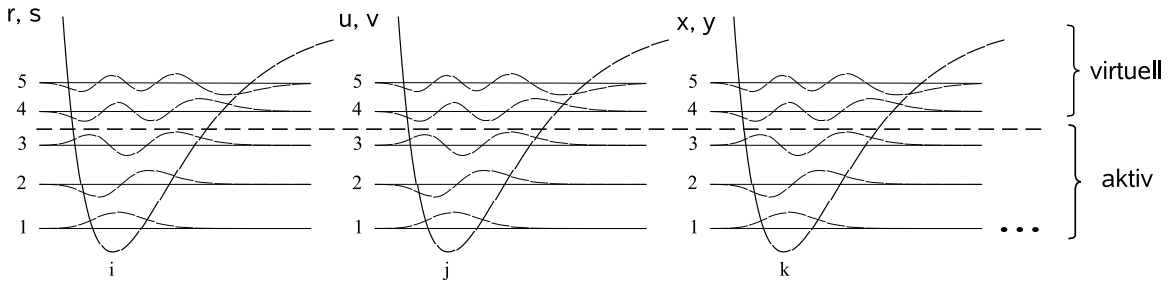


Abbildung 5.1: Darstellung der Konfigurationen I und J mit aktivem und virtuellem Raum.

- Die Einmodenwellenfunktionen stammen aus zwei unterschiedlichen Räumen. Das Modal mit der Anregung s ist ein virtuelles und das mit der Anregung r ein aktives Modal.

$$\sum_t \left[\left\langle \varphi_i^{\prime s} | \hat{f}_i^{rt'} | \varphi_i^{\prime t} \right\rangle \right] = 0 \quad (5.32)$$

- Beide Modals mit den Indizes r und s befinden sich im virtuellen Raum. Eine Rotation des virtuellen Raumes liefert keinen Beitrag zur Optimierung der Wellenfunktionen und die Wellenfunktionen bleiben unverändert. Deshalb wird dieser Fall nicht weiter berücksichtigt.

Mit der Variablen r wird der aktive Raum und mit der Variablen s der gesamte (aktive und virtuelle) Raum definiert. Abbildung 5.1 zeigt den Aufbau einer Konfiguration I mit den Modals $\varphi_i^r \varphi_j^u \varphi_k^x$ der Anregungen r, u, x und der Konfiguration J der Modals $\varphi_i^s \varphi_j^v \varphi_k^y$ mit den Anregungen s, v, y . Die Höhe der Anregung des aktiven Raumes wird mit dem Schlüsselwort NACT und die des gesamten Raumes mit NVIRT festgelegt.

Zur Generierung der Modals φ_i^{\prime} wird eine Serie von 2×2 Rotationen der Einmodenwellenfunktionen entsprechend der Jacobi-Methode herangezogen. Diese wird für die Matrixdiagonalisierung dahingehend eingesetzt, dass die Elemente von $(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{sr})$ gegen Null gehen. Die Rotationsgleichungen, die für $(r \neq s)$ gelten, haben folgende Form:

$$\varphi_i^{\prime s} = \varphi_i^s \cos \vartheta_i^{rs} + \varphi_i^r \sin \vartheta_i^{rs} \quad (5.33)$$

$$\varphi_i^{\prime r} = -\varphi_i^s \sin \vartheta_i^{rs} + \varphi_i^r \cos \vartheta_i^{rs} \quad (5.34)$$

Die Variation des Operators $\hat{f}_i^{rt'}$ wird innerhalb der Mikroiterationen, der Jacobi-Rotation vernachlässigt. Erst nachdem alle ausgewählten Wellenfunktionspaare² mit der Anregung

²Auf das Auswahlkriterium, welche Modalpaare mit den Anregungen r und s rotiert werden, wird im weiteren Verlauf eingegangen.

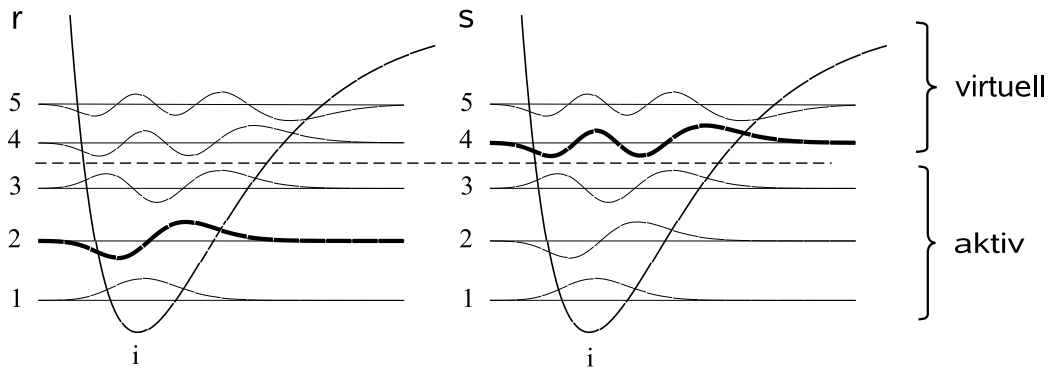


Abbildung 5.2: Beschreibung einer Rotation der Einmodenwellenfunktionen der Mode i des aktiven und des virtuellen Raumes von φ_i^r (ONV = 2) der Konfiguration I mit φ_i^s (ONV = 4) der Konfiguration J .

r und s jeder Mode rotiert wurden, wird der Einmodenoperator $f_i^{r'}$ mit den optimierten Modals neu aufgebaut. Der Rotationswinkel ϑ_i^{rs} wird für die Rotation innerhalb des aktiven und die des aktiven mit dem virtuellen Raum nach derselben Gleichung (5.35) berechnet.

$$\sin \vartheta_i^{rs} = \frac{B_i^{rs}}{2A_i^{rs}} \left(-1 + \sqrt{1 - \frac{4C_i^{rs}A_i^{rs}}{(B_i^{rs})^2}} \right) \quad (5.35)$$

Die Integrale der Parameter A_i^{rs} , B_i^{rs} und C_i^{rs} unterscheiden sich bei einer Rotation der Einmodenwellenfunktionen innerhalb des aktiven Raumes von einer Rotation des aktiven mit dem virtuellen Raum nach den Gleichungen (5.31) und (5.32). Die Herleitung dieser Parameter erfolgt weiter unten.

Der Bereich des aktiven und des virtuellen Raumes ist innerhalb einer maximalen Anregung, bedingt durch die Qualität des Potentials, frei wählbar. Liegt der Grad der Anregung zu hoch, so ist das Potential in diesem Bereich nicht ausreichend gut beschrieben. In Abbildung 5.2 wird der aktive Raum bis zu einer Anregung einer einzelnen Einmodenwellenfunktion auf drei beschränkt und der virtuelle Raum auf eine maximale Anregung von fünf. Nach der Linearkombination entsprechend der Gleichungen (5.33) und (5.34) der beiden Wellenfunktionen φ_i^r und φ_i^s resultieren zwei verbesserte Wellenfunktionen $\varphi_i^{r'}$ und $\varphi_i^{s'}$.

5.2 Rotation der Modals innerhalb des aktiven Raumes

Die Bedingung für eine Rotation innerhalb des aktiven Raumes lautet unter Vernachlässigung der Operatorrotation ($f_i^{rt} = f_i'^{rt}$) und mit der ausschließlichen Verwendung von reellen Wellenfunktionen:

$$\sum_t \left[\langle \varphi_i'^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i'^t \rangle - \langle \varphi_i'^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i'^t \rangle \right] = \varepsilon_i'^{rs} - \varepsilon_i'^{sr} = 0 \quad (5.36)$$

Durch das Einsetzen der Rotationsgleichungen (5.33) und (5.34) in Gleichung (5.36) wird $\varphi_i'^n$ (mit $n = r, s, t$) ersetzt und es resultiert die folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i'^{rs} - \varepsilon_i'^{sr} \cong & \sum_t \left[\cos \vartheta_i'^{rs} (\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle + \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle) \right. \\ & + \sin \vartheta_i'^{rs} (\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle) \\ & + (\cos \vartheta_i'^{rs} - 1) [\cos \vartheta_i'^{rs} (\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle \\ & - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^s \rangle) \\ & + \sin \vartheta_i'^{rs} (\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle \\ & + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^s \rangle) \\ & + \sin \vartheta_i'^{rs} [\cos \vartheta_i'^{rs} (\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^s \rangle \\ & - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^r \rangle - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle) \\ & + \sin \vartheta_i'^{rs} (\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^r \rangle \\ & \left. - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^s \rangle - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle) \right] = 0 \quad (5.37) \end{aligned}$$

Mit der Näherung

$$\cos \vartheta_i'^{rs} = \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta_i'^{rs}} \cong 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i'^{rs} \quad (5.38)$$

ist es möglich alle Terme in Abhängigkeit einer Potenz x von $\sin^x \vartheta_i'^{rs}$ zu formulieren. Diese werden nach den Potenzen x unter Vernachlässigung aller Terme mit $x > 2$ sortiert. Es resultiert aus der Gleichung (5.36) eine quadratische Gleichung, die der Bestimmungsgleichung (5.35) für den Rotationswinkel entspricht.

$$A_i'^{rs} \sin^2 \vartheta_i'^{rs} + B_i'^{rs} \sin \vartheta_i'^{rs} + C_i'^{rs} \approx 0 \quad (5.39)$$

Die Parameter A_i^{rs} , B_i^{rs} und C_i^{rs} sind das Resultat der Sortierung der Gleichung (5.37) nach den Potenzen x .

$$\begin{aligned}
A_i^{rs} &= \frac{1}{2} \sum_t [\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle] & B_i^{rs} &= \sum_t [\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle] \\
&\quad - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle + \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^r \rangle & &\quad + \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^r \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^s \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle & &\quad - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle + \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^s \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^r \rangle - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^s \rangle \\
C_i^{rs} &= \sum_t [\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle] & & \quad (5.40)
\end{aligned}$$

Unter der Annahme, dass alle Matrixelemente reell sind und die Einmodenoperatoren mit $(\hat{f}_i^{sr} = \hat{f}_i^{rs})$ symmetrisch sind, vereinfachen sich die Integralgleichungen für A_i^{rs} , B_i^{rs} und C_i^{rs} gemäß:

$$\begin{aligned}
A_i^{rs} &= \frac{1}{2} \sum_t [\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle] & B_i^{rs} &= \sum_t [\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle] \\
&\quad + \frac{3}{2} [\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^r \rangle - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle] & &\quad - [\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle] \\
&\quad + \frac{3}{2} [\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^s \rangle - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle] & &\quad + 2 \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle \\
C_i^{rs} &= \sum_t [\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle] & & \quad (5.41)
\end{aligned}$$

5.3 Rotation der Modals des aktiven mit dem virtuellen Raum

Nachdem der aktive Raum alle Wellenfunktionen, die den VCI-Konfigurationen angehören, enthält, wird der virtuelle Raum durch Modals höherer Anregungen beschrieben. Der aktive Raum wird durch den Index r begrenzt, der virtuelle Raum durch den Index s . Dabei verschwindet der Term aus Gleichung (5.36) mit dem Operator f_i^{st} , da die Definition der darin enthaltenen Dichtematrizen nicht für den virtuellen Raum gilt.

$$\sum_t \left[\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle \right] = \varepsilon_i'^{rs} - \varepsilon_i'^{sr} = 0 \quad (5.42)$$

Somit lautet die Bedingung für eine Rotation des aktiven mit dem virtuellen Raum:

$$\varepsilon_i'^{rs} - \varepsilon_i'^{sr} \cong \sum_t [\cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle + \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle]$$

$$\begin{aligned}
& + (\cos \vartheta_i^{rs} - 1) [\cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle + \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle] \\
& + \sin \vartheta_i^{rs} [\cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle + \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle] = 0
\end{aligned} \tag{5.43}$$

Analog zur Vorgehensweise der Herleitung der Rotationsgleichungen für die Rotationen innerhalb des aktiven Raumes werden die Terme nach Potenzen x von $\sin^x \vartheta_i^{rs}$ sortiert. Die Parameter A_i^{rs} , B_i^{rs} und C_i^{rs} nehmen folgende Form an:

$$\begin{aligned}
A_i^{rs} &= -\frac{1}{2} \sum_t [\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle + 3 \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle] & B_i^{rs} &= \sum_t \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle \\
C_i^{rs} &= \sum_t \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle
\end{aligned} \tag{5.44}$$

5.4 Rotationskriterium der Wellenfunktionen

Zur Vorauswahl welche Modals mit den Anregungen r und s rotiert werden sollen, wird ein Rotationskriterium (5.45) herangezogen. Nur die Modals mit den Anregungen r und s , die vom Hermitezitäts-Kriterium am Weitesten entfernt sind, also den größten Beitrag zu $(\varepsilon_i^{rs} - \varepsilon_i^{sr})$ liefern, werden rotiert.

$$(\varepsilon_i^{rs} - \varepsilon_i^{sr}) = \sum_t [\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle] \tag{5.45}$$

Für das Paar r und s werden die Integrale A_i^{rs} , B_i^{rs} , C_i^{rs} und der Rotationswinkel ϑ_i^{rs} berechnet und anschließend die neuen Wellenfunktionen entsprechend Gleichung (5.33) und (5.34) bestimmt. Das Abbruchkriterium (5.46) der sogenannten Mikroiterationen wird durch die Summe der kleinsten Fehlerquadrate festgelegt.

$$\sum_i \sum_{r < s} (\varepsilon_i^{rs} - \varepsilon_i^{sr})^2 \approx 0 \tag{5.46}$$

Die Bedingung der Hermitezität kann wegen der Periodizität der Funktion für weitere Rotationswinkel erfüllt sein. Um zu klären, ob der Rotationswinkel dem Minimum der analytischen Lösung von Gleichung (5.35) entspricht, wurde der Rotationswinkel anhand einer VMCSCF(SD)-Rechnung am Beispiel des Moleküls Formaldehyd numerisch bestimmt. Die Bestimmung der numerischen Lösung erfolgte durch die schrittweise Berechnung des Rotationswinkels in 0.01 Schritten und dem dazugehörigen Rotationskriterium (5.45). Der numerisch und der analytisch bestimmte Rotationswinkel befinden sich, wie in Abbildung 5.3 gut zu sehen ist, innerhalb desselben Minimums.

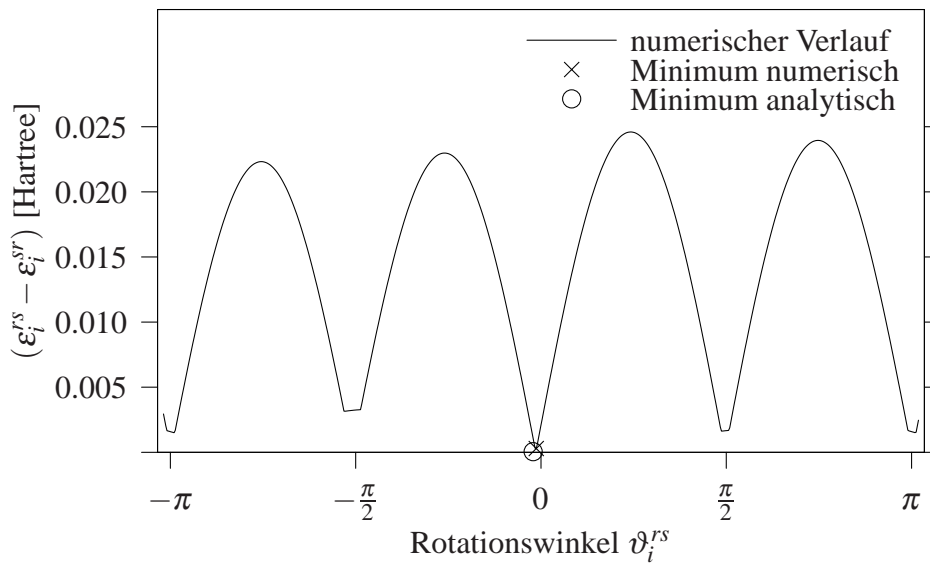


Abbildung 5.3: Analytische und numerische Bestimmung des Rotationswinkels ϑ_i^{rs} von Formaldehyd (VMCSCF(SD),2D:CCSD(T)-F12/VTZ-F12) bezüglich des Hermitezitäts-Kriteriums.

Ein weiteres Kriterium für die Auswahl der zu rotierenden Wellenfunktionen hängt von der Größe des Konfigurationsraumes ab. Ein dreiatomiges, nichtlineares Molekül, wie beispielsweise Wasser, mit drei Schwingungsmoden erreicht schon mit einer VCI(SDT)-Rechnung mit entsprechend hoher Anregung der Einmodenwellenfunktionen einen annähernd vollständigen VCI-Raum. Gleicht die Wahl des VCI-Raumes einem *Full* VCI-Ansatz, so ist der aktive Raum vollständig und kann durch eine Rotation nicht weiter verbessert werden. In diesem Fall handelt es sich um eine VCASSCF Rechnung, bei der nur Rotationen der Modals des virtuellen mit dem aktiven Raum berücksichtigt werden müssen. Wird eine Selektion des VCI-Raumes vorgenommen, ist dieser nicht mehr vollständig und der aktive Raum muss ebenfalls optimiert werden. Dies entspricht einer cs-VMCSCF-Rechnung. Auf die Unterschiede und die Implementierung beider Methoden wird im nächsten Kapitel eingegangen.

5.5 Implementierung VCASSCF und cs-VMCSCF

Beim CASSCF Verfahren der Elektronenstrukturtheorie existieren drei verschiedene Räume, in denen sich ein Elektron mit gegebenen Spin aufhalten kann. Das ist der inaktive Orbitalraum mit doppelt besetzten Orbitalen, der sekundäre Raum mit unbesetzten Orbitalen und der aktive Orbitalraum, der keinen Einschränkungen bezüglich der Besetzung unterliegt. Elektronen, die dem inaktiven Orbitalraum angehören können nicht in ein höherliegendes Orbital angeregt werden. Im Gegensatz hierzu wird der Raum des VCASSCF Verfahrens nicht in drei unterschiedliche, sondern in zwei Räume unterteilt, den aktiven und den virtuellen Raum. Der aktive Raum des VCASSCF Verfahrens (Abbildung 5.1) wird über die Höhe der Anregung der Modals des VCI-Raumes festgelegt und der virtuelle durch die Höhe der Anregung der virtuellen Modals. Durch die Besetzung der Räume werden keine Anregungen festgelegt, sondern die Anzahl, der an der Jacobi-Rotation beteiligten Modals. Wegen der Vollständigkeit des Konfigurationsraumes einer VCASSCF Rechnung muss dieser nicht mitrotiert werden. Allerdings ist schon bei einem Molekül mit fünf oder mehr Schwingungsmoden, wie beispielsweise Formaldehyd, der Funktionsraum einer VCASSCF Rechnung, die von einem VCI(SDTQ)-Ansatz ausgeht, nicht mehr vollständig. Deshalb wäre es streng genommen notwendig auch die Rotationen des aktiven mit dem aktiven Raum vorzunehmen. Testrechnungen haben aber gezeigt, dass diese Korrekturen, zumeist einem vernachlässigbar kleinen Fehler unterliegen und somit auch bei den meisten Molekülen mit mehr als vier Schwingungsmoden vernachlässigt werden können.

Das *configuration selective*-VMCSCF-Verfahren (cs-VMCSCF) verfügt über einen aktiven Raum, der durch die Anzahl an selektierten Konfigurationen, die über den iterativen Selektionsalgorithmus (Kapitel 4.6.1) ausgewählt wurden, festgelegt wird. Hier fehlt ein Großteil der Konfigurationen und der aktive Raum ist deshalb nicht mehr vollständig. Die Optimierung der Wellenfunktionen in den Mikroiterationsschritten erfolgt daher durch Rotationen von Modals des aktiven mit dem aktiven Raum sowie durch Rotationen des aktiven mit dem virtuellen Raum.

Eine Übersicht der beiden Algorithmen zeigt die Abbildung 5.4 auf. In Kapitel 4.6 wurde bereits auf die Unterschiede einer zustandspezifischen und einer grundzustandbasierten Rechnung eingegangen. Die in dieser Arbeit implementierten Multikonfigurationsprogramme (VCASSCF und cs-VMCSCF) verfügen über eine grundzustandbasierten und eine zustandspezifische Version, die jeweils über das Schlüsselwort REF angesteuert werden kön-

nen. Da beide Versionen zu denselben Ergebnissen führen, werden aus den im Folgenden aufgeführten Gründen, vornehmlich zustandspezifische Rechnungen durchgeführt. Die zustandspezifische Version kommt wegen der besseren Startwerte mit weniger Iterationen aus und benötigt somit eine geringere CPU Zeit. Der Speicherplatz, der bei einer grundzustandbasierten Rechnung eingespart werden kann ist bei kleinen Molekülen (mit bis zu 6 Atomen) gering und fällt somit nicht ins Gewicht. Sowohl das cs-VMCSCF- als auch das VCASSCF-Programm wurde dahingehend parallelisiert, das bei der zustandspezifischen Version die einzelnen, voneinander unabhängigen Schwingungszustände, auf unterschiedliche Knoten verteilt werden. Die Anzahl der verwendeten Prozessoren entspricht der um eins reduzierten (Grundzustand) Zahl der Schwingungszustände. Die Implementierung erfolgte unter Verwendung des *Global Arrays parallel toolkit* [90,91].

Mit der Aufstellung der beiden Algorithmen in Abbildung 5.4 und dem Flussdiagramm in Abbildung 5.5 soll ein kurzer Überblick beider Methoden vermittelt werden.

I Start: VSCF-Wellenfunktion

II Loop über Schwingungszustände

- Festlegen des VCI-Raumes mit CITYPE, NACT, CIMAX
- VMP2 Rechnung für Startvektor der VCI-Koeffizienten
- Iterative Selektion liefert kleineren VCI-Raum (nur bei cs-VMCSCF).

1 Makroiterationen:

- Aufbau der VCI-Matrix
- Diagonalisierung liefert VCI-Koeffizienten
- Test auf Konvergenz (ΔE)

Mikroiterationen: Loop über Mode

- Integralberechnung mit VCI-Koeffizienten aus Makroiteration für 1D, 2D,
- Rotationskriterium
 - cs-VMCSCF: Abfrage ob Modalpaar aktiv/aktiv oder aktiv/virtuell
 - VCASSCF: Ausschließlich aktiv/virtuell
- Aufbau der Integrale A_i^{rs} , B_i^{rs} und C_i^{rs}
- Bestimmung des Rotationswinkels ϑ_i^{rs}
- Rotation der Wellenfunktionen
- Test auf Konvergenz: Abfrage nach kleinsten Fehlerquadraten

2 Aufbau der VCI-Matrix unter Berücksichtigung des Watson-Korrekturterms und der VAM Terme

- Diagonalisierung liefert absolute Energien der einzelnen Schwingungsniveaus

III Berechnung der Schwingungsfrequenzen

Abbildung 5.4: cs-VMCSCF und VCASSCF Algorithmen

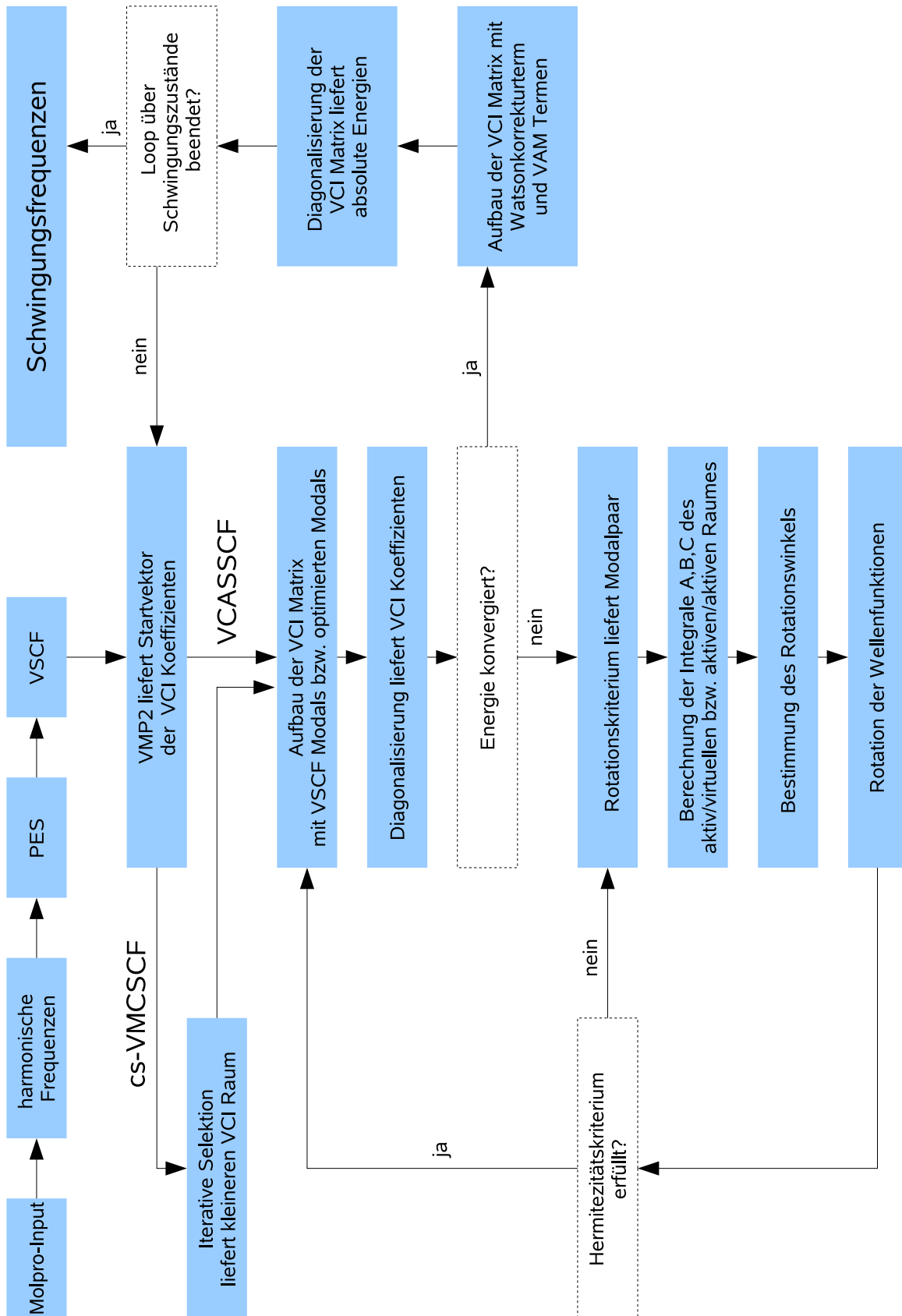


Abbildung 5.5: Flussdiagramm der cs-VMCSCF- und der VCASSCF-Methode.

6 Testrechnungen

An einem Satz von 3-, 4- und 5-atomigen Molekülen wurde das Konvergenzverhalten der VMCSF Programme bezüglich der Wahl der Größe des Konfigurationsraumes mit einer Reihe an Testrechnungen untersucht. Der Konfigurationsraum wurde durch die Anzahl der gleichzeitigen Anregungen unterschiedlicher Schwingungsmoden (S, D, T und Q) und durch die Höhe der maximal zulässigen Anregung einzelner Modals des aktiven und des virtuellen Raumes sowie bezüglich der Gesamtanregung variiert. Des Weiteren wurden zum Vergleich einer harmonischen mit einer anharmonischen Single- bzw. Multikonfigurationsrechnung (VSCF, cs-VMCSF und VCASSCF) Testrechnungen des vieratomigen Moleküls Formaldehyd durchgeführt.

6.1 Rechentechnische Vorgehensweise

Es wurden VCASSCF, cs-VMCSF, VMCSF(SD) und VMCSF(D)¹ Rechnungen mit unterschiedlichen aktiven und virtuellen Räumen [NACT/NVIRT] mit NACT = 3-5 und NVIRT = 5-7 durchgeführt. Zur Referenz dienen VCI Rechnungen, die näherungsweise einer FVCI Rechnung entsprechen, mit einer maximalen Anregung von LEVEX = 5 und einer maximalen Gesamtanregung von CIMAX = 20. Zur Selektion der Konfigurationsräume von VMCSF(D) und VMCSF(SD) mit Einfach- und/oder Zweifachanregungen wurde der VCI Raum bis zu den Dreifachanregungen aufgebaut und anschließend die tatsächlichen Ein- und/bzw. Zweifachanregungen selektiert. Der aktive Raum der VMCSF Rechnungen wurde wegen dessen Unvollständigkeit durch Rotation der Wellenfunktionen ebenfalls optimiert, wohingegen bei einer VCASSCF Rechnung eine Optimierung durch Rotation des aktiven mit dem virtuellen Raum ausreichend ist. In seltenen Fällen wurde der aktive

¹Um den Einfluss der Einfachanregungen zu testen wurde eine VMCSF(D) Rechnung, die nur Zweifachanregungen berücksichtigt, durchgeführt.

Raum mitrotiert. Dies wird bei den entsprechenden Tabellen angegeben. Bei sämtlichen Rechnungen des Molekülsatzes lag die maximale Gesamtanregung bei $C_{\text{IMAX}} = 9$. Die Potentialenergiehyperflächen wurden auf CCSD(T)-F12 Niveau mit entweder einer AVTZ oder einer VTZ-F12 Basis berechnet. In Anhang B sind die Tabellen aller Testmoleküle unter genauer Angabe der Methode und der Größe des Konfigurationsraumes aufgeführt. Die VCASSCF-Rechnungen wurden bei kleinen Molekülen ohne Rotation der Modals des aktiven Raumes untereinander und bei Molekülen ab vier Atomen mit dieser Rotation durchgeführt.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Konvergenzverhalten

Zunächst soll das Konvergenzverhalten einer VMCSF Rechnung bezüglich des Grades der zulässigen gleichzeitigen Anregung einzelner Schwingungsmoden (SD, D und SDTQ) untersucht werden. Eine Rechnung mit Einfach- und Zweifachanregungen, VMCSF(SD) konvergiert² nur sehr langsam (siehe Abbildung 6.1).

Nach durchschnittlich zwei Makroiterationen mit verhältnismäßig großen Korrekturen der Wellenzahlen folgen sehr viele kleine, von der Größe gleich bleibende Korrekturen. Aus der Elektronenstrukturrechnung sind Konvergenzprobleme unter Einbeziehung der Einfachanregungen bekannt. Deshalb werden bei einem MCSF Verfahren die Einfachanregungen nicht in die Rechnung einbezogen. Dies stellt insofern kein Problem dar, da die Beiträge der Einfachanregungen im Verhältnis zu den Zweifachanregungen gering sind. Bei den Schwingungsstrukturmethoden ist, wie in Abbildung 6.1 anhand einer VMCSF(D) Rechnung zu sehen ist, auch ein deutlich schnelleres Konvergenzverhalten zu beobachten. Im Gegensatz zum MCSF Verfahren verhält es sich hier mit den Beiträgen der einzelnen Anregungsstufen nicht wie im Elektronenstrukturproblem und die Einfachanregungen liefern wichtige Beiträge, die bei einer Vernachlässigung zu deutlich schlechteren Ergebnissen (Tabelle B.2, Seite 125) führen. Die Optimierung mittels einer VMCSF(SDTQ)³ Rechnung ist nach einem großen Makroiterationsschritt von über 4 Wellenzahlen nahezu abgeschlossen, sie

²Die Grenzwerte der Konvergenzkriterien sind für die Makroiterationen $\Delta E = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und für die Mikroiterationen $(\epsilon_i^{rs} - \epsilon_i^{sr}) = 1 \cdot 10^{-10}$.

³Die VMCSF(SDTQ) Rechnung entspricht hier einer VCASSCF Rechnung.

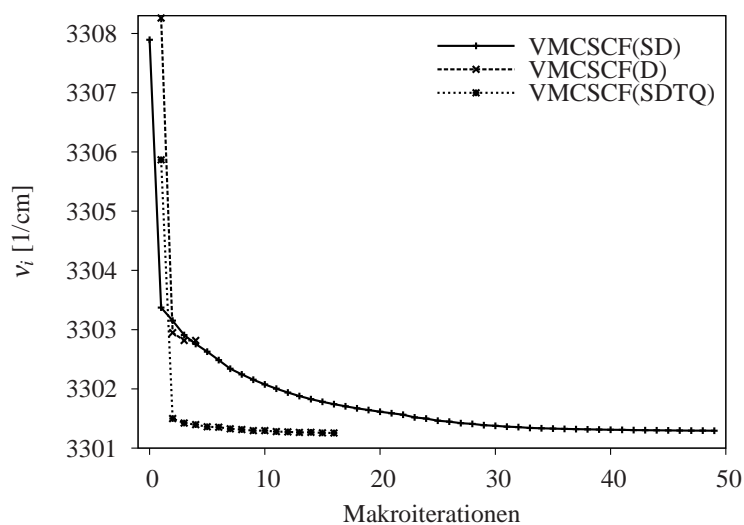


Abbildung 6.1: Anharmonische Frequenzen von VMCSF [4/6] Rechnungen der CH-Streckschwingung des HCN zur Untersuchung des Konvergenzverhaltens (ohne Berücksichtigung des Watson-Korrekturterms und der VAM Terme).

bewegt sich in den folgenden nur noch in einem Bereich von einigen Zehntel Wellenzahlen. Die Mikroiterationen bewegen sich in einem vergleichbaren Verhältnis wie die Makroiterationen zueinander. Abbildung 6.2 zeigt das Konvergenzverhalten bei der Wahl verschiedener aktiver und virtueller Räume. Ein aktiver Raum von drei erzeugt einen unzureichend großen VCI Raum⁴ und es werden wichtige Konfigurationen vernachlässigt. Die Rechnungen mit einem aktiven Raum von vier ([4/6] und [4/7]) und die mit einem aktiven Raum von fünf ([5/6] und [5/7]) liefern dieselben Ergebnisse. Somit liegt der sinnvolle Bereich einer VMCSF Rechnung bei einem aktiven Raum von vier und einem um zwei höheren virtuellen Raum. Eine Rechnung mit einem größeren aktiven Raum und somit einem sehr kleinen Bereich für den virtuellen Raum, wie beispielsweise [5/6], ist wenig sinnvoll, da deren VCI Raum schon nahezu dem einer VCI Rechnung gleicht und somit der Vorteil einer VMCSF Rechnung gegenüber einer VCI Rechnung, durch die Wahl eines kleinen VCI Raumes und die Optimierung der Wellenfunktionen mit einem größeren virtuellen Raum, nicht mehr gegeben ist.

Die Abbildung 6.3 zeigt anhand von jeweils drei ausgewählten drei bis fünfatomigen Test-

⁴Ein VMCSF-Konfigurationsraum von drei (NACT=3) entspricht einem VCI-Konfigurationsraum von zwei (LEVEX=2).

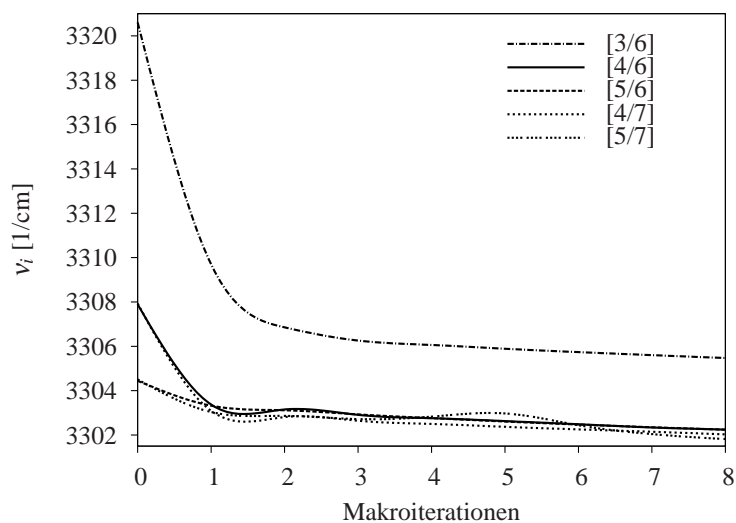


Abbildung 6.2: Anharmonische Frequenzen von HCN in Abhängigkeit der Makroiterationen und der [aktiven/virtuellen] Räume. VMCSF(SD) ohne Berücksichtigung des Watson-Korrekturterms und der VAM Terme.

molekülen⁵ und deren Schwingungsmoden die Abweichungen einer VMCSF(D), VMCSF(SD), cs-VMCSF und einer VCASSCF zu einer FVCI Rechnung auf. Hier ist dasselbe Konvergenzverhalten bezüglich des aktiven und des virtuellen Raumes und des Anregungsgrades zu beobachten. Folglich ist es bezüglich Konvergenz und Güte der Ergebnisse nicht sinnvoll, eine VMCSF Rechnung mit einem Anregungsgrad unter vier durchzuführen.

Die Konvergenz bezüglich der maximalen Anregung (CIMAX) wurde am Beispiel des CHF₃ Moleküls (Tabelle B.7, Seite 130) untersucht. Sie wird bei einem Wert von sieben erreicht. So beträgt die maximale Abweichung der VCASSCF [4/6] Rechnung mit einer maximalen Gesamtanregung von sieben mit dem Experiment ca. eine Wellenzahl. Einzige Ausnahme bildet die CH-Streckschwingung, die eine Abweichung von sechs Wellenzahlen aufweist.

Am Beispiel einer VMCSF(D) Rechnung des CO₂ Moleküls wird anhand von Abbildung 6.4 das Problem des *root flipping*, einem kontinuierlichen Wechsel des führenden Koeffizienten der Makroiterationen,

gut ersichtlich. Die Folge ist ein ständiger Wechsel der Wellenzahlen zweier Zustände. In-

⁵Testmoleküle sind: VMCSF(D): HCN, BH₃, H₂CO; VMCSF(SD): H₂CO, BH₃, CO₂; cs-VMCSF: H₂CO, C₂H₂O, CH₂NH; VCASSCF: HCN, CO₂, BH₃. Die Tabellen sind in Kapitel B aufgeführt.

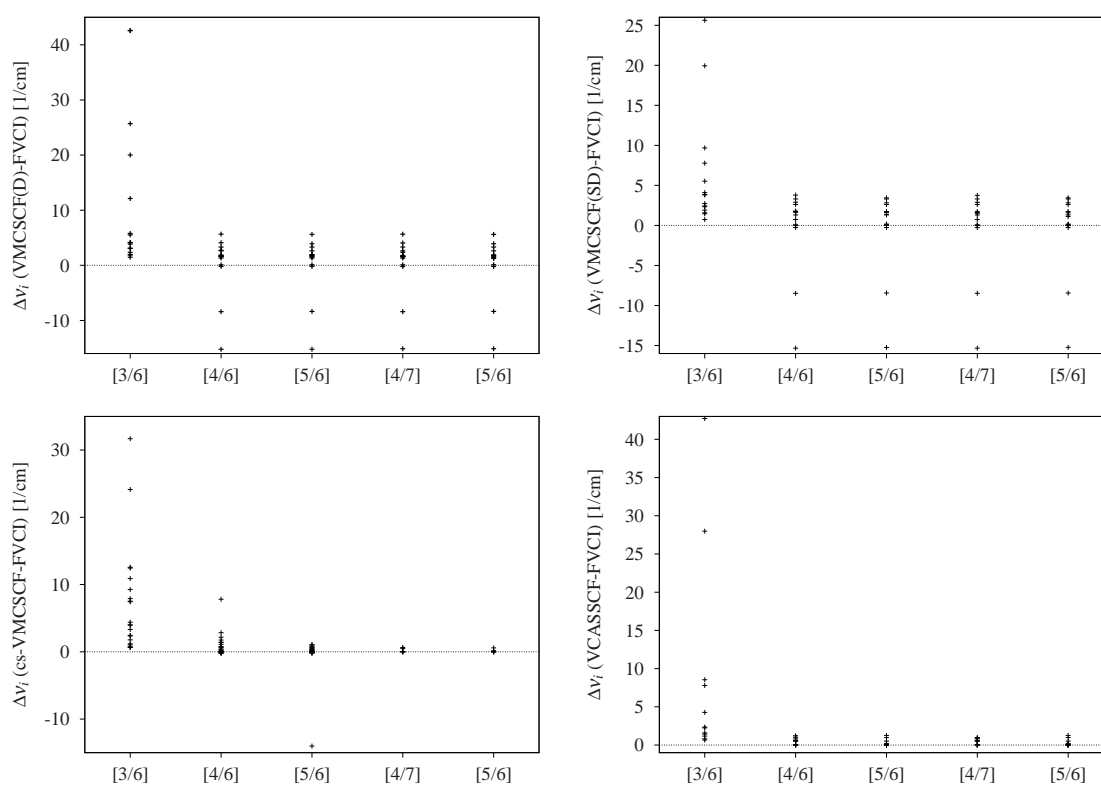


Abbildung 6.3: Konvergenzuntersuchungen der VMCSF Methoden in Abhängigkeit der aktiven und virtuellen Konfigurationsräume [naktiv/nvirt] an jeweils drei ausgewählten 3 - 5 atomigen Testmolekülen.

Tabelle 6.1: Vergleich der anharmonischen Frequenzen in cm^{-1} einer VSCF mit einer VMCSF(SD) [4/6] Rechnung des CO_2 (PES:CCSD(T)-F12/AVTZ)

Mode	Exp. ^f	VSCF	VMCSF(SD)
$1\sigma_u^+$	2349.2	2350.3	2345.0
$2\sigma_g^+$	1285.4	1338.7	1284.3
$3\pi_u$	667.4	668.5	667.5

^fExperimentelle Daten siehe Referenz [92].

folgedessen kann die Rechnung nicht zu einem Wert hin konvergieren. Vergleicht man die Ergebnisse einer VMCSF(D), VMCSF(SD) und einer VCASSCF Rechnung der Tabelle B.3 auf Seite 126 so ist zu erkennen, dass die Probleme des *root flipping* nur dann auftreten, wenn der Konfigurationsraum zu klein gewählt wurde. Das tritt häufig bei VMC-

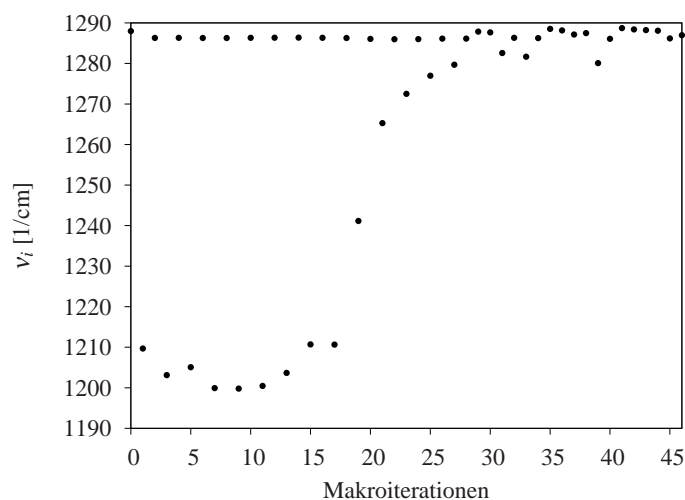


Abbildung 6.4: Anharmonische Frequenzen der Fundamentalbande ν_2 des CO_2 einer VM-CSCF(D) Rechnung ohne die Berücksichtigung des Watson-Korrekturterms und der VAM Terme.

SCF(D) Rechnungen und gegebenenfalls auch bei Rechnungen mit einem zu geringen aktiven Raum auf. Ein weiterer Aspekt der bei der Betrachtung einer CO_2 Rechnung auftritt, ist die Fermi-Resonanz. So wurde bereits von Rodriguez-Garcia *et. al* [93] die unzureichende Beschreibung einer *Single Reference* Rechnung, wie VSCF, der symmetrischen Streckschwingung des Kohlendioxids beschrieben. Die Fermi-Resonanz des Kohlendioxids⁷ tritt bei der symmetrischen Streckschwingung σ_g^+ (1285.4 cm^{-1}) und dem ersten Oberton der Deformationsschwingung π_u ($\approx 2 \cdot 667.4 \text{ cm}^{-1}$) mit $\nu_3^2 = 1388.2 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Wellenzahlen des Obertons und der Fundamentalbande koppeln aufgrund der Nähe der Energieniveaus (Quasientartung) bei einer Fermi-Resonanz miteinander. Infolgedessen kommt es zu einer Intensitätsverschiebung der Frequenzen und der Oberton kann anstelle der Fundamentalbande identifiziert werden. Des Weiteren rücken die Wellenzahlen weiter auseinander, im Falle des Kohlendioxids verschiebt sich ν_2 zu tieferen und ν_3^2 zu höheren Wellenzahlen. Schon mit einer VM-CSCF(SD) Rechnung kann, wie in Tabelle 6.1 auf Seite 103 zu sehen ist, das CO_2 Molekül gut beschrieben werden.

⁷Das Programmpaket Molpro verfügt ausschließlich über Abelsche Gruppen. Deshalb wurde hier zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen nicht die Punktgruppe $D_{\infty h}$ sondern D_{2h} verwandt.

6.2.2 Qualität der Multikonfigurationsrechnungen

Um die Qualität der Multikonfigurationsrechnungen zu überprüfen, wurden harmonische Rechnungen und anharmonische SCF Rechnungen (VSCF) der cs-VMCSCF und der VCASSCF Methode gegenübergestellt. Die folgenden Punkte werden anhand des konkreten Beispiels Formaldehyd diskutiert. In Tabelle B.1 auf Seite 124 sind sämtliche Werte aufgeführt.

Anharmonizität wird dann merklich, wenn die Schwingungsamplitude groß ist. Dies ist bei Bindungen zu leichten Atomen, wie Wasserstoff gegeben. Erwartungsgemäß liegt demnach der anharmonische Charakter bei CH-Streckschwingungen etwas höher. Betrachtet man die Differenz der harmonischen Frequenzrechnung zu einer anharmonischen VSCF Rechnung, so liegt sie sowohl bei der asymmetrischen CH-Streckschwingung (grau unterlegt in Tabelle B.1, Seite 124) als auch bei der symmetrischen CH-Streckschwingung des Formaldehyds bei über 100 Wellenzahlen. Wohingegen die Differenz bei der CO-Streckschwingung und den Deformationsschwingungen nur 15-25 Wellenzahlen beträgt.

Single versus Multikonfiguration Die Korrektur, die durch eine Multikonfigurationsrechnung erreicht wird, ist bei den CH-Streckschwingungen am höchsten. Die $1b_2$ Schwingung wird um 4.5 (3D) und um 11.8 (4D) Wellenzahlen und die $2a_1$ Schwingung um 36.8 Wellenzahlen verbessert. Die Werte der cs-VMCSCF und der VCASSCF Rechnungen stimmen mit einer Abweichung im Bereich von einer Wellenzahl sehr gut mit dem Experiment überein. Mit maximal fünf Wellenzahlen fallen die Korrekturen der weiteren Schwingungen im Verhältnis zu den CH-Streckschwingungen gering aus.

Führende Koeffizienten und Konvergenz Die höhere Korrektur der Wellenzahlen der CH-Streckschwingung hängt auch mit den kleinen führenden Koeffizienten von 0.7797 (3D) und 0.8377 (4D) zusammen. Ist ein führender Koeffizient klein, so liefern neben der Führenden weitere Konfigurationen einen nennenswerten Beitrag zur Schwingungsenergie. Dies ist an der höheren Anzahl an selektierten Konfigurationen (cs-VMCSCF) mit 218 (3D) und 207 (4D) im Vergleich zu den anderen Schwingungen, die mit 64 bis 183 Konfigurationen auskommen, gut zu sehen.

Einfluss der 4D Terme Ein deutlicher 4D Effekt ist nur im Falle der asymmetrischen Streckenschwingung zu erkennen. Hier kann durch die bessere Beschreibung des Zustandes wegen der Einbeziehung der 4D Terme eine geringere Anzahl an Iterationen mit einem Verhältnis von Makro- zu Mikroiterationen für 3D mit 16 zu 31 und für 4D mit 2 zu 10 erreicht werden. Des Weiteren kommen die ermittelten Schwingungsfrequenzen auf 4D Niveau den experimentellen Werten wesentlich näher. Aus diesem Grund wurden die VMCSF Programme unter Einbeziehung der 4D Kopplungsterme entwickelt.

7 Anwendungen - Überbrücke

Lithiumverbindungen

Zur sehr genauen Berechnung aktueller, forschungsrelevanter Verbindungen wurde eine Reihe an überbrückten Lithiumverbindungen ausgewählt. Eine experimentelle Untersuchung wurde bereits mittels Matrixisolations-Infrarotexperiment von den Forschungsgruppen um Andrews [94,95], Redington [96] und Snelson [97] durchgeführt. Matrixisolationseffekte können je nach Wahl der Matrix zu einer Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen von bis zu 20 oder 30 Wellenzahlen führen. Dies hat zur Folge, dass die Werte der Schwingungsfrequenzen nicht exakt bestimmt werden können. Aus diesem Grund wurden auch schon von den oben genannten Gruppen DFT beziehungsweise VPT2 Rechnungen durchgeführt, die aber in Bezug auf die exakten Werte wenig aussagekräftig sind. Deshalb wurden in dieser Arbeit VMCSF Rechnungen der überbrückten Lithiumverbindungen auf einem sehr hohem rechentechnischen Niveau durchgeführt [98]. Die Untersuchung der Energien und Geometrien an überbrückten Lithiumfluoridverbindungen, $(\text{LiF})_n$ mit bis zu $n = 8$ erfolgte zeitnah von Doll *et al.* [99] und soll deshalb hier nicht erneut behandelt werden.

7.1 Rechentechnische Vorgehensweise

Für Lithium war zum Zeitpunkt der Testrechnungen kein spezieller Basissatz für das CCSD(T)-F12 Verfahren verfügbar. Deshalb wurden die Potentialenergiehyperflächen nicht auf CCSD(T)-F12 sondern auf CCSD(T) Niveau berechnet. Der Multilevelansatz (vgl. Kapitel 4.2) wurde für die 1D und 2D Terme mit einer *Quadruple- ζ* Basis und für die 3D und 4D Terme mit einer *Triple- ζ* Basis durchgeführt. Auf diesem Niveau erfolgten cs-VMCSF und VCASSCF Rechnungen für Li_2F_2 mit einer Entwicklung der

Potentialenergiehyperfläche bis zu den 3D Termen und für $(\text{LiH})_2$ und $(\text{LiO})_2$ mit einer Entwicklung bis zu den 4D Termen. Verbindungen mit wasserstoffüberbrückten Atomen weisen oft nicht zu vernachlässigende Beiträge der 4D Terme in der Potentialentwicklung auf. Deshalb wurde die Potentialentwicklung von Li_2H_2 bis zu den 4D Termen geführt. Die Potentialenergiehyperfläche des $(\text{LiF})_3$ wurde wegen der Größe des Systems auf einem niedrigeren elektronischen Niveau berechnet. Die 1D und die 2D Flächen wurden mit einer CCSD(T) Rechnung und einem AVTZ Basissatz für Fluor und einer VTZ Basis für Lithium, die 3D Flächen mit einer MP2 Rechnung und jeweils demselben Basissatz erzeugt. Analog hierzu wurden cs-VCI Rechnungen mit einer Version, die nach demselben iterativen Selektionsalgorithmus wie das VMCSF Verfahren arbeitet, durchgeführt. Die Höhe der Anregung lag bei $\text{LEVEX} = 4$ (dies entspricht im VMCSF $\text{NACT} = 5$).

Des Weiteren wurden cs-VMCSF und cs-VCI Rechnungen des $(\text{LiH})_2$ zur Berücksichtigung von Rumpfkorrelationseffekten mit einer cc-pwCVnZ Basis für Lithium und einer cc-pVnZ Basis mit ($n = 3, 4$) für Wasserstoff auf CCSD(T) Niveau durchgeführt. Zur Berücksichtigung der Korrelationseffekte höherer Terme wurde eine CCSDT(Q)/cc-pVTZ Rechnung auf 1D Niveau mit dem MRCC Programm von Kallay [100], das über eine Schnittstelle mit dem Programmpaket Molpro verknüpft ist durchgeführt. Die so berechneten 1D Terme wurden zu den entsprechenden Termen mit Kernkorrelation als Korrektur hinzu addiert.

Das Verhältnis, aktiver Raum zu virtuellem Raum lag bei allen Rechnungen bei $\text{NACT} = 4$ zu $\text{NVIRT} = 6$. Die maximale Gesamtanregung von allen Dimeren $((\text{LiX})_2$, mit $X = \text{H, O, F}$) lag bei $\text{C}_{\text{MAX}} = 9$ und bei dem Lithiumfluoridtrimer bei $\text{C}_{\text{MAX}} = 7$. Die Berücksichtigung des Watson-Korrekturterms und der VAM Terme erfolgte nach dem letzten Iterationsschritt durch den nochmaligen Aufbau der VCI Matrix.

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Übereinstimmung mit dem Experiment

Die Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen Daten ist, wie in Tabelle C.1 auf Seite 136 gut zu sehen, bei $(\text{LiO})_2$ und $(\text{LiF})_2$ sehr hoch. Die maximale Abweichung des Neon Matrixexperiments zu einer cs-VMCSF Rechnung liegt bei dem Lithiumsauer-

stoffdimer bei 2.3 Wellenzahlen und bei dem Lithiumfluordimer bei 9.2 Wellenzahlen. Um zu testen, ob der 4D Effekt des Li_2H_2 auch bei weiteren Dimeren auftritt, wurde auch das Li_2O_2 Molekül mit einem Potential auf 4D Niveau (Tabelle C.2, Seite 137) berechnet. Die Verbesserung der Werte ist mit maximal vier Wellenzahlen gering und rechtfertigt somit nicht den erheblich größeren Rechenaufwand. Die Abweichung der experimentellen Daten zu den theoretischen ist beim Li_2H_2 sehr hoch, insbesondere wenn man die in Tabelle C.3 der Seite 138 aufgeführten Ergebnisse der Rechnungen auf 3D Niveau betrachtet. So weicht beispielsweise die B_{1u} Schwingungsmode mit 23 cm^{-1} sehr stark vom Matrixexperiment mit Neon zu den berechneten Werten ab. Prinzipiell gibt es drei nahe liegende Gründe für diese extrem großen Abweichungen:

- (a) Die Qualität der Elektronenstrukturrechnung ist nicht ausreichend und infolgedessen wird die Potentialenergiehyperfläche schlecht beschrieben.
- (b) Die Potentialentwicklung wurde zu früh abgebrochen.
- (c) Matrixeffekte bei den experimentellen Daten führen zu einer Verschiebung der Frequenzen.

Den weitaus größten Beitrag zur Korrektur der Wellenzahlen liefert mit bis zu 27 Wellenzahlen die Berechnung der anharmonischen Frequenzen auf der Basis einer Potentialentwicklung, die vierdimensionale Kopplungen berücksichtigt.

Um die Qualität der Elektronenstrukturrechnungen zu verbessern, wurden zusätzliche Korrelationseffekte berücksichtigt. Erwartungsgemäß heben sich Kernkorrelation (cc-pwVnZ Basis) und Korrelationseffekte höherer Ordnung (CCSDT(Q)) weitgehend auf. In Tabelle C.3 auf Seite 138 ist eine Blauverschiebung der Frequenzen von maximal 15 Wellenzahlen bei der Berücksichtigung von Kernkorrelationen zu beobachten. Im Gegenzug hierzu liefert die 4D Rechnung unter Einbeziehung höherer Korrelationseffekte eine Rotverschiebung von maximal 11 Wellenzahlen. Zusammengenommen liefern diese Effekte nur eine Differenz zur CCSD(T) Rechnung von maximal vier Wellenzahlen (B_{2u}). Betrachtet man nun unter Einbeziehung dieser Korrekturen die letzte Spalte der Tabelle C.3 auf Seite 138 und vergleicht diese mit dem Experiment, stimmt die B_{1u} Schwingungsmode sehr gut mit dem Experiment überein. Die B_{3u} Schwingungsfrequenz weicht nur um einige Wellenzahlen vom Experiment ab. Allein die B_{2u} Schwingung ist mit über 10 cm^{-1} noch deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Auch die von Wang und Andrews [94] berechneten

anharmonische Frequenzen mit VPT2 auf B3LYP/6-311++G(3df,3pd) Niveau zeigen bei der B_{2u} Schwingungsmode die größte Abweichung zum Experiment auf. Dies kann zum Teil auf einen Matrixeffekt, der insbesondere bei LiH Streckschwingungen, zu einer Rotverschiebung der experimentellen Werte führen kann, zurückgeführt werden.

Die in Tabelle C.4 der Seite 139 aufgeführten berechneten Frequenzen des $(\text{LiF})_3$ liegen im Vergleich zu den experimentellen Frequenzen, entgegen der Erwartung, um ca. 5 cm^{-1} unter den Werten des Neonmatrixexperiments. Ogden [101] stellt eine Reihe an Matrixexperimenten der Edelgase Krypton, Argon und Neon, die von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt wurden, anhand der E' Streckschwingungen des D_{3h} Ringtrimers zusammen. Da die Unterschiede der einzelnen Messungen einer bestimmten Edelgasmatrix zueinander gering sind, kann man von relativ zuverlässigen Ergebnissen ausgehen. Die Blauverschiebung von Krypton zu Argon im Verhältnis von Argon zu Neon ist um ein Vierfaches größer. Nach der Gasphasenabschätzung von Snelson [97] existiert eine Blauverschiebung mit $13 - 15 \text{ cm}^{-1}$ von den Ergebnissen des Neonmatrixexperiments zu den in der Gasphase gemessenen Werten. Eine weitere mögliche Ursache für eine Diskrepanz der Frequenzen könnte ein Isotopenshift sein. Die Rechnungen wurden isotopenrein mit den am häufigsten vorkommenden Isotopen, ^7Li mit 7.016 g/mol und ^{19}F mit 18.998 g/mol durchgeführt. Sollten die experimentellen Daten nicht isotopenrein sein, d.h. Beimischungen von ^6Li beinhalten, so ist eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, nicht zu tieferen zu erwarten. Hier liegt aber eine Rotverschiebung vor, d.h. weder Matrixeffekte noch ein Isotopenshift kann zur Erklärung der Abweichungen herangezogen werden.

Das niedrige elektronische Niveau der Berechnung der PES (1D/2D:CCSD(T)/AVTZ und 3D:MP2/VTZ) könnte eine Erklärung für die Abweichungen zum Experiment liefern.

7.2.2 Vergleich cs-VMCSCF mit VCASSCF

Betrachtet man die Frequenzen, die mit Selektion des Konfigurationsraumes (cs-VMCSCF und cs-VCI) und die ohne Selektion (VCASSCF) durchgeführt wurden, so ist die Übereinstimmung unabhängig vom Molekül extrem hoch. Gleichzeitig ist die Anzahl der zur Berechnung herangezogenen Konfigurationen sehr groß. Am Beispiel des $(\text{LiF})_3$ der Tabelle C.4 auf Seite 139 soll die Anzahl an Konfigurationen der Verfahren verglichen werden. Es sind zwei Phänomene zu beobachten: (a) Ohne eine Selektion werden 21036 Konfigurationen berücksichtigt, mit Selektion bis zu einen Faktor von 50 weniger. Eine cs-VCI

Rechnung, die vergleichbare Ergebnisse wie zu einer cs-VMCSCF Rechnung liefern sollte, benötigt hier um einen Faktor von 2 mehr an Konfigurationen. Unter anderem wird die Größe des Konfigurationsraumes durch die Höhe der Anregungen der einzelnen Modals festgelegt. Dies geschieht beim cs-VMCSCF mit dem Schlüsselwort NACT und beim cs-VCI mit dem Schlüsselwort LEVEX. Das Verhältnis beider zueinander ist $NACT = LEVEX - 1$. Folglich ist bei gleicher Wahl beider Schlüsselwörter (mit in der Regel 4) der resultierende Konfigurationsraum unterschiedlich groß. (b) Die Anzahl an selektierten Konfigurationen ist innerhalb einer Methode und eines Moleküls unterschiedlich. Bei kleinen führenden Koeffizienten liefert eine höhere Zahl an Konfigurationen nennenswerte Beiträge. Der Rechenzeitgewinn durch die Selektion der Konfigurationen wurde am Molekül des Lithiumsauerstoffdimers untersucht. Die CPU Zeiten sind in Tabelle C.2 der Seite 137 aufgeführt. Es wurden cs-VMCSCF und VCASSCF Rechnungen auf 3D und 4D Niveau durchgeführt. Eine 3D Rechnung benötigt mit einer Selektion nur 42.8% der Rechenzeit und eine 4D Rechnung 45.7% im Vergleich zu einer VCASSCF Rechnung.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit wurden selbstkonsistente Multikonfigurationsmethoden (*Vibrational Multiconfiguration Self-Consistent Field*, VMCSF) entwickelt, die zur sehr genauen Berechnung anharmonischer Schwingungsfrequenzen von Molekülen herangezogen werden können. Es wurden die Theorien der entsprechenden Methoden ausgehend vom Elektronenstrukturanalogon von Hinze und des *Fourier Grid Hamiltonian* MCSCF-Verfahrens von Hammes-Schiffer *et al.* hergeleitet und die Algorithmen der jeweiligen VMCSF-Theorien in das Programmpaket `MOLPRO` implementiert. Die Neuentwicklung, die durch die VMCSF-Methoden erreicht wird, besteht in der gleichzeitigen Optimierung der VCI-Koeffizienten und der Einmodenwellenfunktionen. Das grundlegende Ziel besteht hierin, bei gleich bleibender Genauigkeit bezüglich einer VCI-Rechnung den Konfigurationsraum zu reduzieren.

Basierend auf der Hermitezitäts-Bedingung werden die Einmodenwellenfunktionen mit Hilfe von Jacobi-Rotationen innerhalb der Mikroiterationen optimiert und mit diesen verbesserten Wellenfunktionen die VCI-Matrix innerhalb der Makroiterationen aufgebaut und diagonalisiert. Die verbesserten VCI-Koeffizienten werden wiederum bei den Mikroiterationen berücksichtigt. Makro- und Mikroiterationen werden bis zur Selbstkonsistenz geführt. Im Wesentlichen unterscheiden sich die entwickelten VMCSF-Methoden, VCASSCF und *cs*-VMCSF durch die Wahl der Größe des Konfigurationsraumes und der Rotation der aktiven und virtuellen Räume innerhalb der Mikroiterationen. Eine VCASSCF-Rechnung wird im Gegensatz zur *cs*-VMCSF-Rechnung mit dem gesamten aktiven Raum, der durch Einbeziehung von Einfach- bis Vierfchanregungen aufgebaut wird, durchgeführt. Bei einer *cs*-VMCSF-Rechnung hingegen ist der aktive Raum nicht vollständig. Dieser wird zuerst entsprechend einer VCASSCF-Rechnung aufgebaut und anschließend durch eine iterative Selektion mittels eines Algorithmus auf VMP2-Niveau verkleinert. Infolgedessen findet bei einer VCASSCF-Rechnung innerhalb der Mikroiterationen keine Drehung im aktiven

Raum wegen dessen Vollständigkeit statt, wohingegen der reduzierte aktive Raum einer cs-VMCSCF-Rechnung optimiert werden muss. Beide VMCSCF-Methoden müssen, um die gewünschte Genauigkeit zu erreichen, mit einem Konfigurationsraum aus Ein- bis Vierfachanregungen aufgebaut werden. Testrechnungen an einem Satz von drei- bis sechsatomigen Molekülen haben gezeigt, dass bei einem VCI-Raum, der nur mit Zweifachanregungen bzw. Einfach- und Zweifachanregungen aufgebaut wird, wichtige Konfigurationen fehlen, die auch durch eine nachträgliche Optimierung nicht ausgeglichen werden kann. Der Einfluss der fehlenden Konfigurationen ist so hoch, dass nur Rechnungen unter Einbeziehung von mindestens Vierfachanregungen hinreichend genaue Ergebnisse liefern. Dennoch ist der für eine VMCSCF-Rechnung notwendige Konfigurationsraum erheblich kleiner als bei einer VCI-Rechnung. Der Konfigurationsraum muss zwar unter der Einbeziehung von Vierfachanregungen aufgebaut werden, aber durch die Optimierung der Modals des aktiven Raumes mit Modals des virtuellen Raumes, kann der Konfigurationsraum einer VMCSCF-Rechnung innerhalb der Höhe der maximalen Anregung der einzelnen Modals des aktiven Raumes um eine Größenordnung kleiner gewählt werden. Da der Konfigurationsraum des VMCSCF-Verfahrens nur mit den Modals des aktiven Raumes aufgebaut wird, ist dieser bei gleicher Wahl der gleichzeitigen Anregung (SDTQ) der Einmodenwellenfunktionen im Vergleich zu einer VCI-Rechnung kleiner. Somit kann die hohe Genauigkeit einer VCI-Rechnung mit einer VMCSCF-Rechnung unter Einbeziehung eines geringeren Konfigurationsraumes erreicht werden. Die Rechenzeiterparnis einer cs-VMCSCF-Rechnung, die mit einer Selektion des aktiven Raumes erreicht werden kann, liegt z. B. bei dem Lithiumfluoriddimer bei 45% verglichen mit einer VCASSCF-Rechnung. Mit zunehmender Größe der Moleküle wächst der VCI-Raum stark an und es kann bei einer Selektion des Konfigurationsraumes mit einer noch größeren Einsparung an Rechenzeit gerechnet werden.

Anhand einer Reihe an überbrückten Lithiumverbindungen wurden, stellvertretend für aktuelle, forschungsrelevante Moleküle, cs-VMCSCF- und VCASSCF-Rechnungen auf einem sehr hohen rechentechnischen Niveau durchgeführt und mit Werten aus Matrixexperimenten verglichen. Hierbei handelt es sich um die Lithiumdimere $(\text{LiX})_2$ mit $\text{X}=\text{H}$, O , F sowie um das Lithiumfluoridtrimer $(\text{LiF})_3$. Es wurde erstmals eine vollständige Untersuchung aller Fundamentalbanden dieser Moleküle durchgeführt. Die Potentialenergiehyperflächen des $(\text{LiO})_2$ und des $(\text{LiF})_2$ wurden auf CCSD(T)-Niveau, mit einem Basissatz für die 1D und 2D Terme von *Quadruple- ζ* Qualität und die 3D Terme mit einer *Triple- ζ*

Basis berechnet. Die Übereinstimmung der cs-VMCSCF und der VCASSCF Werte mit dem Experiment sind außerordentlich hoch. Eine ebenfalls sehr gute Übereinstimmung besteht bei den berechneten Werten des Lithiumfluoridtrimers, dessen PES wegen der Größe des Systems mit dem Multilevelansatz (1D,2D:CCSD(T)AVTZ 3D:MP2/VTZ) berechnet wurde. Überbrückte Wasserstoffatome, wie sie bei $(\text{LiH})_2$ auftreten bedingen eine Berechnung der PES auf 4D-Niveau. Die Abweichungen der cs-VMCSCF- und der VCASSCF-Werte, die mit der Potentialenergiehyperfläche (CCSD(T) 1D,2D:VQZ 3D,4D:VTZ) berechnet wurden, zu den aus Matrixexperimenten stammenden Werten sind bei einzelnen Fundamentalbanden weiterhin hoch. Um Fehler bei den Rechnungen auszuschließen, wurden PES-Rechnungen durchgeführt, die Kernkorrelationseffekte sowie Korrekturen der 1D-Terme auf CCSDT(Q)-Niveau berücksichtigen. Erwartungsgemäß heben sich die Effekte durch Kernkorrelation und die Korrelation höherer Terme auch hier weitgehend auf. Somit bewirkt eine Rechnung auf 4D-Niveau die umfangreichste Korrektur. Die verbleibende Abweichung, insbesondere bei der LiH Streckschwingung kann auf einen Matrixeffekt der experimentellen Daten, der bei dieser Art der Schwingung ausgeprägt ist, zurückgeführt werden.

Die Vorteile der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten VMCSCF-Methoden gegenüber den bereits existierenden statischen Verfahren liegen in der höheren Flexibilität der Algorithmen. So beschränkt sich Hammes-Schiffer *et al.* bei ihrer Multikonfigurationsmethode auf Protonentransferprozesse und die *Fourier Grid Hamiltonian* (FGH) Methode. Die VMCSCF-Methoden hingegen sind nicht auf die FGH-Methode beschränkt, sondern sowohl auf eine Gitter- als auch auf eine Polynomentwicklung des Potentials anwendbar. Des Weiteren erreicht die VMCSCF-Methode nach Lievin *et al.* nur über eine *state averaged* Version die gewünschte Stabilität bezüglich des *root flipping* Problems. Die VMCSCF-Methoden arbeiten sowohl in der zustandspezifischen als auch in der grundzustandbasierten Version, unter der Voraussetzung, dass der aktive Raum ausreichend groß gewählt wurde, stabil.

Mit dieser Arbeit wurde ein erster VMCSCF-Algorithmus erstellt, der die Basis für eine Reihe an Weiterentwicklungen bildet. Es konnte gezeigt werden, dass die MDCSCF-Theorie des Elektronenstrukturproblems auf das Schwingungsstrukturproblem übertragbar ist und eine ebenfalls hohe Genauigkeit erreicht werden kann. Erste weiterführende Arbeiten wurden bereits dahingehend durchgeführt, den innerhalb dieser Arbeit entwickelten gitter-

basierten Algorithmus in eine auf Polynomen basierende Version zu übertragen. Obwohl stabile Rechnungen mit den VMSCF-Algorithmen zwar auch ohne eine Mittelung der Zustände möglich ist, ist dennoch eine Erweiterung des Algorithmus auf eine *state averaged* Version von Interesse. So lassen sich mit diesen zustandsgemittelten Werten, vibronische Rechnungen wie Franck Condon Übergänge, zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen durchführen. Des Weiteren kann anstelle einer nacheinander durchgeführten *two-step* Optimierung der Einmodenwellenfunktionen und der VCI-Koeffizienten eine *one-step* Optimierung nach Newton Raphson durchgeführt werden. Von Vorteil ist bei diesem Verfahren, dass bei einem einzigen Iterationsschritt der gesamte Satz der Modals und der VCI-Koeffizienten bestimmt wird. Dadurch kann die Konvergenz bis hin zur quadratischen Konvergenz, nach dem Ansatz von Werner *et al.* verbessert werden. Eine weiterführende Verwendung der VMSCF-Programme ist durch die Verknüpfung mit störungstheoretischen Verfahren oder Konfigurationswechselwirkungsverfahren gegeben. Dies kann die Implementierung von Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungsverfahren (VMRCI) oder störungstheoretischen Multireferenzmethoden (VCASPT2) sein. Auf diese Weise wird nicht nur der aktive Raum in den VCI-Raum zum Aufbau der VCI-Matrix herangezogen. Aufgrund der Tatsache, dass Schwingungswellenfunktionen oft einen Multireferenzcharakter besitzen können die Multireferenzmethoden zu einer sinnvollen Ergänzung der VMSCF-Verfahren beitragen.

9 Summary

Within this thesis Vibrational Multiconfiguration Self-Consistent Field (VMCSCF) methods for the accurate calculation of anharmonic vibrational frequencies of molecules were developed. The derivation of the VMCSCF theory is based on the electronic structure MCSCF method presented by Hinze and the Fourier Grid Hamiltonian MCSCF method of Hammes-Schiffer *et al.*. The derived algorithms were implemented in the `Molpro` package of quantum chemical programs. The innovation of the VMCSCF methods in the area of vibrational structure methods is: The single mode functions are variationally optimized as are the VCI amplitudes. The intention thereby is to reduce the number of configurations with respect to a VCI calculation while keeping equal accuracy.

VMCSCF methods have to build up the VCI space, as described, with the inclusion of quadruple excitations to achieve high accuracy. Two different VMCSCF methods, the *cs*-VMCSCF and the VCASSCF method, were considered. The basic difference between the VMCSCF methods is the size of the active space and the rotation of the active and virtual space within the microiterations. While the *cs*-VMCSCF method is not using the entire active space a VCASSCF calculation is based on the complete active space, which is built up with single, double, triple and quadruple excitations. In contrast the active space of the *cs*-VMCSCF method is restricted to a set of meaningful configurations by an iterative VMP2 selection scheme. Hence the reduced active space of the *cs*-VMCSCF method has to be optimized during the microiterations, while the active space of the VCASSCF method is complete and as a result does not have to be optimized. Based on the Hermiticity condition the single mode functions are optimized by consecutive 2×2 Jacobi rotations throughout the microiterations. The macroiterations are then built up of the VCI matrix using the optimized single mode functions and diagonalization. Taking into account the optimized VCI coefficients the macro- and microiterations are then repeated until self consistency is reached. Benchmark calculations are provided for medium sized molecules (3 to 6 atoms).

VMCSCF calculations with an active space of single and double or only double excitations are not sufficient in accuracy. The missing configurations cannot be adjusted by optimizing the VCI coefficients and the modals. The high impact of the missing configurations require VMCSCF calculations with quadruple excitations to obtain high accuracy. Nevertheless the active space of a VMCSCF(SDTQ) calculation is significantly smaller than for a VCI calculation. The active space of VMCSCF is built up with single to quadruple excitations like a VCI calculation. Though the maximal excitation of a one mode wave function can be chosen one order of magnitude smaller. The reason for this is the optimization of the active space modals with the virtual space modals. Thus the active space of VMCSCF(SDTQ) is smaller than for VCI(SDTQ) and consequently the high accuracy of a VCI(SDTQ) calculation can be reached for VMCSCF(SDTQ) with less configurations. The selection of the active space within a cs-VMCSCF calculation for example leads to a speed-up of 45 % for $(\text{LiF})_2$. With the size of the molecule the VCI space grows rapidly, therefore the speed-up for these molecules can be expected to be higher.

VCASSCF [4/6] and cs-VMCSCF [4/6] benchmark calculations on scientifically relevant lithium bridged compounds based on a high level coupled cluster potential energy surface have been performed and compared with matrix isolation infrared spectroscopy. These molecules are the dimers $(\text{LiX})_2$ with $X=\text{H}, \text{O}, \text{F}$ and the trimer $(\text{LiF})_3$. For the first time a full assignment of the fundamental modes of this lithium bridged compounds is provided. The PES for $(\text{LiO})_2$ and $(\text{LiF})_2$ were performed on CCSD(T) level, for 1D and 2D with a *Quadruple- ζ* and 3D with a *Triple- ζ* basis set. The agreement between VCASSCF, cs-VMCSCF and the experiment is excellent. Likewise $(\text{LiF})_3$ shows almost perfect. The $(\text{LiF})_3$ PES is obtained from the multi-level scheme (1D,2D:CCSD(T)AVTZ 3D:MP2/VTZ). Bridging hydrogen atoms in molecules like $(\text{LiH})_2$ often require the inclusion of the 4D contributions in the representation of the potential energy surface. Therefore the PES of $(\text{LiH})_2$ is prepared with the multi-level scheme (CCSD(T) 1D,2D:VQZ 3D,4D:VTZ). The computed value differs partially significant from experiment. For this reason the calculations were performed with the inclusion of core-correlation effects and corrections on 1D level for higher order effects with CCSDT(Q) calculations. As expected, core-correlation effects and high order correlation effects cancel each other out. The impact due to the explicit inclusion of four-mode couplings is very high. The residual deviation to the matrix experiment can be tracked back to a matrix effect.

The improvement of the developed VMSCF method to the other static counterparts is the higher flexibility of the algorithms. Hammes-Schiffer's *et al.* algorithm is based on the *Fourier Grid Hamiltonian* (FGH) method restricted to the calculation of hydrogen nuclear wave functions used in quantum/classical molecular dynamics simulations of hydrogen transfer reactions. The algorithm presented in this work is not limited to the FGH but can be applied by a polynomial as well as a grid representation of the potential. Moreover, Lievins VMSCF method badly needs a state averaged version to handle with root flipping problems. Our VMSCF algorithms are working absolute reliable in both situations: a state-specific and a ground state based version, provided that the active space is chosen adequately.

Within this thesis a first generation VMSCF algorithm has been derived which can be used as a foundation for a couple of further developments. It could be shown that the transfer of the electronic MCSCF method for its vibrational counterpart leads to the same corresponding accuracies. A first improvement was conducted by the transfer of the grid version to a polynomial based version. Further development will be the build up of a state-averaged algorithm for vibronic calculations like Franck-Condon transitions between electronic states. Instead of a two-step optimization a one-step Newton-Raphson optimization can be used to improve convergence. Using the ansatz of Werner *et al.* it should be possible to achieve quadratic convergence. One field of application is the implementation of the Vibrational Multireference Configuration Interaction (VMRCI) method or Vibrational Complete Active Space Perturbation Theory 2nd order (VCASPT2). While some vibrational wave functions (e.g. CH-stretching) show multireference character, this will be a meaningful completion of the VMSCF algorithms.

A Dichtematrizen

Unter Ausnutzung der Symmetrie der Integrale $\langle ru|V_{ij}|sv\rangle = \langle ur|V_{ji}|vs\rangle$, wie von McWeeny [89] für das Elektronenstrukturproblem im Detail ausgeführt, und der Beziehung der Dichtematrizen ${}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} = {}^2\Gamma_{ji}^{uvrs}$ analog zu der Vorgehensweise von Hinze [27], ist es möglich die Integrale der entsprechenden Dichtematrizen dahingehend umzuformen, dass die 2D Dichtematrizen die gleiche Form wie in Gleichung (A.1) aufweisen.

$${}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} \langle \delta\varphi_i^r \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle \quad (\text{A.1})$$

$${}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} \langle \varphi_i^r \delta\varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle = \sum_{IJ} c_{ICJ} \delta_{rn_i} \delta_{sn_i} \delta_{un_j} \delta_{vn_j} \langle \varphi_i^r \delta\varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle \quad (\text{A.2})$$

Vertauschen von r und u nach $\langle ru|V_{ij}|sv\rangle = \langle ur|V_{ji}|vs\rangle$ liefert:

$${}^2\Gamma_{ji}^{uvrs} \langle \varphi_j^u \delta\varphi_i^r | V_{ji} | \varphi_j^v \varphi_i^s \rangle = \sum_{IJ} c_{ICJ} \delta_{un_i} \delta_{vn_i} \delta_{rn_j} \delta_{sn_j} \langle \varphi_j^u \delta\varphi_i^r | V_{ji} | \varphi_j^v \varphi_i^s \rangle \quad (\text{A.3})$$

Mit ${}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} = {}^2\Gamma_{ji}^{uvrs}$ folgt:

$${}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} \langle \delta\varphi_i^r \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle = \sum_{IJ} c_{ICJ} \delta_{rn_i} \delta_{sn_i} \delta_{un_j} \delta_{vn_j} \langle \delta\varphi_i^r \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle \quad (\text{A.4})$$

Die Zuordnung von r, u, x, \dots der Konfiguration I und die die Zuordnung von s, v, y, \dots der Konfiguration J bleibt bei sämtlichen Operationen erhalten.

Die 3D und 4D Dichtematrizen können nach demselben Prinzip umgeformt werden.

B Tabellen Testrechnungen

Tabelle B.1: Harmonische und Anharmonische Frequenzen des Formaldehyds (PES:CCSD(T)-F12a/VTZ-F12) in cm^{-1} . Die maximale Anregung des VCI Raumes ist $C_{\text{MAX}}=9$. Vergleich der Ergebnisse, die auf einer 3D und einer 4D Entwicklung des Potentials basieren anhand der Anzahl der Konfigurationen des VCI-Raumes (N_I), des führenden Koeffizienten (c_{max}) und der Anzahl an Makro- und Mikroiterationen (I_{mak} , I_{mik}).

	Mode	Exp. ^b	VSCF		cs-VMCSCF [4/6]					VCASSCF [4/6] ^a				
			ω_i	ν_i	ν_i	N_I	c_{max}	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	N_I	c_{max}	I_{mak}	I_{mik}
3D	1b ₂	2843.3	3005.0	2855.2	2850.7	218	0.7797	16	31	2850.7	528	0.7796	15	31
	2a ₁	2782.5	2931.4	2818.4	2781.8	157	0.9631	3	13	2781.8	514	0.9631	3	14
	3a ₁	1746.0	1776.2	1750.2	1746.2	143	0.9972	4	6	1746.2	514	0.9972	2	4
	4a ₁	1500.2	1531.4	1503.2	1497.7	146	0.9970	4	5	1497.7	514	0.9970	4	5
	5b ₂	1249.1	1264.6	1250.6	1245.9	111	0.9981	4	5	1245.8	528	0.9981	4	5
	6b ₁	1167.3	1184.7	1169.4	1166.7	84	0.9985	2	4	1166.7	326	0.9985	2	4
4D	1b ₂	2843.3	3005.0	2854.0	2842.2	207	0.8377	2	10	2842.2	528	0.8379	2	10
	2a ₁	2782.5	2931.4	2818.5	2781.7	163	0.9615	3	13	2781.7	514	0.9615	4	15
	3a ₁	1746.0	1776.2	1750.1	1746.5	145	0.9976	4	6	1746.5	514	0.9976	2	4
	4a ₁	1500.2	1531.4	1503.1	1498.0	148	0.9974	3	5	1498.0	514	0.9974	4	5
	5b ₂	1249.1	1264.6	1250.5	1245.9	128	0.9983	4	5	1245.9	528	0.9983	4	5
	6b ₁	1167.3	1184.7	1169.4	1167.0	84	0.9985	3	5	1167.0	326	0.9985	3	5

^aVCASSCF Rechnung mit Rotation der Einmodenwellenfunktionen des aktiven mit dem virtuellen und dem aktiven Raum.

^bExperimentelle Daten siehe Referenz [102].

Tabelle B.2: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von HCN (PES:CCSD(T)-F12/AVTZ) unter Variation des aktiven und des virtuellen Raumes [NACT/NVIRT]. Vergleich dreier Methoden in Abhängigkeit der Anzahl der Makro- und Mikroiterationen (I_{mak} , I_{mik}). Der VCI-Raum wurde mit einer maximalen Anregung der Modals von C_{IMAX}=9 aufgebaut.

	Mode	Exp ^c	[3/6]			[4/6]			[5/6]			[4/7]			[5/7]		
			ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}
VMCSCF(SD)	$1\sigma^+$	3311.5	3311.1	62	236	3308.0	52	176	3307.9	56	159	3307.8	52	178	3307.6	48	208
	$2\sigma^+$	2096.7	2097.0	314	867	2096.7	246	762	2096.3	425	1369	2096.7	248	775	2096.3	434	1437
	3π	713.7	757.2	106	120	715.9	58	109	716.1	61	107	715.8	59	112	716.0	63	113
VMCSCF(D)	$1\sigma^+$	3311.5	3312.5	18	89	3309.5	3	18	rf ^d	–	–	3309.1	9	34	rf	–	–
	$2\sigma^+$	2096.7	2097.7	3	27	2097.4	3	21	2097.3	3	17	2097.5	3	25	2097.3	3	22
	3π	713.7	757.1	3	17	716.2	4	27	716.5	4	26	716.2	4	30	716.4	3	31
VCASSCF	$1\sigma^+$	3311.5	3311.0	6	54	3308.0	17	36	3307.7	11	17	3307.7	19	46	3307.4	10	23
	$2\sigma^+$	2096.7	2096.7	8	27	2096.4	8	15	2095.9	2	5	2096.4	7	19	2095.9	2	9
	3π	713.7	757.3	8	19	715.6	9	22	715.8	9	23	715.5	8	23	715.8	8	21

^cExperimentelle Daten siehe Referenz [103].

^drf=*root flipping*, die Wurzel des führenden VCI-Koeffizienten hat sich verändert und entspricht nicht mehr diesem Zustand.

Tabelle B.3: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von CO_2 (PES:CCSD(T)-F12/AVTZ) unter Variation des aktiven und des virtuellen Raumes [NACT/NVIRT]. Vergleich dreier Methoden in Abhängigkeit der Anzahl der Makro- und Mikroiterationen (I_{mak} , I_{mik}). Der VCI-Raum wurde mit einer maximalen Anregung der Modals von C1MAX=9 aufgebaut.

	Mode	Exp. ^e	[3/6]			[4/6]			[5/6]			[4/7]			[5/7]		
			ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}
VMCSCF(SD)	$1\sigma_u^+$	2349.2	2352.8	2	2	2345.0	3	4	2345.0	3	4	2345.0	3	4	2345.0	3	4
	$2\sigma_g^+$	1285.4	1284.3	7	15	1284.3	6	11	1283.8	6	9	1284.3	6	10	1283.8	6	10
	$3\pi_u$	667.4	669.0	2	3	667.5	2	3	667.5	2	3	667.5	3	4	667.5	2	3
VMCSCF(D) ^f	$1\sigma_u^+$	2349.2	2352.8	3	3	2345.0	2	4	2345.0	2	4	2345.0	2	4	2345.0	2	4
	$2\sigma_g^+$	1285.4	1286.9	nk	nk	0.0	–	–	1288.6	nk	nk	0.0	–	–	1277.9	nk	nk
	$3\pi_u$	667.4	669.0	2	4	667.5	2	4	667.5	2	4	667.5	2	4	667.5	2	4
VCASSCF	$1\sigma_u^+$	2349.2	2352.8	2	2	2345.0	3	4	2345.0	3	4	2345.0	3	4	2345.0	3	4
	$2\sigma_g^+$	1285.4	1284.3	2	7	1284.2	2	4	1283.6	2	3	1284.2	3	5	1283.6	2	3
	$3\pi_u$	667.4	669.0	2	3	667.5	2	3	667.5	3	4	667.5	2	3	667.5	3	4

^eExperimentelle Daten siehe Referenz [92].

^fMit der Schwingungsmode σ_g^+ und dem ersten Oberton der Deformationsschwingung π_u weist CO_2 eine Fermi-Reonanz auf. Der Unterschied der Frequenzen beträgt $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$. Die Makroiterationen wechseln zwischen den beiden Frequenzen, dies führt dazu, dass die Schwingungsmode nicht konvergiert (nk). Ist in der Tabelle der Wert 0.0, der dem Schwingungsgrundzustand entspricht, aufgeführt so kam es im Laufe der Makroiterationen durch *root flipping* zu einem Wechsel des führenden Koeffizienten.

Tabelle B.4: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von BH_3 (PES:CCSD(T)-F12/AVTZ) unter Variation des aktiven und des virtuellen Raumes [NACT/NVIRT]. Vergleich dreier Methoden in Abhängigkeit der Anzahl der Makro- und Mikroiterationen (I_{mak} , I_{mik}). Der VCI-Raum wurde mit einer maximalen Anregung der Modals von C_{IMAX}=9 aufgebaut.

	Mode	Exp. [§]	[3/6]			[4/6]			[5/6]			[4/7]			[5/7]		
			ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}
VMCSCF(SD)	$1e'$	2601.6	2621.0	4	8	2592.6	29	31	2592.6	29	30	2592.6	29	32	2592.6	30	32
	$2a'_1$	–	2498.7	13	33	2498.6	13	32	2498.3	13	37	2498.6	13	38	2498.2	13	38
	$3a'_2$	1196.7	1199.5	3	7	1197.4	59	61	1197.4	58	59	1197.4	59	61	1197.4	58	60
	$4e'$	1147.5	1151.5	3	7	1149.2	2	4	1149.2	2	3	1149.2	2	4	1149.2	2	4
VMCSCF(D)	$1e'$	2601.6	2621.1	3	10	2592.6	3	8	2592.7	3	8	2592.6	3	8	2592.7	4	9
	$2a'_1$	–	2499.0	3	18	2498.9	3	15	2498.8	3	14	2498.9	5	19	2498.7	4	18
	$3a'_2$	1196.7	1199.5	5	12	1197.5	2	5	1197.5	2	5	1197.5	2	5	1197.5	2	6
	$4e'$	1147.5	1151.5	4	11	1149.2	2	5	1149.2	2	5	1149.2	2	6	1149.2	2	6
VCASSCF	$1e'$	2601.6	2629.0	2	7	2601.5	4	6	2601.5	3	4	2601.5	3	5	2601.5	2	4
	$2a'_1$	–	2496.0	3	15	2495.7	3	8	2494.9	3	4	2495.7	8	15	2494.9	4	7
	$3a'_2$	1196.7	1197.9	3	7	1195.7	2	4	1195.7	4	5	1195.7	3	5	1195.7	4	6
	$4e'$	1147.5	1151.5	3	7	1149.2	2	4	1149.2	2	3	1149.2	4	6	1149.2	2	4

[§]Experimentelle Daten siehe Referenzen [104–106].

Tabelle B.5: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von Formaldehyd (4D PES:CCSD(T)-F12a/VTZ-F12) unter Variation des aktiven und des virtuellen Raumes [NACT/NVIRT]. Vergleich dreier Methoden in Abhängigkeit der Anzahl der Makro- und Mikroiterationen (I_{mak} , I_{mik}). Der VCI-Raum wurde mit einer maximalen Anregung der Modals von C_{IMAX}=9 aufgebaut.

	Mode	Exp. ^h	[3/6]			[4/6]			[5/6]			[4/7]			[5/7]		
			ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}
VMCSCF(SD)	1b ₂	2843.3	2867.1	3	4	2826.2	7	11	2826.3	5	9	2826.2	3	7	2826.3	2	6
	2a ₁	2782.5	2782.9	39	69	2782.7	40	68	2782.3	39	76	2782.5	41	73	2782.1	41	86
	3a ₁	1746.0	1749.0	nk	nk	1748.2	2	4	1748.1	2	3	1748.1	3	7	1748.1	4	7
	4a ₁	1500.2	1500.7	41	43	1500.6	41	42	1500.6	38	39	1500.6	42	44	1500.6	39	40
	5b ₂	1249.1	1251.5	4	6	1249.2	28	29	1249.2	29	30	1249.2	29	31	1249.2	29	30
	6b ₁	1167.3	1171.1	3	5	1166.8	2	4	1166.8	2	3	1166.7	4	6	1166.8	3	4
VMCSCF(D)	1b ₂	2843.3	2867.2	4	7	2826.3	5	14	2826.4	3	12	2826.3	3	13	2826.4	4	13
	2a ₁	2782.5	2782.9	4	24	2782.8	6	20	2782.5	5	17	2782.6	8	28	2782.2	5	23
	3a ₁	1746.0	1749.6	nk	–	1748.1	7	11	1748.1	2	6	1748.1	5	12	1748.1	5	11
	4a ₁	1500.2	1501.0	6	10	1500.6	5	9	1500.6	2	6	1500.6	5	11	1500.6	2	7
	5b ₂	1249.1	1251.5	4	9	1249.2	3	7	1249.2	2	6	1249.2	4	10	1249.2	3	8
	6b ₁	1167.3	1171.1	3	8	1166.8	2	7	1166.8	2	7	1166.8	3	9	1166.8	2	7
cs-VMCSCF	1b ₂	2843.3	2873.2	10	26	2842.2	2	10	2842.1	5	8	2842.2	2	11	2842.1	3	11
	2a ₁	2782.5	2782.0	2	14	2781.7	3	13	2781.1	2	6	2781.4	3	17	2780.8	3	15
	3a ₁	1746.0	1747.2	5	8	1746.5	4	6	1746.5	4	6	1746.5	6	10	1746.5	6	10
	4a ₁	1500.2	1498.7	5	7	1498.0	3	5	1498.0	2	3	1498.0	6	8	1498.0	2	3
	5b ₂	1249.1	1248.4	4	6	1245.9	4	5	1245.9	2	3	1246.0	2	4	1245.9	2	3
	6b ₁	1167.3	1171.4	4	6	1167.0	3	5	1167.0	2	3	1167.0	3	5	1167.0	4	5

^hExperimentelle Daten siehe Referenz [102].

Tabelle B.6: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von CHF_3 (PES:1D,2D:CCSD(T)-F12/VTZ-F12-3D:CCSD(T)/VDZ-F12) unter Variation des aktiven und des virtuellen Raumes [NACT/NVIRT]. Vergleich dreier Methoden in Abhängigkeit der Anzahl der Makro- und Mikroiterationen (I_{mak} , I_{mik}). Der VCI-Raum wurde mit einer maximalen Anregung der Modals von C1MAX=9 aufgebaut.

	Mode	Exp. ⁱ	[3/6]			[4/6]			[5/6]		
			ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}
VMCSCF(SD)	1a ₁	3035.4	3034.8	18	35	3034.8	19	34	3034.2	20	33
	2e	1377.8	1384.1	5	6	1379.0	121	123	1379.0	123	124
	3e	1158.3	1161.9	50	109	1161.2	17	19	1161.2	18	19
	4a ₁	1141.5	1142.0	5	7	1141.8	2	4	1141.7	2	3
	5a ₁	700.1	700.0	3	6	699.9	6	8	699.9	3	4
	6e	507.8	507.5	5	7	507.1	7	8	507.1	4	5
VMCSCF(D)	1a ₁	3035.4	3035.2	3	18	3035.3	3	18	3034.7	3	17
	2e	1377.8	1384.0	4	6	1379.3	2	7	1379.3	3	8
	3e	1158.3	1162.0	13	69	1161.2	5	9	1161.2	5	9
	4a ₁	1141.5	1142.0	11	15	1141.7	7	11	1141.7	3	7
	5a ₁	700.1	700.0	4	8	699.9	5	9	699.9	4	8
	6e	507.8	507.5	4	8	507.1	5	9	507.1	2	6
cs-VMCSCF	1a ₁	3035.4	rf	–	–	3029.1	40	54	3028.6	37	43
	2e	1377.8	1381.3	7	9	1376.5	3	5	1376.5	4	5
	3e	1158.3	1161.4	48	104	1157.7	6	7	1157.7	5	6
	4a ₁	1141.5	1140.9	7	9	1140.6	7	9	1140.6	3	4
	5a ₁	700.1	699.2	5	8	699.1	5	8	699.1	4	7
	6e	507.8	506.8	11	13	506.5	6	8	506.5	4	6

ⁱExperimentelle Daten siehe Referenzen [107–111].

Tabelle B.7: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von CHF_3 (PES:1D,2D:CCSD(T)-F12/VTZ-F12-3D:CCSD(T)/VDZ-F12) mit unterschiedlichen aktiven und virtuellen VCI Räumen und unter Variation der maximalen Gesamtanregung ([NACT/NVIRT]-CIMAX).

Mode	Exp. ^j	VCI(SDTQ)			VCASSCF						
		[4]-7	[3/6]-5	[3/6]-7	[3/6]-9	[4/6]-5	[4/6]-7	[4/6]-9	[5/6]-5	[5/6]-7	[5/6]-9
1a ₁	3035.4	3030.2	3029.2	3032.3	3032.3	3028.7	3029.4	3029.2	3028.7	3028.9	3028.6
2e	1377.8	1376.5	1381.2	1381.2	1381.2	1376.8	1376.5	1376.4	1376.8	1376.4	1376.5
3e	1158.3	1157.7	1160.8	1160.7	1160.7	1157.9	1157.6	1157.7	1157.8	1157.6	1157.6
4a ₁	1141.5	1140.6	1140.8	1140.8	1140.8	1140.8	1140.6	1140.5	1140.8	1140.5	1140.5
5a ₁	700.1	699.3	699.2	699.2	699.2	699.3	699.1	699.1	699.3	699.1	699.1
6e	507.8	506.7	506.7	506.7	506.7	506.7	506.5	506.5	506.7	506.5	506.5

^jExperimentelle Daten siehe Referenzen [107–111].

Tabelle B.8: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von CH_2NH (PES:CCSD(T)-F12/AVTZ) unter Variation des aktiven und des virtuellen VCI Raumes [NACT/NVIRT]. Vergleich dreier Methoden in Abhängigkeit der Anzahl der Makro- und Mikroiterationen (I_{mak} , I_{mik}). Der VCI-Raum wurde mit einer maximalen Anregung der Modals von C_{IMAX}=9 aufgebaut.

	Mode	Exp. ^k	[3/6]			[4/6]			[5/6]		
			ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}
VMCSCF(SD)	1a'	3262.6	3263.4	22	55	3262.8	13	69	3262.6	12	51
	2a'	3024.5	2983.4	nk	–	2980.8	27	74	2980.7	28	75
	3a'	2914.4	2892.9	75	119	2890.0	200	241	2890.0	57	88
	4a'	1638.3	1644.3	nk	nk	1641.7	3	5	1641.7	5	6
	5a'	1452.0	1453.6	65	72	1453.3	60	63	1453.3	58	59
	6a'	1344.3	1349.9	197	426	1353.8	274	2522	1353.7	257	3382
	7a''	1127.0	1138.0	66	116	1129.1	62	110	1129.1	66	112
	8a''	1060.8	1068.5	236	410	1062.0	155	318	1062.0	149	326
	9a'	1058.2	0.0	27	47	1067.3	62	174	1067.3	59	175
VMCSCF(D)	1a'	3262.6	3263.4	20	44	3258.6	rf	–	3262.4	363	9172
	2a'	3024.5	rf	–	–	rf	–	–	rf	–	–
	3a'	2914.4	2894.8	15	32	2891.9	10	26	2891.8	4	16
	4a'	1638.3	1644.1	nk	–	1641.6	8	14	1641.6	2	7
	5a'	1452.0	1453.7	6	16	1453.4	2	7	1453.4	5	10
	6a'	1344.3	1352.9	7	19	1352.7	2	8	1352.7	4	9
	7a''	1127.0	1138.7	7	17	1130.1	6	15	1130.1	4	13
	8a''	1060.8	1071.0	5	13	1063.9	4	10	1063.9	3	8
	9a'	1058.2	rf	–	–	1067.8	4	11	1067.7	3	8

^kExperimentelle Daten siehe Referenzen [112–116].

Tabelle B.9: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von CH_2NH (PES:CCSD(T)-F12/AVTZ) unter Variation des aktiven und des virtuellen Raumes [NACT/NVIRT]. Vergleich dreier Methoden in Abhängigkeit der Anzahl der Makro- und Mikroiterationen (I_{mak} , I_{mik}). Der VCI-Raum wurde mit einer maximalen Anregung der Modals von C_{IMAX}=9 aufgebaut.

	Mode	Exp. ¹	[3/6]			[4/6]			[5/6]		
			ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}
cs-VMCSCF	1a'	3262.6	3278.0	50	315	3276.8	50	64	3276.4	50	62
	2a'	3024.5	3040.7	50	117	3031.1	22	37	3030.8	3	10
	3a'	2914.4	1460.7	50	494	2911.9	50	268	2909.4	2	5
	4a'	1638.3	1638.2	50	63	1637.1	5	9	1637.1	2	4
	5a'	1452.0	1449.3	2	13	1448.7	5	8	1448.7	3	4
	6a'	1344.3	1345.0	15	439	1341.4	5	11	1341.3	2	5
	7a''	1127.0	1133.7	14	23	1124.6	5	11	1124.6	4	6
	8a''	1060.8	1067.2	2	12	1059.8	5	9	1059.7	3	4
	9a'	1058.2	rf	–	–	1055.2	2	10	1055.0	2	5
VCASSCF ^m	1a'	3262.6	3278.0	50	258	3276.7	50	63	3276.3	50	57
	2a'	3024.5	3040.4	50	131	3030.9	4	19	3030.6	5	13
	3a'	2914.4	2915.4	50	367	2911.9	50	303	2909.2	2	5
	4a'	1638.3	1638.1	9	18	1637.0	5	9	1637.0	3	4
	5a'	1452.0	1449.1	19	30	1448.6	6	9	1448.6	3	4
	6a'	1344.3	1343.0	50	2282	1341.4	2	8	1341.2	2	5
	7a''	1127.0	1133.8	8	17	1124.7	3	9	1124.6	3	6
	8a''	1060.8	1067.2	5	15	1059.8	5	9	1059.7	3	4
	9a'	1058.2	rf	–	–	1055.1	5	14	1055.0	42	45

¹Experimentelle Daten siehe Referenzen [112–116].

^mVCASSCF Rechnung mit Rotation der Einmodenwellenfunktionen des aktiven mit dem virtuellen und dem aktiven Raum.

Tabelle B.10: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ (PES:CCSD(T)-F12/AVTZ) unter Variation des aktiven und des virtuellen Raumes [NACT/NVIRT]. Vergleich dreier Methoden in Abhängigkeit der Anzahl der Makro- und Mikroiterationen (I_{mak} , I_{mik}). Der VCI-Raum wurde mit einer maximalen Anregung der Modals von C_{IMAX}=9 aufgebaut.

	Mode	Exp. ^a	[3/6]			[4/6]			[5/6]			[4/7]			[5/7]		
			ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}	ν_i	I_{mak}	I_{mik}
VMCSCF(SD)	1b ₂	3165.4	3176.5	nk	–	3144.4	189	558	3144.3	201	648	3144.4	183	574	3144.3	201	689
	2a ₁	3070.4	3063.1	267	1903	3060.2	165	1302	rf	–	–	3062.4	259	3272	rf	–	–
	3a ₁	2152.6	2158.2	105	119	2157.1	106	111	2157.2	94	100	2157.1	121	128	2157.2	87	94
	4a ₁	1386.6	1412.9	41	112	1411.1	157	245	1411.0	145	244	1411.1	156	253	1411.0	145	245
	5a ₁	1116.0	Sf	–	–	rf	–	–	1140.9	97	279	rf	–	–	1140.9	96	281
	6b ₂	977.8	1000.8	178	322	998.0	180	306	998.0	181	289	998.0	183	311	998.0	183	295
	7b ₁	587.3	631.9	67	146	613.3	433	1209	612.6	85	127	611.7	113	252	613.0	88	127
	8b ₁	528.4	0.0	–	–	534.6	rf	–	0.0	–	–	rf	–	–	3588.4	442	2076
	9b ₂	439.0	464.2	500	2539	rf	–	–	471.7	rf	–	rf	–	–	rf	–	–
VMCSCF(D)	1b ₂	3165.4	3176.9	8	20	3160.0	rf	–	3164.6	rf	–	3161.8	rf	–	3162.9	rf	–
	2a ₁	3070.4	3057.5	3	25	3057.0	3	20	3056.7	5	21	3057.0	3	24	3056.7	5	27
	3a ₁	2152.6	2152.6	10	30	2151.6	4	12	2151.7	4	10	2151.6	3	10	2151.7	7	14
	4a ₁	1386.6	1409.6	7	14	1407.9	2	8	1407.9	4	10	1407.9	5	11	1407.9	4	10
	5a ₁	1116.0	1133.2	5	20	1132.6	4	16	1132.8	5	17	1132.6	5	17	1132.8	5	17
	6b ₂	977.8	996.3	7	15	993.3	4	9	993.3	5	10	993.3	7	13	993.3	7	13
	7b ₁	587.3	625.6	nk	–	606.5	3	16	607.0	5	17	606.5	3	18	607.0	5	18
	8b ₁	528.4	544.5	10	20	538.8	8	17	538.8	4	13	538.8	7	17	538.8	7	16
	9b ₂	439.0	469.5	5	12	458.6	3	13	458.6	3	12	458.6	3	14	458.6	5	15

^aExperimentelle Daten siehe Referenzen [117, 118].

Tabelle B.11: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ (PES:CCSD(T)-F12/AVTZ) unter Variation des aktiven und des virtuellen Raumes [NACT/NVIRT]. Vergleich dreier Methoden in Abhängigkeit der Anzahl der Makro- und Mikroiterationen (I_{mak} , I_{mik}). Der VCI-Raum wurde mit einer maximalen Anregung der Modals von CIMAX=9 aufgebaut.

	Mode	Exp. ^o	[3/6]			[4/6]			[5/6]		
			v_i	I_{mak}	I_{mik}	v_i	I_{mak}	I_{mik}	v_i	I_{mak}	I_{mik}
cs-VMCSCF	1b ₂	3165.4	3202.6	93	236	3169.3	rf	–	3168.2	135	289
	2a ₁	3070.4	3063.0	6	40	3059.8	10	37	3045.0	366	495
	3a ₁	2152.6	2151.7	56	166	2149.7	46	85	2151.0	61	65
	4a ₁	1386.6	1393.0	12	37	1387.3	11	26	1386.0	22	28
	5a ₁	1116.0	1132.6	201	294	1127.8	35	62	rf	–	–
	6b ₂	977.8	978.0	100	132	974.5	98	118	974.4	97	103
	7b ₁	587.3	611.2	84	128	588.5	53	67	587.5	50	95
	8b ₁	528.4	530.9	110	159	523.3	89	126	523.2	97	105
	9b ₂	439.0	451.0	129	160	438.4	141	165	438.3	111	118
VCASSCF ^p	1b ₂	3165.4	3202.4	rf	–	3169.0	124	326	3168.1	130	209
	2a ₁	3070.4	3063.1	10	41	3059.5	33	66	3059.7	44	155
	3a ₁	2152.6	2151.7	77	118	2149.7	69	88	2151.7	82	87
	4a ₁	1386.6	1393.3	5	25	1387.4	2	12	1385.8	4	9
	5a ₁	1116.0	1132.4	rf	–	1127.9	3	20	1121.4	72	93
	6b ₂	977.8	978.0	127	165	974.3	127	150	974.3	129	133
	7b ₁	587.3	611.3	16	61	588.2	121	141	587.4	148	156
	8b ₁	528.4	531.0	118	168	523.2	121	159	523.2	123	134
	9b ₂	439.0	451.0	119	155	438.1	118	146	438.2	115	120

^oExperimentelle Daten siehe Referenzen [117, 118].

^pVCASSCF Rechnung mit Rotation der Einmodenwellenfunktionen des aktiven mit dem virtuellen und dem aktiven Raum.

C Tabellen Anwendungen

Tabelle C.1: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} (PES: 1D,2D:CCSD(T)/VQZ-3D:CCSD(T)/VTZ; Li_2H_2 :1D,2D:CCSD(T)/VQZ-3D,4D:CCSD(T)/VTZ). Der VCI-Raum wurde mit einer maximalen Anregung der Modals von C1MAX=9 (Li_2O_2 und Li_2H_2) und C1MAX=7 (Li_2F_2) aufgebaut. Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Lithiumdimere mit dem Experiment und der Methoden bezüglich der Anzahl der Konfigurationen des VCI-Raumes (N_I).

Molekül	Mode	Exp. ^a		cs-VMCSCF [4/6]		VCASSCF [4/6]		VCI		FVCI	
		Ne	Ar	ν_i	N_I	ν_i	N_I	ν_i	N_I	ν_i	N_I
Li_2F_2	1 B_{1u}	641	626	643.3	92	643.3	264	643.4	101	643.2	158
	2 A_g			651.5	108	651.5	250	651.6	138	651.5	195
	3 B_{2u}	553	538	555.1	85	555.1	264	555.1	92	555.0	136
	4 B_{3g}			537.8	80	537.8	264	537.7	88	537.6	144
	5 A_g			357.8	76	357.8	250	357.8	86	357.8	112
	6 B_{3u}	287	276	286.6	46	286.6	168	286.6	53	286.6	71
Li_2O_2	1 B_{1u}	810.4	796.0	804.4	129	804.4	264	804.4	177	804.3	249
	2 A_g			770.0	136	770.0	250	769.8	207	769.8	301
	3 A_g			602.1	111	602.1	250	602.1	155	602.1	220
	4 B_{3g}			592.2	106	592.2	264	592.2	141	592.1	205
	5 B_{2u}	455.1	445.5	445.9	104	445.9	264	445.8	135	445.9	187
	6 B_{3u}			87.3	73	87.3	168	88.3	82	87.1	144
Li_2H_2			n- H_2								
	1 A_g			1106.7	139	1106.7	250	1106.4	212	1106.3	275
	2 B_{2u}	995.7	987.1	1012.1	112	1012.1	264	1012.3	143	1012.2	199
	3 B_{1u}	909.8	904.7	907.1	103	907.0	264	907.0	130	906.9	187
	4 B_{3g}			817.7	106	817.7	264	817.7	128	817.5	190
	5 B_{3u}	571.1	571.2	581.4	70	581.4	168	581.4	81	581.4	114
6 A_g			501.4	108	501.4	250	501.5	126	501.5	172	

^aExperimentelle Daten wurden den Referenzen [94–97] entnommen.

Tabelle C.2: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} von Li_2O_2 (PES:1D,2D:CCSD(T)/VQZ-3D,4D:CCSD(T)/VTZ) zum Vergleich des Rechenaufwandes einer 3D- mit einer 4D-Rechnung bezüglich der Anzahl der Konfigurationen des VCI-Raumes (N_I).

Mode	Exp. ^b		3D				4D			
			cs-VMCSCF		VCASSCF		cs-VMCSCF		VCASSCF	
	Ne	Ar	ν_i	N_I	ν_i	N_I	ν_i	N_I	ν_i	N_I
1 B_{1u}	810.4	796.0	804.4	129	804.4	264	808.8	111	808.8	264
2 A_g			770.0	136	770.0	250	771.1	125	771.1	250
3 A_g			602.1	111	602.1	250	602.2	101	602.2	250
4 B_{3g}			592.2	106	592.2	264	594.0	97	594.0	264
5 B_{2u}	455.1	445.5	445.9	104	445.9	264	447.0	95	447.0	264
6 B_{3u}			87.3	73	87.3	168	87.4	73	87.4	168
Echtzeit [CPU/sec] ^c			1593.9		3723.0		76956.2		168422.8	
Relative Zeit [%]			1		2		46		100	

^bExperimentelle Daten (Neon bzw. Argon Matrix) wurden der Referenz [95] entnommen.

^c2.6 GHz AMD Opteron 2382 Prozessor

Tabelle C.3: Fundamentalbanden des Li_2H_2 in cm^{-1} mit *cs*-VMCSCF [4/6] Rechnungen und unter Berücksichtigung von Kernwechselwirkungen (*cc-pwCVnZ/H:cc-pVnZ* Basissatz) und dem Einfluß höherer Terme (CCSDT(Q)).

Mode	Exp. ^d		VPT2	3D			4D		
	n-H ₂	Ne	DFT	CCSD(T) ^e	CCSD(T) ^f	CCSDT(Q) ^g	CCSD(T) ^h	CCSD(T) ⁱ	CCSDT(Q) ^j
1 A _g			1100.7	1097.0	1107.9	1098.8	1106.7	1118.8	1110.6
2 B _{2u}	987.1	995.7	1023.8	985.5	999.5	986.4	1012.1	1026.8	1016.1
3 B _{1u}	904.7	909.8	913.6	886.9	898.2	886.3	907.1	918.9	908.4
4 B _{3g}			823.2	799.4	812.0	800.5	817.7	831.0	820.8
5 B _{3u}	571.2	571.1	593.5	580.9	586.5	577.8	581.4	587.0	578.3
6 A _g			503.7	500.8	507.9	503.4	501.4	508.5	504.1

^dDie experimentellen und die VPT2 Werte sind der Referenz [94] entnommen.

^e1D,2D/VQZ; 3D/VTZ

^f1D,2D/Li:cc-pwCVQZ/H:cc-pVQZ; 3D/Li:cc-pwCVTZ/H:cc-pVTZ

^g1D,2D/Li:cc-pwCVQZ/H:cc-pVQZ; 3D/Li:cc-pwCVTZ/H:cc-pVTZ mit Korrektur der 1D Terme auf CCSDT(Q) Niveau

^h1D,2D/VQZ; 3D,4D/VTZ

ⁱ1D,2D/Li:cc-pwCVQZ/H:cc-pVQZ; 3D,4D/Li:cc-pwCVTZ/H:cc-pVTZ

^j1D,2D/Li:cc-pwCVQZ/H:cc-pVQZ; 3D,4D/Li:cc-pwCVTZ/H:cc-pVTZ mit Korrektur der 1D Terme auf CCSDT(Q) Niveau

Tabelle C.4: Anharmonische Frequenzen des Lithiumfluoridtrimers in cm^{-1} (1D,2D:CCSD(T)AVTZ 3D:MP2/VTZ) mit einer maximalen Gesamtanregung von CIMAX=7 bezüglich der Anzahl der Konfigurationen des VCI-Raumes (N_I).

Mode	Exp. ^d		cs-VMCSCF [4/6]		VCASSCF [4/6] ^e		VCI [4]	
	Ne	Ar	ν_i	N_I	ν_i	N_I	ν_i	N_I
1 E'	736	720.5	723.2	1291	723.3	21036	723.0	2313
2 A' ₂			699.4	828	699.4	21036	699.4	1491
3 E'	509	497.5	494.4	1198	494.3	21036	494.3	2401
4 A' ₁			474.7	982	474.6	21036	474.6	1739
5 A' ₁			292.9	950	293.7	21036	293.0	1856
6 A'' ₂	267	255.2	272.4	528	272.3	21036	272.5	826
7 E'		152.6	151.4	395	151.3	21036	151.4	518
8 E''			143.7	401	143.9	21036	144.0	642

^dExperimentelle Daten wurden den Referenzen [97] für Neon und [119] für Argon entnommen.

^eRechnung wurde mit der von Pfeiffer innerhalb der Diplomarbeit [120] entwickelten polynombasierten Version durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.sofia.usra.edu/index.html>.
- [2] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, England, 2007), second edn.
- [3] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, A. Vargha, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7037 (1983).
- [4] G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **99**, 3093 (1995).
- [5] K. Christoffel, J. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* **85**, 220 (1982).
- [6] J. Bowman, K. Christoffel, F. Tobin, *J. Phys. Chem.* **83**, 905 (1979).
- [7] S. Carter, J. Bowman, N. Handy, *Theor. Chem. Acc.* **100**, 191 (1998).
- [8] O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **119**, 5773 (2003).
- [9] K. Yagi, S. Hirata, K. Hirao, *Theor. Chem. Acc.* **118**, 681 (2007).
- [10] G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **127**, 184109 (2007).
- [11] Y. Scribano, D. M. Benoit, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 384 (2008).
- [12] K. Yagi, S. Hirata, K. Hirao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1781 (2008).
- [13] V. Nagalakshmi, V. Lakshminatayana, G. Sumithra, M. Prasad, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 279 (1994).
- [14] S. Banik, S. Pal, M. D. Prasad, *J. Chem. Phys.* **129** (2008).
- [15] O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **120**, 2149 (2004).
- [16] P. Seidler, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **126**, 204101 (2007).

- [17] H. Meyer, U. Manthe, L. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).
- [18] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H. D. Meyer, *Phys. Rep.* **324**, 1 (2000).
- [19] L. J. Doriol, F. Gatti, C. Iung, H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **129** (2008).
- [20] H.-D. Meyer, F. L. Quere, C. Leonard, F. Gatti, *Chem. Phys.* **329**, 179 (2006).
- [21] H.-D. Meyer, <http://www.pci.uni-heidelberg.de/cms/mctdh.html>.
- [22] F. Culot, J. Lievin, *Theor. Chim. Acta* **89**, 227 (1994).
- [23] F. Culot, F. Laruelle, J. Lievin, *Theor. Chim. Acta* **92**, 211 (1995).
- [24] F. Grein, T. Chang, *Chem. Phys. Lett.* **12**, 44 (1971).
- [25] K. Drukker, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **107**, 363 (1997).
- [26] S. P. Webb, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **113**, 5214 (2000).
- [27] J. Hinze, *J. Chem. Phys.* **59**, 6424 (1973).
- [28] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang and A. Wolf, Molpro, version 2010.1, a package of ab initio programs (2010). See <http://www.molpro.net>.
- [29] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [30] M. Born, V. Fock, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **51**, 165 (1928).
- [31] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover Publications, New York, 1996).
- [32] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [33] S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 61 (1974).

- [34] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 0618 (1934).
- [35] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [36] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [37] J. Čížek, J. Pladus, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 359 (1971).
- [38] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **14**, 545 (1978).
- [39] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **14**, 561 (1978).
- [40] R. J. Bartlett, C. E. Dykstra, J. Paldus, *Advanced Theories and Computational Approaches to the Electronic Structure of Molecules* (C. E. Dykstra (Reidel, Dordrecht), 1984).
- [41] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons, New York, 1970), second edn.
- [42] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* **54**, 347 (1929).
- [43] W. Kutzelnigg, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **94**, 1985 (1991).
- [44] T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **127** (2007).
- [45] G. Knizia, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130** (2009).
- [46] S. Ten-No, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 56 (2004).
- [47] H.-J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74**, 5794 (1981).
- [48] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [49] P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).
- [50] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [51] H.-J. Werner, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II* (John Wiley & Sons Ltd., England, 1987), second edn.
- [52] B. Levy, G. Berthier, *Int. J. Quantum Chem.* **2**, 307 (1968).

- [53] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, M. Gordon, *J. Chem. Phys.* **113**, 1005 (2000).
- [54] S. Carter, S. J. Culik, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **107**, 10458 (1997).
- [55] S. Carter, J. M. Bowman, L. B. Harding, *Spectrochim. Acta A* **53**, 1179 (1997).
- [56] A. L. Kaledin, J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5593 (2007).
- [57] G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **121**, 9313 (2004).
- [58] A. Jäckle, H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **102**, 5605 (1995).
- [59] K. Pflüger, M. Paulus, S. Jagiella, T. Burkert, G. Rauhut, *Theor. Chem. Acc.* **114**, 327 (2005).
- [60] S. Heislbetz, P. Schwerdtfeger, G. Rauhut, *Mol. Phys.* **105**, 1385 (2007).
- [61] G. Rauhut, B. Hartke, *J. Chem. Phys.* **131**, 014108 (2009).
- [62] C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935).
- [63] E. B. Wilson, J. B. Howard, *J. Chem. Phys.* **4**, 260 (1936).
- [64] E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **4**, 313 (1936).
- [65] E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **5**, 617 (1937).
- [66] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- [67] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **19**, 465 (1970).
- [68] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **79**, 943 (1993).
- [69] J. Hougen, *J. Chem. Phys.* **36**, 519 (1962).
- [70] P. Carbonniere, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 365 (2004).
- [71] M. Neff, T. Hrenar, D. Oschetzki, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **134**, 064105 (2010).
- [72] W. Yang, A. Peet, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 98 (1988).
- [73] I. P. Hamilton, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **84**, 306 (1986).

- [74] J. C. Light, I. P. Hamilton, J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [75] H.-D. Meyer, F. Gatti, G. A. Worth, *Multidimensional Quantum Dynamics* (Wiley-VCH, Weinheim, 2009), first edn.
- [76] O. Christiansen et al., Midascpp, molecular interactions, dynamics and simulation chemistry program package in c++, <http://www.chem.au.dk/~midas> (2011).
- [77] R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **92**, 2087 (1988).
- [78] A. Jäckle, H. Meyer, *J. Chem. Phys.* **105**, 6778 (1996).
- [79] G. C. Corey, J. W. T. und D. Lemoine, *Numerical grid methods and their applications to Schrödinger's equation* (Kluwer Academic Publishers, Niederlande, 2010), first edn.
- [80] J. O. Jung, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 10332 (1996).
- [81] L. S. Norris, M. A. Ratner, A. E. Roitberg, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 11261 (1996).
- [82] W. Demtröder, *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden* (Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2003), first edn.
- [83] G. Rauhut, T. Hrenar, *Chem. Phys.* **346**, 160 (2008).
- [84] O. Christiansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2942 (2007).
- [85] G. L. G. Sleijpen, H. A. van der Vorst, *SIAM Review* **42**, 267 (2000).
- [86] M. Neff, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **131**, 124129 (2009).
- [87] M. Neff, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **131**, 229901 (2009).
- [88] S. Heislbetz, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **132**, 124102 (2010).
- [89] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London, 1992), second edn.

- [90] M. Wang, A. J. May, P. J. Knowles, *Computer Physics Communications* **180**, 2673 (2009).
- [91] <http://www.emsl.pnl.gov/docs/global/>.
- [92] A. Chedin, *J. Mol. Spectrosc.* **76**, 430 (1979).
- [93] V. Rodriguez-Garcia, S. Hirata, K. Yagi, K. H. Kimihiko, T. Taketsugu, I. Schweigert, M. Tasumi, *J. Comp. Phys.* **126** (2007).
- [94] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **111**, 6008 (2007).
- [95] X. Wang, L. Andrews, *Mol. Phys.* **107**, 739 (2009).
- [96] R. L. Redington, *J. Chem. Phys.* **102**, 7325 (1995).
- [97] A. Snelson, *J. Chem. Phys.* **46**, 3652 (1967).
- [98] S. Heislbetz, F. Pfeiffer, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **134**, 204108 (2011).
- [99] K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Chem. Phys.* **133**, 024107 (2010).
- [100] <http://www.mrcc.hu>.
- [101] J. S. Ogden, *Spectrochim. Acta A* **33**, 1059 (1977).
- [102] D. E. Reisner, R. W. Field, J. L. Kinsey, H. L. Dai, *J. Chem. Phys.* **80**, 5968 (1984).
- [103] I. W. M. Smith, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77**, 2357 (1981).
- [104] K. Kawaguchi, J. Butler, C. Yamada, S. Bauer, T. Minowa, H. Kanamori, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **87**, 2438 (1987).
- [105] K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.* **96**, 3411 (1992).
- [106] K. Kawaguchi, *Can. J. Phys.* **72**, 925 (1994).
- [107] R. W. Kirk, P. M. Wilt, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 102 (1975).
- [108] A. Ruoff, H. Bürger, S. Biedermann, *Spectrochim. Acta A* **27**, 1359 (1971).
- [109] A. Ruoff, H. Bürger, S. Biedermann, *Bull. Chem. Soc. Japan* **54**, 3546 (1981).

-
- [110] G. Graner, R. Anttila, J. Kauppinen, *Mol. Phys.* **38**, 103 (1979).
- [111] G. Graner, G. Guelachvili, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 215 (1984).
- [112] G. Duxbury, H. Kato, M. L. L. Lerre, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 97 (1981).
- [113] G. Duxbury, M. L. Lerre, *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 326 (1982).
- [114] L. Halonen, G. Duxbury, *J. Chem. Phys.* **83**, 2078 (1985).
- [115] L. Halonen, G. Duxbury, *J. Chem. Phys.* **83**, 2091 (1985).
- [116] L. Halonen, G. Duxbury, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 246 (1985).
- [117] J. Duncan, A. Ferguson, J. Harper, K. Tonge, *J. Mol. Spectrosc.* **125**, 196 (1987).
- [118] J. Duncan, A. Ferguson, J. Harper, K. Tonge, F. Hegelund, *J. Mol. Spectrosc.* **122**, 72 (1987).
- [119] S. Abramowitz, N. Acquista, I. W. Levin, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **72A**, 487 (1968).
- [120] F. Pfeiffer, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2011).