RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND BIOCHEMIE
LEHRSTUHL FÜR THEORETISCHE CHEMIE

RUB

Paarspezifische natürliche Orbitale zur effizienten Berechnung von Coupled-Cluster-Anregungsenergien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

von

Benjamin Helmich

geboren am 22. April 1986 in Berlin

„We've already made so many approximations, why should we be bothered by another one? “

Jeppe Olsen auf der ESQC 2013

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie meinem Doktorvater Prof. Christof Hättig, der mir nicht nur ein spannendes und zugleich anspruchsvolles Promotionsthema gegeben hat, sondern auch zu jedem Zeitpunkt meiner Promotion mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Ich möchte mich auch bei Prof. Volker Staemmler für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Übernahme des Koreferats bedanken. Ich bin auch Dr. Tatiana Korona und Dr. Danylo Kats sowie Dr. Tobias Schwabe für die Zusendung einiger Molekülstrukturen dankbar, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Ich danke auch meinen jetzigen und auch ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe Hättig und des Lehrstuhls für Theoretische Chemie für eine positive und konstruktive Arbeitsatmosphäre. Ich möchte mich an dieser Stelle vor allem bei meinem Büropartner Gunnar Schmitz für eine stets konstruktive Zusammenarbeit bei unseren gemeinsamen Projekten bedanken. Des Weiteren gilt mein Dank dem Systemadministrator des Lehrstuhls für Theoretische Chemie, Dr. Holger Langer, der bei der Wartung und Betreuung der Rechner der Arbeitsgruppe Hättig immer den passenden Ratschlag parat hatte. Sowohl Gunnar Schmitz als auch Dr. Holger Langer waren mir mit dem Korrekturlesen dieser Dissertation eine große Hilfe, wofür ich hier auch meinen Dank aussprechen möchte. Bedanken möchte ich mich auch beim Sekretariat des Lehrstuhls für Theoretische Chemie. Frau Doris Fischer-Niess und Frau Sylke Kohlpoth konnten bei organisatorischen Dingen oft und gerne weiterhelfen.
Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie, insbesondere bei meinen Eltern Simone und Bernd, die mich während meines Studiums und meiner Promotion stets unterstützt und ermutigt haben. Ein besonderer Dank gilt auch meinem Großvater Peter, der mir zu Zeiten meines Studiums bei der Zusammenstellung meiner kleinen Bibliothek an Fachbüchern behilflich war. Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Katharina für das Gegenlesen dieser Arbeit und noch viel mehr für ihre große moralische Unterstützung bedanken.
Am Ende möchte ich mich auch zum einen bei meinem Doktorvater für die Beantragung und zum anderen bei der Turbomole GmbH und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung der Mittel zur Finanzierung meiner Doktorarbeit ganz herzlich bedanken.

Liste der Publikationen mit Bezug zu dieser Arbeit

Publikationen mit hoher Relevanz für diese Arbeit

- Benjamin Helmich & Christof Hättig. Local pair natural orbitals for excited states. *J. Chem. Phys.* **135**, 214106 (2011).
- Benjamin Helmich & Christof Hättig. A pair natural orbital implementation of the coupled cluster model CC2 for excitation energies. *J. Chem. Phys.* **139**, 084114 (2013).
- Benjamin Helmich & Christof Hättig. A pair natural orbital based implementation of ADC(2)-x: Perspectives and challenges for response methods for singly and doubly excited states in large molecules . *Comput. Theor. Chem.*, (2014) im Druck, **DOI**: http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.03.004.

Publikationen mit geringer Relevanz für diese Arbeit

- Christof Hättig, David P. Tew & Benjamin Helmich. Local explicitly correlated second- and third-order Møller-Plesset perturbation theory with pair natural orbitals. *J. Chem. Phys.* **136**, 204105 (2012).
- Gunnar Schmitz, Benjamin Helmich & Christof Hättig. A $\mathcal{O}(N^3)$ scaling PNO–MP2 method using a hybrid OSV–PNO approach with an iterative direct generation of OSVs. *Mol. Phys.* **111**, 2463–2476 (2013).

Inhaltsverzeichnis

Danksagung v

Liste der Publikationen mit Bezug zu dieser Arbeit vii

1 Einleitung 1

2 Berechnung von Anregungsenergien mit Coupled-Cluster und verwandten Methoden 9

2.1 Coupled-Cluster-Methoden 9
2.2 Methoden zweiter Ordnung für den Grundzustand: MP2 und CC2 11
2.3 Coupled-Cluster-Antwort-Theorie 12
2.3.1 Antwort-Theorie für nicht variationelle Methoden 13
2.3.2 Antwort-Theorie für Coupled-Cluster 18
2.4 Iterative Methoden zweiter Ordnung CC2, CIS(D_∞) und ADC(2) 19
2.5 Störungstheoretische (D)-Korrektur für CIS 20
2.6 Erweiterung von ADC(2) 22

3 Paarspezifische natürliche Orbitale für Grund- und angeregte Zustände 23

3.1 Ansätze für paarspezifische virtuelle Orbitale 23
3.2 MP1-PNOs für den Grundzustand 25
3.3 CIS(D)-PNOs für angeregte Zustände 27
3.4 Zustandsspezifische PNO-Entwicklungen 29
3.5 Wahl des besetzten Orbitalraums 31
3.6 Skalierung der PNO-Entwicklung 33
3.6.1 Die Multipol-Entwicklung der Zwei-Elektronen-Integrale 34
3.6.2 Lokalität der Korrelation in einer PNO-Implementierung 36
3.6.3 Untersuchung an lokalen und delokalen π-Systemen 36
3.7 Die RI-Näherung 38
3.8 Beschleunigung der PNO-Erzeugung 41
3.8.1 Orbitalspezifische virtuelle Orbitale 42
3.8.2 Lokale RI-Näherung 43
3.8.3 Erzeugung von PNOs aus OSVs 48
3.8.4 Iterative OSV-Erzeugung 54
3.8.5 Effizienz der beschleunigten PNO-Erzeugung 56

3.9 PNOs für Ladungstransfer-Zustände 59
3.9.1 Fehler der Diagonal-Näherung 59
3.9.2 Ursache des Fehlers 60
3.9.3 Laplace-Transformation für ausgewählte Paare 63
3.9.4 Ladungstransfer-Anregungen in großen Molekülen 66
3.10 Zusammenfassung 69

4 PNO-Coupled-Cluster-Implementierungen für vertikale Anregungsenergien 71
4.1 CC2-Implementierung mit PNOs 71
4.1.1 CC2-Implementierung mit kanonischen MOs 71
4.1.2 Berechnung der Vektorfunktion und der Rechtstransformation . . . 73
4.1.3 Effizienz der Implementierung 77
4.2 Implementierung von PNO-ADC(2)-x 81
4.2.1 Berechnung der transformierten Versuchsvektoren 82
4.2.2 Effizienz der Implementierung 84
4.3 Eigenwerte der Jacobi-Matrix in einer PNO-Implementierung 86
4.3.1 Methoden zur Lösung des Eigenwertproblems 87
4.3.2 Neubestimmung der PNOs für iterative Methoden 88
4.3.3 Bestimmung mehrerer angeregter Zustände 91
4.3.4 Performance der Eigenwert-Bestimmung 97
4.4 Zusammenfassung 101

5 Anwendungen an ausgedehnten Molekülen 103
5.1 PNP in Wasser 103
5.2 Rylendiimide 109
5.3 Zusammenfassung 114

6 Zusammenfassung und Ausblick 115

Abkürzungsverzeichnis 119

Abbildungsverzeichnis

1.1 Konvergenz zur exakten Lösung 2

3.1 Beiträge vom Grund- und angeregten Zustand 30
3.2 Fehler in ω_{es} bei Verwendung von PNOs des Grundzustands 30
3.3 Wahl des besetzten Orbitalraums 33
3.4 Paar-Korrelationsenergien und natürliche Besetzungszahlen 35
3.5 Skalierung und Abschneidefehler der PNO-Entwicklung 37
3.6 Fehler der lokalen RI-Näherung für CIS-Anregungsenergien 46
3.7 Fehler der lokalen RI-Näherung für CIS(D)-Anregungsenergien 47
3.8 Genauigkeit der hybriden OSV-PNO-Näherung 52
3.9 Gesamtrechenzeit für E_{MP2} und die $\omega^{(2)}$-Korrektur 57
3.10 Genauigkeit bei lokalen und Ladungstransfer-Anregungen 60
3.11 Konvergenz von $n_{\bar{a}}^{ij}$ und ${}^{\text{SOS}}\omega_{\text{es}}^{ij}$ bei CT-Zuständen 61
3.12 PNO-Abschneidefehler von ω_{es} und $\omega^{(2)}$ für LE- und CT-Anregungen . . . 66
3.13 CT- und LE-Zustand der Triade 67
3.14 PNO-Fehler in ω_{es} am Beispiel der Triade 68

4.1 Dauer einer Berechnung der CC2-Vektorfunktion 79
4.2 Zeitbestimmende Schritte bei der Berechnung der CC2-Vektorfunktion . . 80
4.3 Vergleich der Rechenzeiten für die CC2-Vektorfunktion und die Rechtstransformation der CC2-Jacobi-Matrix 80
4.4 Skalierung der Implementierung von PNO-ADC(2)-x 86
4.5 Schritte im Davidson-Algorithmus 87
4.6 Konvergenz der Prüfgrößen, der Anregungsenergie und der Residuumsnorm im DA 90
4.7 Konvergenz der Residuumsnorm in einer genäherten Multi-State-Implementierung des DAs 94
4.8 PNO-Fehler der Methoden CIS(D), CC2 und ADC(2)-x für einen Testsatz 99
4.9 Konvergenz der sieben tiefsten Anregungsenergien von Adenin 100

5.1 PNO-CC2-Anregungsenergien von PNP in Wasser 105
5.2 Basissatz-Konvergenz der tiefsten Ionisierungs- und Anregungsenergien für PNP mit der CC2-Methode 107
5.3 Anzahl der PNOs von S_0 und S_1 von PNP im Vakuum und in Wasser-Clustern 108

5.4 Strukturen der Rylendiimide 110
5.5 Vergleich der Anzahl der PNOs für S_0 und S_1 bei unterschiedlichen Basissätzen 113

Tabellenverzeichnis

2.1 Intermediate in der Antwort-Theorie 16

3.1 Intermediate für ω_{gs} 27
3.2 Relative Größe der lokalen RI-Basis 48
3.3 Intermediate für Zwei-Elektron-Integrale bei der PNO-Erzeugung 49
3.4 Intermediate bei der iterativen OSV-Erzeugung 58
3.5 Anteil der Laplace-Paare bei der PNO-Konstruktion 65

4.1 Vektorfunktion und rechtstransformierte Versuchsvektoren im CC2-Modell 72
4.2 Vorberechnete Intermediate in einer PNO-CC2-Implementierung 74
4.3 Weitere Intermediate in einer PNO-CC2-Implementierung 75
4.4 E-Intermediate in einer PNO-CC2-Implementierung 77
4.5 Intermediate einer Implementierung von PNO-ADC(2)-s/x 83
4.6 Zwei-Elektronen-Integrale im ADC(2)-x 85

5.1 Anregungsenergien mit PNO-CC2/aug-cc-pVDZ für den PNP-$(H_2O)_{20}$-Cluster 106
5.2 Anregungsenergien mit PNO-CC2/DZ für die Rylendiimide 111
5.3 Vergleich der experimentellen und PNO-CC2-Anregungsenergien mit verschiedenen Basissätzen für die Rylendiimide 112

1 Einleitung

Ziel der Theoretischen Chemie ist es, Struktur und Eigenschaften von Atomen, Molekülen und kondensierter Materie mithilfe physikalischer Gesetze und Theorien vorherzusagen. Sie hegt den Anspruch, ihre Erkenntnisse nicht bloß aus empirisch gesammelten Information zu erlangen, sondern auch ohne jegliche Vorkenntnis des Systems *ab initio* Vorhersagen zu treffen. Die durch die Theoretische Chemie gewonnenen Ergebnisse können damit unabhängig vom Experiment sein und liefern einen detaillierten Einblick, der experimentellen Methoden oft verwehrt bleibt.
Die entscheidende Größe für molekulare Systeme ist deren Energie, aus der Eigenschaften und experimentell messbare physikalische Größen abgeleitet werden können. Um in mikroskopischen Größenskalen die Energie berechnen zu können, ist die Quantenmechanik erforderlich. Die Energie eines Systems erhält man als Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$H\,\Psi = E\,\Psi, \tag{1.1}$$

bei welcher der Hamilton-Operator H auf die Wellenfunktion Ψ wirkt. Eine exakte (analytische) Lösung der Schrödinger-Gleichung ist allerdings nur für Systeme bekannt, die aus höchstens zwei Teilchen bestehen. Für eine quantenmechanische Behandlung von molekularen Systemen bleiben einem nur Näherungsverfahren, wie verschiedene Ansätze, welche die Wellenfunktion Ψ in Basis-Funktionen entwickeln und deren Entwicklungskoeffizienten numerisch bestimmen. Eine Randbedingung, die Ψ zu erfüllen hat, ist das Pauli-Prinzip, das besagt, dass sich bei der Vertauschung zweier Elektronen i und j, d. h.

$$\Psi(1,\ldots,i,\ldots,j,\ldots,N) = -\Psi(1,\ldots,j,\ldots,i,\ldots,N), \tag{1.2}$$

das Vorzeichen der Wellenfunktion ändert. Da sich die Schrödinger-Gleichung in einer diskreten Basis für Ψ auf ein Eigenwert-Problem zurückführen lässt und damit dem Variationsprinzip unterliegt, ist eine Konvergenz der Energie durch eine systematische Vergrößerung der Basis möglich. Dadurch ergeben sich Hierarchien von Methoden, um die Genauigkeit der Lösung von (1.1) zu verbessern.[1] Bei den sogenannten Wellenfunktionsmethoden werden zunächst die Hartree-Fock-Gleichungen (HF) gelöst, bei denen die Wellenfunktion aus einer Slater-Determinante von Ein-Elektron-Funktionen, den Orbitalen, besteht. In der HF-Theorie spürt jedes Elektron nur die mittlere Wechselwirkung der anderen Elektronen. Die direkte Wechselwirkung der Elektronen, die Coulomb-Korrelation (kurz: Korrelation), fehlt daher in der HF-Theorie. Ferner ist eine Verbesserung der Genauigkeit

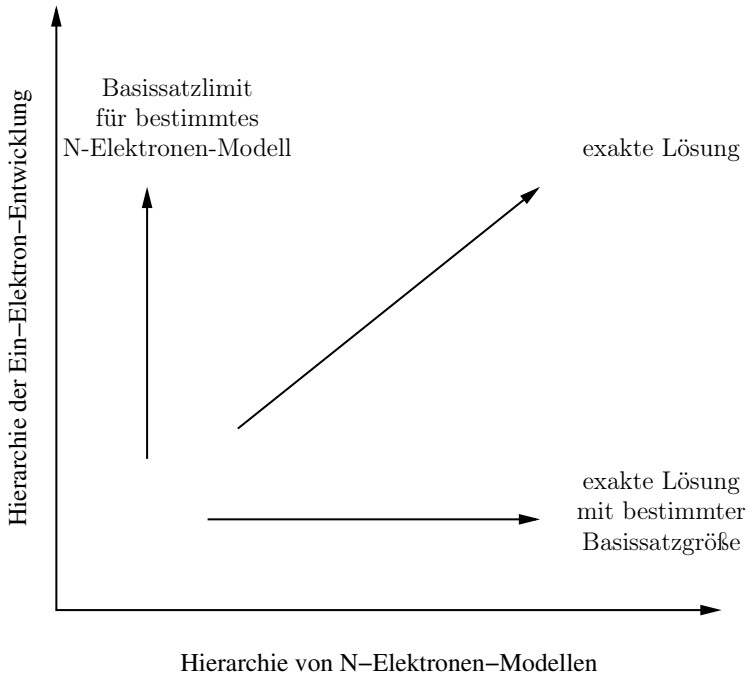


Abbildung 1.1 Konvergenz zur exakten Lösung durch Vergrößerung der Ein-Elektron- und N-Elektronen-Basis (angelehnt an Abb. 5.1 aus Ref. 1)

im HF-Modell nur durch die Vergrößerung der Ein-Elektron-Basis[I] möglich (siehe Abb. 1.1), was jedoch nicht eine systematische Annäherung an die exakte Lösung beinhaltet. Um sich der exakten Lösung systematisch zu nähern, muss sowohl der Ein-Elektron- als auch der N-Elektronen-Basissatz vergrößert werden. Dazu werden Elektronen aus besetzten in virtuelle Orbitale angeregt. Die damit verbundenen angeregten Slater-Determinanten vergrößern die N-Elektronen-Basis. Die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung bei einer bestimmten Basissatzgröße wird durch alle möglichen N-fach-Anregungen erzeugt und wird als Full-Configuration-Interaction-Limit (FCI) bezeichnet. FCI-Rechnungen sind jedoch nur für Systeme mit sehr wenigen Elektronen möglich, da FCI eine faktorielle Skalierung mit der Systemgröße hat.
Wellenfunktionsmethoden, die ihre N-Elektronen-Basis durch angeregte Slater-Determinanten vergrößern, werden auch Post-HF-Methoden genannt. Die wichtigsten Vertreter sind die Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI), die Møller-Plesset-Störungstheorie (MP) und Coupled-Cluster (CC). Im Gegensatz zu MP- und CC-Methoden finden CI-Methoden heutzutage wegen einer fehlenden Größen-Konsistenz kaum noch eine praktische Anwendung. In zweiter Ordnung ist die MP-Methode (MP2) die konzeptionell und rechentechnisch einfachste Post-HF-Methode und wird v. a. bei der Berechnung von Energien und Eigenschaften des Grundzustands verwendet. Die schnellste Konvergenz zum FCI-Limit erzielt man mit CC-Methoden. Diese sind mittlerweile das Standardverfahren für genaue Berechnungen

[I] Wenn es nicht anders vermerkt wird, ist im weiteren Verlauf nur vom Basissatz die Rede.

von Energien und Eigenschaften im Grund- und angeregten Zustand. Post-HF-Methoden ermöglichen zwar eine systematische Verbesserung durch die Vergrößerung des Ein-Elektron- und N-Elektronen-Basissatzes, jedoch besitzen sie ein hohe Skalierung der Rechenkosten mit der Systemgröße. So haben MP2 und CC mit Einfach- (S) und Doppel-Anregungen (D), d. h. (CCSD), eine $\mathcal{N}^5$- bzw. $\mathcal{N}^6$- Skalierung mit der Systemgröße $\mathcal{N}$, HF jedoch nur eine $\mathcal{N}^4$-Skalierung. Zudem besitzen Post-HF-Methoden aufgrund ihrer expliziten Beschreibung wechselwirkender Elektronen eine langsame Konvergenz mit der Basissatzgröße,[2–4] die jedoch durch eine explizite Berücksichtigung des interelektronischen Abstands r_{12} bei der Parametrisierung der Wellenfunktion vermieden werden kann.[5,6] Auch die Behandlung elektronisch angeregter Zustände mit CC-Methoden stellt heutzutage keine Hürde mehr dar. Durch die Entwicklungen der letzten 30 Jahre auf dem Gebiet der Antwort-Theorie[7–9] haben sich CC-Methoden zu einfach anwendbaren Standardverfahren für die Berechnung von Spektren und/oder Eigenschaften elektronisch angeregter Zustände entwickelt.

Eine Alternative zu den wellenfunktionsbasierten Methoden ist die Dichtefunktional-Theorie (DFT), welche die Korrelation (und auch Austausch-Wechselwirkung) der Elektronen im Rahmen einer Ein-Teilchen-Theorie durch Einführung eines Austausch-Korrelation-Funktionals beschreibt.[10,11] Wie auch für HF weisen Berechnungen der Energie und Eigenschaften erster Ordnung mit Kohn-Sham-DFT-Methoden (kurz: DFT) eine inhärente $\mathcal{N}^4$-Skalierung auf. Diese kann jedoch durch die Einführung verschiedenster Näherungen mit linearer Skalierung berechnet werden.[12–18] Ein weiterer Vorteil von DFT ist die schnelle Konvergenz mit der Basissatzgröße, die auf die fehlende explizite Beschreibung der dynamischen Elektronenkorrelation[II] zurückzuführen ist. Der entscheidende Nachteil von DFT gegenüber Wellenfunktionsmethoden ist die fehlende Möglichkeit einer Konvergenz zum FCI-Limit. Somit ist DFT nicht nur ungeeignet für hochgenaue Rechnungen, es liefert oft auch Ergebnisse, die qualitativ falsch sind oder aufgrund fehlender Verlässlichkeit erst experimentell bestätigt werden müssen. Auch die Beschreibung der elektronischen Anregungsprozesse ist mit der zeitabhängigen Dichtefunktional-Theorie (TDDFT) möglich.[19,20] Neben dem Problem der begrenzten systematischen Verbesserung in DFT tauchen hier mit Standard-Funktionalen zusätzliche Probleme bei der Beschreibung von doppelt angeregten Zuständen bzw. Rydberg- und Ladungstransfer-Anregungen auf.[21]

Die eben beschriebenen Single-Reference-Methoden sind jedoch nur geeignet, solange die Elektronen-Struktur qualitativ richtig durch eine einzige Slater-Determinante beschrieben werden kann. Diese Situation ist jedoch nicht mehr gegeben, wenn die Entartung von Zuständen eine wichtige Rolle spielt. In der Praxis tritt das v. a. dann auf, wenn kovalente Bindungen gebrochen werden, sich elektronische Zustände konisch durchschneiden bzw. deren Überkreuzung vermieden wird oder das untersuchte Molekül Metalle mit unvollständig besetzten d- bzw. f-Schalen enthält. In solchen Fällen sollten Multi-Reference-Methoden (MR) verwendet werden, die mehrere Slater-Determinanten durch Erzeugung aller möglichen

[II] Der Einfachheit halber wird im Folgenden ausschließlich von Elektronenkorrelation oder auch Korrelation gesprochen, auch wenn damit die dynamische Elektronenkorrelation gemeint ist.

Anregungen von einer Untermenge von aktiven Orbitalen erzeugen. Die damit verbundene faktorielle Skalierung mit der Größe des aktiven Orbitalraums erlaubt es jedoch nur, Rechnungen an Systemen durchzuführen, deren Anzahl aktiver Orbitale nicht viel größer als 10 ist. Da bei MR-Methoden mehrere Slater-Determinanten verwendet werden, erhält man Energien sowohl für den Grundzustand als auch für die tiefsten angeregten Zustände. Allerdings ist auch im Fall der Anregungsenergien die Anwendbarkeit durch die faktorielle Skalierung der Rechenkosten mit der Anzahl der aktiven Orbitale stark eingeschränkt. Oft ist man interessiert an UV/Vis-Spektren von organischen Chromophoren mit konjugierten π-Systemen, die selbst in mittlerer Größe außer Reichweite für MR-Methoden sind.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung einer effizienten und gleichzeitig genauen Methode zur Beschreibung von angeregten Zuständen. Wegen der schnellen Konvergenz der Energie mit der N-Elektronen-Basis und der Möglichkeit einer einfachen Beschreibung von angeregten Zuständen werden hier CC-Methoden verwendet. Die im weiteren Verlauf geschilderten Prinzipien und Techniken lassen sich aber auch auf MR-Methoden übertragen, was bereits in Ref. 22 gezeigt wurde und nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.

Die Einführung von Näherungen für Rechenmethoden zur Lösung der Schrödinger-Gleichung erfährt seit den Anfängen der Theoretischen Chemie eine ähnlich große Aufmerksamkeit wie die Entwicklung der Rechenmethoden selbst. Für Wellenfunktionsmethoden wurden unterschiedlichste Ansätze vorgeschlagen, die mehrheitlich auf dem Prinzip der Lokalität der Elektronenkorrelation beruhen. Dieses Prinzip nutzt aus, dass zwei Elektronen mit hinreichend großem Abstand R nur mit Energien in der Größenordnung von R^{-6} zur Korrelationsenergie beitragen.[23] Durch diesen raschen Abfall mit dem interelektronischen Abstand wächst die Anzahl der für die Korrelation relevanten Paare von Elektronen nur linear mit der Systemgröße an. Es sollte daher möglich sein, linear skalierende Methoden zur Berechnung der Korrelationsenergie unter Ausnutzung der Lokalität der Elektronenkorrelation zu formulieren. Die prominentesten Näherungsverfahren, die auf diesem Prinzip beruhen, sind bestimmte Integral-Screening-Verfahren[24–27] in der Atomorbital-Basis (AO), die Inkrement-Methoden[28–30] oder die domänenbasierten lokalen Methoden[31–35] in der projizierten AO-Basis (PAO). Die letzten beiden Ansätze wurden bereits erfolgreich bei der Berechnung von CC-Anregungsenergien[36–40] und Eigenschaften im angeregten Zustand[41] verwendet. Weitere Ansätze, die zu einer Reduktion der Skalierung auf $\mathcal{N}^4$ führen, jedoch nicht die Lokalität der Elektronenkorrelation ausnutzen, sind die Tensorhyperkontraktion[42–44] und die spinskalierten Methoden zweiter Ordnung, die nur antiparallele Spinbeiträge berücksichtigen[45–48].

In dieser Arbeit wurde ein alternativer Ansatz zur effizienten und dennoch genauen Berechnung von CC-Anregungsenergien verwendet: die paarspezifischen natürlichen Orbitale (PNOs). Bereits in den 1960er Jahren konnten Edmiston und Krauss[49] feststellen, dass PNOs bei der Berechnung der Korrelationsenergie besser geeignet sind als kanonische Molekül-Orbitale:

> *„... a sufficient number of pair functions to cover the physical space of the system, a set of orbitals, the PNO's, are deduced whose nodal properties are more relevant to the correlation of the system than those of the excited HF molecular orbitals.“*[49]

PNOs erlangten dann in den 1970er Jahren große Popularität.[50–62] Durch die enorme Reduktion des virtuellen Orbitalraums mit der PNO-Näherung waren nun Rechnungen mit Wellenfunktionsmethoden, wie der Coupled-Electron-Pair-Approximation (CEPA) und CI-Methoden, an Molekülen möglich, die mit der damaligen Computer-Hardware außer Reichweite für konventionelle Implementierungen gewesen wären. Die Entwicklung und Anwendung von PNO-Methoden wurden zu dieser Zeit v. a. in Deutschland vorangetrieben, wobei die Arbeitsgruppen von Prof. Kutzelnigg und Prof. Staemmler hier in Bochum ein wesentlicher Teil dieses Prozesses waren. Die Transformation der Zwei-Elektronen-Integrale in die PNO-Basis stellte sich damals jedoch als rechentechnisch zu aufwendig dar, sodass das Interesse an der PNO-Näherung bis auf wenige Ausnahmen[22] bald verloren ging.

Mit dem Aufkommen von effizienten Näherungen zur Zerlegung der Zwei-Elektronen-Integrale[14,63] bestand nun die Möglichkeit, die ursprüngliche Limitierung der PNO-Näherung zu umgehen. Dies wurde jedoch erst im Jahre 2009 von Neese und seinen Mitarbeitern erkannt, was mittlerweile für eine buchstäbliche Wiederbelebung der PNO-Näherung gesorgt hat.[64–67] Sowohl die Effizienz als auch die Genauigkeit der PNO-Implementierung im Vergleich zur konventionellen Wellenfunktionsmethode motivierte auch andere Arbeitsgruppen, die PNO-Näherung über die Berechnung von Korrelationsenergien des Grundzustands hinaus zu verwenden. Zu erwähnen sind hier die von Tew und Hättig eingeführte Erweiterung der PNO-Näherung für explizit korrelierte F12-Methoden[68–71] und technische Aspekte für eine effiziente PNO-MP2-Implementierung[72].

Gerade für die Beschreibung von angeregten Zuständen im Rahmen der Antwort-Theorie ist die Entwicklung von lokalen Methoden deutlich komplizierter als für die Berechnung der Korrelationsenergien des Grundzustands, weil der elektronische Anregungsprozess ausgehend von der korrelierten Wellenfunktion des Grundzustands beschrieben wird. Die Konsequenz daraus ist, dass nicht lokale elektronische Anregungen, z. B. Ladungstransfer-Anregungen, somit auch von nicht lokalen Wellenfunktionsparametern beschrieben werden. Die Ausnutzung der Lokalität der Elektronenkorrelation durch Abstandskriterien, wie sie für den Grundzustand von domänenbasierten lokalen Methoden bzw. Inkrement-Methoden verwendet werden, ist daher ungeeignet. Mit der ersten lokalen Implementierung von CCSD-Anregungsenergien[36], in der abstandsbasierte Korrelationsdomänen des Grundzustands verwendet wurden, erhielt man Fehler von bis zu 2,5 eV. Damit sind die Fehler der lokalen Näherung um mehr als einen Faktor 10 größer als der methodische Fehler von CCSD[73], ein solcher Ansatz ist de facto nicht zu gebrauchen. Erst durch eine Analyse eines Referenz-Anregungsvektors (in allen Fällen CIS) konnten mit diesen beiden Ansätzen Anregungsenergien mit einer Genauigkeit von bis zu 0,1 eV erzielt werden.[37,38,40] In einer späteren Arbeit, konnten die Fehler der domänenbasierten Implementierung von Anregungs-

energien mit dem approximierten CCSD-Modell[74] (CC2) durch eine Aktualisierung des Referenzvektors bis auf 0,01-0,1 eV verringert werden.[39] Die erzielte Genauigkeit ist zwar für Methoden zweiter Ordnung wie CC2 ausreichend, jedoch nicht für eine CC-Methode[75], die approximierte Triples-Anregungen enthält (CC3). Für eine lokale CC3-Implementierung sollte der Fehler der lokalen Näherung kleiner als 0,01 eV sein. Zudem haben die Arbeiten zu den domänenbasierten CC2-Implementierungen gezeigt,[38,39] dass die Größe der virtuellen Basis immer noch zu groß ist, um einen signifikanten Effizienzgewinn gegenüber den konventionellen Methoden beobachten zu können. Ein Vergleich von verschiedenen lokalen Methoden hat jedoch gezeigt,[70] dass man bei gleicher Genauigkeit mit PNOs sehr viel kleinere Orbitalräume erhält als mit PAOs. Ferner kann die Genauigkeit der PNO-Näherung durch einen einzigen Schwellenwert bestimmt werden.[64] Das ist z. B. für die domänenbasierten lokalen Methoden nicht der Fall und verkompliziert die Verwendung der Implementierung für eine breite Gruppe von Anwendern.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung einer niedrig skalierenden PNO-Implementierung für CC-Anregungsenergien[76–78], mit der man, anders als bei bisherigen Versuchen, eine deutliche Einsparung der Rechenzeit erhält, ohne dabei die ursprüngliche Genauigkeit der CC-Methode aufzugeben. Dafür ist zunächst zu zeigen, dass PNOs eine kompakte und robuste Parametrisierung zur Beschreibung von angeregten Zuständen im Formalismus der Antwort-Theorie darstellen. Wichtig ist hierbei, dass man für Zustände mit unterschiedlichem Charakter eine vergleichbare Genauigkeit bei der Verwendung von PNOs erhält. Zudem sollte der Beitrag der PNO-Erzeugung nicht die Gesamtrechenkosten dominieren, um auch für kleine und mittelgroße Moleküle einen Effizienzgewinn gegenüber den konventionellen Methoden zu erzielen. Außerdem ist für eine effiziente und genaue PNO-Implementierung für CC-Anregungsenergien zu zeigen, dass man das Eigenwert-Problem für mehrere Zustände in unterschiedlichen abgeschnittenen PNO-Basen stabil lösen kann, auch wenn die elektronische Anregung nicht mehr zum größten Teil von den Singles beschrieben wird.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kap. 2 werden die Wellenfunktionsmethoden vorgestellt, mit denen später Korrelations- und Anregungsenergien unter Verwendung der PNO-Näherung berechnet werden. Kap. 3 widmet sich der Erzeugung der PNOs für Grund- und angeregte Zustände. Dabei spielt v. a. die Kontrolle der Fehler durch die PNO-Näherung und die Reduktion der Rechenkosten für die PNO-Erzeugung eine große Rolle. Besonders wichtig wird hierbei sein, eine vergleichbare Genauigkeit für lokale und nicht lokale Ladungstransfer-Anregungen mit der PNO-Näherung sicherzustellen. In Kap. 4 werden die PNO-Implementierungen von CC2 und der erweiterten algebraisch-diagrammatischen Konstruktion bis zur zweiten Ordnung[79,80] (ADC(2)-x) für Anregungsenergien vorgestellt und deren Effizienz und Skalierungsverhalten untersucht. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel beschrieben, wie man mehrere angeregte Zustände im Rahmen von lokalen Methoden beschreiben kann, die eine eigene Basis für jeden Zustand verwenden. Auch die Genauigkeit der PNO-Implementierung wird an dieser Stelle für die iterativen Methoden CC2 und ADC(2)-x untersucht. Mit der in dieser Arbeit entwickelten $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-CC2-

Methode werden in Kap. 5 ausgedehnte Systeme untersucht, die für eine konventionelle CC2-Implementierung aufgrund der $\mathcal{N}^5$-Skalierung außer Reichweite sind. In Kap. 6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal zusammengefasst und ein Ausblick für zukünftige Arbeiten gegeben.

2 Berechnung von Anregungsenergien mit Coupled-Cluster und verwandten Methoden

2.1 Coupled-Cluster-Methoden

Der CC-Ansatz wurde zuerst in der Kernphysik von Coester und Kümmel[81,82] entwickelt und später von Čížek[83] zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung für Atome und Moleküle erweitert. Im CC-Ansatz wird eine exponentielle Parametrisierung für die Wellenfunktion verwendet

$$|\mathrm{CC}\rangle = \exp(T)\,|\mathrm{HF}\rangle, \tag{2.1}$$

wobei im Exponenten von Gl. (2.1) der Cluster-Operator

$$T = \sum_i T_i = \sum_{i\mu_i} t_{\mu_i}\,\tau_{\mu_i} \tag{2.2}$$

enthalten ist, der nach den Anregungsklassen i partitioniert werden kann.[1] Der Anregungsoperator τ_{μ_i} wirkt auf den $|\mathrm{HF}\rangle$-Zustand und erzeugt i-fach angeregte Slater-Determinanten, welche die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen explizit beschreiben. Der Beitrag der Einfach- ($i = 1$) und Doppel-Anregungen ($i = 2$) zum Cluster-Operator lässt sich in der zweiten Quantisierung wie folgt ausdrücken:

$$T_1 = \sum_{ai} t_{ai}\,E_{ai}, \tag{2.3}$$

$$T_2 = \frac{1}{2}\sum_{aibj} t_{ab}^{ij}\,E_{ai}E_{bj}. \tag{2.4}$$

Da der in dieser Arbeit entwickelte Formalismus zunächst nur auf geschlossenschalige Moleküle angewendet werden soll, wird die spinfreie Formulierung verwendet. Im spinfreien Formalismus erzeugen die (Singulett-)Ein-Elektron-Anregungsoperatoren

$$E_{ai} = a_{a\alpha}^{\dagger}a_{i\alpha} + a_{a\beta}^{\dagger}a_{i\beta} \tag{2.5}$$

in den Gln. (2.3) und (2.4) angeregte Konfigurationszustandsfunktionen (CSF) $|\mu_i\rangle$ im Singulett-Zustand, wobei E_{ai} und E_{bj} jeweils ein Elektron mit Spin α oder β aus einem besetzten (i und j) in ein virtuelles MO (a und b) anregen. Diese CSFs sind dann Linearkombinationen von angeregten Slater-Determinanten. Die Entwicklungskoeffizienten der angeregten CSFs, t_{μ_i} in den Gln. (2.3) und (2.4), werden Amplituden genannt. Der Vorteil einer exponentiellen Parametrisierung des CC-Ansatzes in Gl. (2.1) gegenüber einem linearen Konfigurationswechselwirkung-Ansatz

$$|\mathrm{CI}\rangle = T\,|\mathrm{HF}\rangle \tag{2.6}$$

ist die Möglichkeit, bei einer abgeschnittenen Entwicklung dennoch alle möglichen N-fach-Anregungen

$$\begin{aligned}\exp(T) = 1 \\ &+ T_1 \\ &+ T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \\ &+ T_3 + T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3 \\ &+ T_4 + T_1T_3 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_1^2T_2 + \frac{1}{24}T_1^4 \\ &\vdots\end{aligned} \tag{2.7}$$

zu erzeugen, was sowohl die schnellere Konvergenz mit den Anregungsniveaus zum FCI-Limit als auch die Größenkonsistenz erklärt.
Setzt man die CC-Wellenfunktion (2.1) in die Schrödinger-Gleichung (1.1) ein und multipliziert von links mit $\exp(-T)$, erhält man

$$H^{\mathrm{T}}|HF\rangle = \exp(-T)H\exp(T)\,|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{HF}\rangle, \tag{2.8}$$

wobei H^{T} ein ähnlichkeitstransformierter Hamilton-Operator ist. Die CC-Energie E_{CC} erhält man durch Projektion von Gl. (2.8) auf den HF-Zustand $\langle\mathrm{HF}|$

$$E_{\mathrm{CC}} = \langle\mathrm{HF}|\,H^{\mathrm{T}}\,|\mathrm{HF}\rangle. \tag{2.9}$$

Die Amplituden, die zur Berechnung der Energie in Gl. (2.9) benötigt werden, sind die Lösungen der CC-Gleichungen[I]

$$\Omega_{\mu_i} = \langle\mu_i|\,H^{\mathrm{T}}\,|\mathrm{HF}\rangle = 0, \tag{2.10}$$

die man durch Projektion von Gl. (2.8) auf die angeregte Projektionsmannigfaltigkeit $\langle\mu_i|$ erhält. Die CC-Gleichungen (2.10) sind i. d. R. nicht linear in den Amplituden t_{μ_i} und

[I] In dieser Arbeit werden ausschließlich die linked CC-Gleichungen verwendet. [84]

werden daher iterativ gelöst, wobei in jeder Iteration die Vektorfunktion Ω_{μ_i} berechnet wird.
Die Bestimmung der CC-Energie und der Amplituden durch Projektion von Gl. (2.8) ist ein wesentlicher Unterschied zu den variationellen Methoden, z. B. HF, Multi-configurational-self-consistent-Field (MCSCF) und CI, welche die Schrödinger-Gleichung durch Minimierung des Energie-Erwartungswertes lösen. Für eine variationelle CC-Methode werden jedoch alle angeregten FCI-Konfigurationszustandsfunktionen benötigt, was die Anwendbarkeit der CC-Methode ohne weitere Näherungen stark einschränkt. Zudem sind signifikante Unterschiede in den Energien zwischen einer variationellen und einer nicht variationellen CC-Methode erst bei Molekülen fernab der Gleichgewichtsstruktur zu beobachten [85] und spielen daher für die in dieser Arbeit gewählte Methodik keine Rolle.
Explizite Ausdrücke für die CC-Bestimmungsgleichungen erhält man durch eine Baker-Campbell-Hausdorff-Entwicklung des ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operators

$$H^{\mathrm{T}} = H + [H,T] + \frac{1}{2}[[H,T],T] + \frac{1}{3!}[[[H,T],T],T] + \ldots \quad . \tag{2.11}$$

Zudem wird im Folgenden aus Gründen der besseren Lesbarkeit der T_1-transformierte Hamilton-Operator [86]

$$\hat{H} = \exp(-T_1)\, H \exp(T_1) \tag{2.12}$$

verwendet. Für CCSD erhält man damit folgende Ausdrücke für die Bestimmungsgleichungen:

$$E_{\mathrm{CCSD}} = \langle \mathrm{HF}|\hat{H} + [\hat{H},T_2]|\mathrm{HF}\rangle, \tag{2.13}$$

$$\Omega_{\mu_1} = \langle \mu_1|\hat{H} + [\hat{H},T_2]|\mathrm{HF}\rangle = 0, \tag{2.14}$$

$$\Omega_{\mu_2} = \langle \mu_2|\hat{H} + [\hat{H},T_2] + \frac{1}{2}[[\hat{H},T_2],T_2]|\mathrm{HF}\rangle = 0. \tag{2.15}$$

2.2 Methoden zweiter Ordnung für den Grundzustand: MP2 und CC2

Die Methoden zweiter Ordnung MP2 und CC2 erhält man durch eine Møller-Plesset-Partitionierung des Hamilton-Operators

$$H = F^{(0)} + \Phi^{(1)} \tag{2.16}$$

in den Fock-Operator $F^{(0)}$ nullter Ordnung und das Fluktuationspotenzial $\Phi^{(1)}$ erster Ordnung. Die beiden Beiträge zum ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operator H^{T} ergeben sich damit zu

$$F^{\mathrm{T}} = F + \sum_{i\mu_i}[F,\tau_{\mu_i}]$$

$$\Phi^{\mathrm{T}} = \Phi + [\Phi,T] + \frac{1}{2}[[\Phi,T],T] + \ldots \quad . \tag{2.17}$$

Bei der Berechnung der MP2-Energie werden nur die Amplituden erster Ordnung gebraucht, die man aus den CC-Gleichungen (2.10)

$$\varepsilon_{\mu_2} t_{\mu_2}^{(1)} = -\langle \mu_2 | \Phi^{(1)} | \mathrm{HF} \rangle \tag{2.18}$$

erhält, wobei $\varepsilon_{\mu_2} = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j$ die Differenz der Orbitalenergien ε_p von besetzten und virtuellen Molekülorbitalen ist. In Gl. (2.18) tauchen für geschlossenschalige Moleküle nur doppelt angeregte CSFs auf,[II] da für alle anderen ($|\mu_i\rangle$ mit $i \neq 2$) die rechte Seite Null wird. Da das Fluktuationspotenzial ein Zwei-Elektronen-Operator ist, verschwinden die Matrixelemente von höher angeregten CSFs $|\mu_i\rangle$ mit $i = 3, \ldots$ und dem HF-Zustand. Auch die Matrixelemente des Fluktuationspotenzials von einfach angeregten CSFs $|\mu_1\rangle$ und dem HF-Zustand verschwinden aufgrund des für geschlossenschalige Systeme geltenden Brillouin-Theorems. Mithilfe der Amplituden aus Gl. (2.18) erhält man die MP-Energie korrekt bis zur zweiten Ordnung in Φ durch Einsetzen von Gl. (2.17) in den Ausdruck für die CC-Energie (2.9)

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{MP2}} &= \langle \mathrm{HF} | F | \mathrm{HF} \rangle + \langle \mathrm{HF} | \Phi + [\Phi, T_2^{(1)}] | \mathrm{HF} \rangle \\ &= E_{\mathrm{HF}} + \langle \mathrm{HF} | [\Phi, T_2^{(1)}] | \mathrm{HF} \rangle. \end{aligned} \tag{2.19}$$

Die CC2-Gleichungen[74] erhält man aus den Bestimmungsgleichungen von CCSD ((2.13) bis (2.15)), indem die Doubles-Amplituden nur in erster Ordnung behandelt werden

$$\Omega_{\mu_2} = \langle \mu_2 | \hat{\Phi} + [F, T_2^{(1)}] | \mathrm{HF} \rangle = 0, \tag{2.20}$$

wobei das Fluktuationspotenzial $\hat{\Phi}$ wie in Gl. (2.12) mit T_1 transformiert wurde. Da für geschlossenschalige Systeme die Brillouin-Bedingung erfüllt ist, hat die T_1-Transformation wegen

$$\langle \mu_2 | [[F, T_1], T_2^{(1)}] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \tag{2.21}$$

keinen Einfluss auf den Fock-Operator.

2.3 Coupled-Cluster-Antwort-Theorie

In den letzten beiden Abschnitten wurde erläutert, wie die Grundzustandsenergie in der CC- oder MP-Theorie durch Projektion der Schrödinger-Gleichung bestimmt wird. In diesem Abschnitt geht es darum, Eigenschaften eines Moleküls, die sich durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung ergeben, mithilfe der Antwort-Theorie[9,87] zu beschreiben. Dabei liegt der Fokus auf der Berechnung von CC-Anregungsenergien.

[II] Das gilt auch für offenschalige Systeme, welche die unrestricted HF-Lösung als Referenz verwenden.

2.3.1 Antwort-Theorie für nicht variationelle Methoden

Die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Systems wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = H|\Psi\rangle, \tag{2.22}$$

welche die Bewegungsgleichung der Quantenmechanik ist. Sowohl die Wellenfunktion $\Psi = \Psi(t,\varepsilon)$ als auch der Hamilton-Operator

$$H(t,\varepsilon) = H^{(0)} + V(t,\varepsilon) \tag{2.23}$$

hängen von der Zeit t und der Stärke ε_X einer oder mehrerer Störungen X ab. Diese Störung bewirkt eine Anregung des System aus seinem Grundzustand, der durch die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$H^{(0)}|\Psi^{(0)}\rangle = E_0|\Psi^{(0)}\rangle \tag{2.24}$$

beschrieben wird, in einen höheren Zustand. Da hier nur die Wechselwirkung eines Systems mit elektromagnetischer Strahlung von Interesse ist, sind die Störungen

$$V(t,\varepsilon) = \sum_{k=-N}^{N} \exp(-i\omega_k t) \sum_X \varepsilon_X(\omega_k)\, X \tag{2.25}$$

periodisch in der Zeit und bestehen aus mehreren monochromatischen Störungen $V^{\omega_k} = \sum_X \varepsilon_X(\omega_k)\, X$. Wie auch im Fall des ungestörten Systems ist es sinnvoll, den Phasen-Faktor $F(t)$ von der Wellenfunktion zu isolieren

$$|\Psi\rangle = \exp(-iF(t))\,|\tilde{\Psi}\rangle. \tag{2.26}$$

Setzt man Gl. (2.26) in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (2.22) ein, erhält man durch Projektion auf die phasenisolierte Wellenfunktion $\langle\tilde{\Psi}|$ die Ableitung des Phasen-Faktors nach der Zeit, die auch als Quasienergie[8,88,89]

$$Q(t,\varepsilon) = \frac{dF}{dt} = \langle\tilde{\Psi}|\left(H - i\frac{\partial}{\partial t}\right)|\tilde{\Psi}\rangle \tag{2.27}$$

bezeichnet wird. Im Grenzfall des störungsfreien Systems $\varepsilon \to 0$ gehen die phasenisolierte Wellenfunktion $|\tilde{\Psi}(\varepsilon,t)\rangle$ in die zeitunabhängige Wellenfunktion $|\Psi^{(0)}\rangle$ und die Quasienergie in die Grundzustandsenergie E_0 über, d. h.

$$\lim_{\varepsilon\to 0}|\Psi\rangle = \lim_{\varepsilon\to 0}\exp(-iF(t))\,|\tilde{\Psi}(\varepsilon,t)\rangle = \exp(-iE_0t)|\Psi^{(0)}\rangle. \tag{2.28}$$

Steht ein System unter dem Einfluss einer periodischer Störungen (2.25) in der Zeit, d. h. $V(t+T) = V(t)$, so lassen sich mithilfe der über eine Periodendauer T zeitlich gemittelten Quasienergie $\{Q(\varepsilon)\}_T$

$$\delta\{Q(\varepsilon)\} = 0, \tag{2.29}$$

$$\frac{d\{Q(\varepsilon)\}_T}{d\varepsilon_X(\omega)} = \{\langle\tilde{\Psi}|X|\tilde{\Psi}\rangle \exp(-i\omega t)\}_T \tag{2.30}$$

die zeitlich gemittelten Variationsbedingungen in Gl. (2.29) und das zeitlich gemittelte Hellmann-Feynman-Theorem in Gl. (2.30) ableiten.[8,90]
In Abs. 2.1 wurde erörtert, warum es sich bei CC um keine variationelle Methode handelt. Allerdings können Energien und Eigenschaften von variationellen und nicht variationellen Methoden mit der Methode der unbestimmten Lagrange-Multiplikatoren in gleicher Art und Weise behandelt werden. Dabei gehen die Bestimmungsgleichungen $\mathbf{e}(\boldsymbol{\lambda}) = \mathbf{0}$ als Nebenbedingungen in ein Lagrange-Funktional ein.[91] So kann auch ein Lagrange-Funktional der Quasienergie

$$L(\boldsymbol{\lambda}(t), \bar{\boldsymbol{\lambda}}(t), t) = Q(\boldsymbol{\lambda}(t), t) + (\bar{\boldsymbol{\lambda}}(t))^T \, \mathbf{e}(\boldsymbol{\lambda}(t), t) \tag{2.31}$$

für nicht variationelle Methoden eingeführt werden, das von zeitabhängigen Wellenfunktionsparametern $\boldsymbol{\lambda}(t)$ und Lagrange-Multiplikatoren $\bar{\boldsymbol{\lambda}}(t)$ abhängt. Durch eine Fourier-Komponenten variationelle Störungstheorie kann das Lagrange-Funktional in Gl. (2.31) und die zeitabhängigen Parameter und Multiplikatoren in den Ordnungen der Störung aus Gl. (2.25) entwickelt werden,[8]

$$L(t) = L^{(0)} + L^{(1)}(t) + L^{(2)}(t) + \ldots \quad , \tag{2.32}$$

$$\boldsymbol{\lambda}(t) = \boldsymbol{\lambda}^{(0)} + \boldsymbol{\lambda}^{(1)}(t) + \boldsymbol{\lambda}^{(2)}(t) + \ldots \quad , \tag{2.33}$$

$$\bar{\boldsymbol{\lambda}}(t) = \bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(0)} + \bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(1)}(t) + \bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(2)}(t) + \ldots \quad , \tag{2.34}$$

wobei die Größen nullter Ordnung zeitunabhängig sind und die höherer Ordnung in den Fourier-Komponenten von $V(t, \varepsilon)$ entwickelt werden, d. h.

$$\boldsymbol{\lambda}^{(1)}(t) = \sum_{k_1=-N}^{N} \exp(-i\omega_{k_1} t) \sum_X \varepsilon_X(\omega_{k_1}) \boldsymbol{\lambda}^X(\omega_{k_1}), \tag{2.35}$$

$$\boldsymbol{\lambda}^{(2)}(t) = \sum_{k_1,k_2=-N}^{N} \exp(-i(\omega_{k_1} + \omega_{k_2})t) \sum_{X,Y} \frac{1}{2} \varepsilon_X(\omega_{k_1}) \varepsilon_Y(\omega_{k_2}) \boldsymbol{\lambda}^{XY}(\omega_{k_1}, \omega_{k_2}). \tag{2.36}$$

Die Beträge höherer Ordnung zum zeitlich gemittelten Lagrange-Funktional der Quasienergie $\{L(\varepsilon)\}_T$ haben folgende Form

$$\{L^{(1)}\}_T = \sum_X \langle X \rangle \, \varepsilon_X(0), \tag{2.37}$$

$$\{L^{(2)}\}_T = \frac{1}{2} \sum_{XY} \sum_{k_1} \langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega_{k_1}} \, \varepsilon_X(-\omega_{k_1}) \, \varepsilon_Y(\omega_{k_1}). \tag{2.38}$$

Dabei können die erste und zweite Ableitung des zeitlich gemittelten Lagrange-Funktionals nach der Stärke der Störung ε_X bzw. ε_X und ε_Y mit dem Erwartungswert $\langle X \rangle$ und der linearen Antwort-Funktion $\langle\langle X;Y \rangle\rangle_{\omega_{k_1}}$ identifiziert werden:

$$\langle X \rangle = L^X(0) = \frac{d\{L^{(1)}\}_T}{d\varepsilon_X(0)}, \tag{2.39}$$

$$\langle\langle X;Y \rangle\rangle_{\omega_{k_1}} = L^{XY}(-\omega_{k_1},\omega_{k_1}) = \frac{d^2\{L^{(2)}\}_T}{d\varepsilon_X(-\omega_{k_1})d\varepsilon_Y(\omega_{k_1})}. \tag{2.40}$$

Damit das zeitlich gemittelte Variationsprinzip (2.29) insgesamt erfüllt ist, muss dieses auch in jeder Ordnung gelten. Das zeitunabhängige Lagrange-Funktional nullter Ordnung

$$\{L^{(0)}\}_T = L(\boldsymbol{\lambda}^{(0)},\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(0)}) = E^{(0)}(\boldsymbol{\lambda}^{(0)}) + (\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(0)})^T\,\mathbf{e}(\boldsymbol{\lambda}^{(0)}) \tag{2.41}$$

hängt nur von den (ungestörten) Parametern $\boldsymbol{\lambda}^{(0)}$ und Multiplikatoren $\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(0)}$ des Grundzustands ab. Die Variationsbedingungen bezüglich der Parameter nullter Ordnung $\boldsymbol{\lambda}^{(0)}$ und $\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(0)}$ führen zu den Antwort-Gleichungen nullter Ordnung

$$0 = \frac{\partial\{L^{(0)}\}_T}{\partial\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(0)}} = \mathbf{e}(\boldsymbol{\lambda}^{(0)}), \tag{2.42}$$

$$0 = \frac{\partial\{L^{(0)}\}_T}{\partial\boldsymbol{\lambda}^{(0)}} = \boldsymbol{\eta} + (\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(0)})^T\mathbf{A}(0). \tag{2.43}$$

Die notwendigen Intermediate der Antwort-Gleichungen sind in Tab. 2.1 zusammengefasst. Durch die Ableitung der Fourier-Komponenten des Lagrange-Funktionals erster Ordnung

$$L^X(0) = \frac{d\{L^{(1)}\}_T}{d\varepsilon_X(0)} = \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\varepsilon_X(0)} + \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\boldsymbol{\lambda}^{(1)}(0)}\boldsymbol{\lambda}^X(0) + (\bar{\boldsymbol{\lambda}}^X(0))^T\frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(1)}(0)} \tag{2.44}$$

nach den Parametern $\boldsymbol{\lambda}^X(0)$ und Multiplikatoren $\bar{\boldsymbol{\lambda}}^X(0)$ erster Ordnung erhält man die Variationsbedingungen erster Ordnung

$$0 = \frac{\partial L^X(0)}{\partial\bar{\boldsymbol{\lambda}}^X(0)} = \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(1)}(0)}, \tag{2.45}$$

$$0 = \frac{\partial L^X(0)}{\partial\boldsymbol{\lambda}^X(0)} = \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\boldsymbol{\lambda}^{(1)}(0)}. \tag{2.46}$$

Setzt man diese in Gl. (2.44) ein, erhält man das verallgemeinerte Hellmann-Feynman-Theorem

$$L^X(0) = \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\varepsilon_X(0)} = \frac{\partial\{Q^{(1)}\}_T}{\partial\varepsilon_X(0)} + (\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(0)})^T\frac{\partial\{\mathbf{e}^{(1)}\}_T}{\partial\varepsilon_X(0)} = \langle X \rangle, \tag{2.47}$$

Tabelle 2.1 Intermediate der Antwort-Gleichungen in nullter und erster Ordnung für eine beliebige nicht variationelle Wellenfunktionsmethode im Allgemeinen und CC im Speziellen.

Ordnung	Intermediat	allgemein	CC
0	$\boldsymbol{\eta}$	$\frac{\partial L^{(0)}}{\partial \boldsymbol{\lambda}^{(0)}}$	$\langle \mathrm{HF}\vert[H^{(0)}, \tau_{\mu_i}]\vert\mathrm{CC}\rangle$
0	$\mathbf{A}(0)$	$\frac{\partial \mathbf{e}^{(0)}(\boldsymbol{\lambda}^{(0)})}{\partial \boldsymbol{\lambda}^{(0)}}$	$\langle \bar{\mu}_i\vert[H^{(0)}, \tau_{\mu_j}]\vert\mathrm{CC}\rangle$
1	$\boldsymbol{\xi}^Y$	$\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial \bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(1)}(\omega_X)\,\partial \varepsilon_Y(\omega_Y)}$	$\langle \mu_i\vert Y\vert\mathrm{CC}\rangle$
1	$\boldsymbol{\eta}^Y$	$\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial \boldsymbol{\lambda}^{(1)}(\omega_X)\,\partial \varepsilon_Y(\omega_Y)}$	$\langle \Lambda\vert[Y, \tau_{\mu_i}\vert\mathrm{CC}\rangle$
1	$\mathbf{A}(\omega_Y)$	$\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial \bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(1)}(\omega_X)\,\partial \boldsymbol{\lambda}^{(1)}(\omega_Y)}$	$A_{\mu_i\nu_j} - \omega_Y\,\delta_{\mu_i\nu_j}$
1	$\mathbf{F}(\omega_Y)$	$\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial \boldsymbol{\lambda}^{(1)}(\omega_X)\,\partial \boldsymbol{\lambda}^{(1)}(\omega_Y)}$	$\langle \Lambda\vert[[H^{(0)}, \tau_{\mu_i}], \tau_{\nu_j}]\vert\mathrm{CC}\rangle$

wonach Eigenschaften erster Ordnung $\langle X\rangle$ mit den Parametern $\boldsymbol{\lambda}^{(0)}$ und Multiplikatoren $\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(0)}$ nullter Ordnung berechnet werden können.
Leitet man die Fourier-Komponenten des Lagrange-Funktionals zweiter Ordnung

$$L^{XY}(\omega_0, \omega_{k_1}) = \frac{d^2\{L^{(2)}\}_T}{d\varepsilon_X(\omega_0) d\varepsilon_Y(\omega_{k_1})} \tag{2.48}$$

ab, erhält man Variationsbedingungen

$$0 = \frac{\partial L^{XY}(\omega_0, \omega_{k_1})}{\partial \bar{\boldsymbol{\lambda}}^{XY}(\omega_0, \omega_{k_1})} = \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial \bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(2)}(\omega_0, \omega_{k_1})}, \tag{2.49}$$

$$0 = \frac{\partial L^{XY}(\omega_0, \omega_{k_1})}{\partial \boldsymbol{\lambda}^{XY}(\omega_0, \omega_{k_1})} = \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial \boldsymbol{\lambda}^{(2)}(\omega_0, \omega_{k_1})} \tag{2.50}$$

für die Parameter zweiter Ordnung $\boldsymbol{\lambda}^{XY}(\omega_0, \omega_{k_1})$ und $\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{XY}(\omega_0, \omega_{k_1})$ und Variationsbedingungen

$$0 = \frac{\partial L^{XY}(\omega_0, \omega_{k_1})}{\partial \bar{\boldsymbol{\lambda}}^{X}(\omega_0)} = \boldsymbol{\xi}^Y + \mathbf{A}(\omega_{k_1})\boldsymbol{\lambda}^Y(\omega_{k_1}) \tag{2.51}$$

für die Parameter erster Ordnung $\boldsymbol{\lambda}^Y(\omega_{k_1})$ und

$$0 = \frac{\partial L^{XY}(\omega_0, \omega_{k_1})}{\partial \boldsymbol{\lambda}^X(\omega_0)} = \boldsymbol{\eta}^Y + \mathbf{F}(\omega_{k_1})\boldsymbol{\lambda}^Y(\omega_{k_1}) + (\bar{\boldsymbol{\lambda}}^Y(\omega_{k_1}))^T\mathbf{A}(-\omega_{k_1}) \tag{2.52}$$

für die Multiplikatoren erster Ordnung $\bar{\boldsymbol{\lambda}}^Y(\omega_{k_1})$. Die Intermediate der Antwort-Gleichungen erster Ordnung (Gln. (2.51) und (2.52)) sind in Tab. 2.1 dargestellt. Durch Einsetzen der Antwort-Gleichungen erster (Gln. (2.51) und (2.52)) und zweiter Ordnung (Gln. (2.49) und (2.50)) in Gl. (2.48) erhält man die lineare Antwort-Funktion

$$\langle\langle X; Y\rangle\rangle_{\omega_Y} = C^{\pm\omega}P(X(\omega_X), Y(\omega_Y))\left(\boldsymbol{\eta}^X + \frac{1}{2}\mathbf{F}(\omega_Y)\boldsymbol{\lambda}^X(\omega_X)\right)^T\boldsymbol{\lambda}^Y(\omega_Y), \tag{2.53}$$

die durch

$$C^{\pm\omega}f^{XY}(\omega_X, \omega_Y) = \frac{1}{2}\left(f^{XY}(\omega_X, \omega_Y) + (f^{XY}(-\omega_X, -\omega_Y))^*\right) \tag{2.54}$$

symmetrisiert wird, um

$$\langle\langle X; Y\rangle\rangle_{\omega_{k_1}} = \langle\langle X; Y\rangle\rangle^*_{-\omega_{k_1}} \tag{2.55}$$

zu erfüllen. Für die lineare Antwort-Funktion in Gl. (2.53) werden nur die Parameter nullter $\boldsymbol{\lambda}^{(0)}$ und erster Ordnung $\boldsymbol{\lambda}^X(\omega_X)$ und die Multiplikatoren nullter Ordnung $\bar{\boldsymbol{\lambda}}^{(0)}$ benötigt. Aus der linearen Antwort-Funktion können Anregungsenergien und Übergangsmomente bestimmt werden, was durch Betrachtung der linearen Antwort-Funktion einer exakten Wellenfunktion

$$\langle\langle X; Y\rangle\rangle_{\omega_Y} = \sum_{i>0}\left\{\frac{\langle 0|X|i\rangle\langle i|Y|0\rangle}{\omega_Y - \omega_i} - \frac{\langle 0|Y|i\rangle\langle i|X|0\rangle}{\omega_Y + \omega_i}\right\} \tag{2.56}$$

deutlich wird. Dabei sind $|i\rangle$ alle Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung $H^{(0)}|i\rangle = E_i|i\rangle$ und $\omega_i = E_i - E_0$ die Anregungsenergien zwischen $|0\rangle$ und $|i\rangle$ mit $i \neq 0$. Die lineare Antwort-Funktion (2.56) hat genau dann eine Polstelle, wenn die Energie des eingestrahlten Lichts ω_Y gleich der An- (ω_i) oder Abregungsenergie ($-\omega_i$) ist. Das Residuum der linearen Antwort-Funktion (2.56) bei der Polstelle $\omega_Y = \omega_i$

$$\lim_{\omega_Y\to\omega_i}(\omega_Y - \omega_i)\langle\langle X; Y\rangle\rangle_{\omega_Y} = \langle 0|X|i\rangle\langle i|Y|0\rangle = S^{0i}_{X,Y} \tag{2.57}$$

ergibt die Oszillatorstärke $S^{0i}_{X,Y}$ der Anregung $0 \to i$, die aus den linken und rechten Übergangsmomenten, d. h. $T^X_{0i} = \langle 0|X|i\rangle$ bzw. $T^Y_{i0} = \langle i|Y|0\rangle$, berechnet werden.

2.3.2 Antwort-Theorie für Coupled-Cluster

Die zeitabhängige CC-Wellenfunktion

$$\begin{aligned} |\mathrm{CC}(t)\rangle &= \exp(-iF(t))|\widetilde{\mathrm{CC}}(t)\rangle \\ &= \exp(-iF(t))\exp(T(t))|\mathrm{HF}\rangle \end{aligned} \tag{2.58}$$

erhält man durch Einsetzen des CC-Ansatzes aus Gl. (2.1) in die allgemeine Form der zeitabhängigen Wellenfunktion in Gl. (2.26). Durch Projektion von Gl. (2.22), d. h. der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, mit der Wellenfunktion (2.58) auf $\langle \mathrm{HF}|$ erhält man die zeitabhängige CC-Quasienergie

$$Q_{\mathrm{CC}}(t) = \langle \mathrm{HF}| \left(H - i\frac{\partial}{\partial t} \right) |\widetilde{\mathrm{CC}}(t)\rangle \tag{2.59}$$

und durch die Projektion auf $\langle \mu_i|$ die zeitabhängigen CC-Gleichungen, die zusammen mit (2.59) das zeitabhängige CC-Quasienergie-Lagrange-Funktional ergeben,

$$L_{\mathrm{CC}}(t) = Q_{\mathrm{CC}}(t) + \sum_{i\mu_i} \bar{t}_{\mu_i}(t)\langle \mu_i|\exp(-T(t)) \left(H - i\frac{\partial}{\partial t} \right) \exp(T(t))|\mathrm{HF}\rangle. \tag{2.60}$$

Der Beitrag nullter Ordnung zu $L_{\mathrm{CC}}(t)$ kann als Erwartungswert des ungestörten Hamilton-Operators

$$L^{(0)}_{\mathrm{CC}} = \langle \Lambda|H^{(0)}|\mathrm{CC}\rangle \tag{2.61}$$

formuliert werden. In Gl. (2.61) ist $|\mathrm{CC}\rangle$ die ungestörte CC-Wellenfunktion und $\langle \Lambda|$ ein Hilfszustand, der Lagrange-Multiplikatoren nullter Ordnung $\bar{t}^{(0)}_{\mu_i}$ enthält, d. h.

$$|\mathrm{CC}\rangle = \exp(T^{(0)})|\mathrm{HF}\rangle, \tag{2.62}$$

$$\langle \Lambda| = \langle \mathrm{HF}| + \sum_{i\mu_i} \bar{t}^{(0)}_{\mu_i}\langle \bar{\mu}_i|, \tag{2.63}$$

$$\langle \bar{\mu}_i| = \langle \mu_i|\exp(-T^{(0)}). \tag{2.64}$$

Die Variation des CC-Lagrange-Funktionals nullter Ordnung $L^{(0)}$ in Bezug auf $\bar{t}^{(0)}_{\mu_i}$ und die Amplituden nullter Ordnung $t^{(0)}_{\mu_i}$ ergibt die Gleichungen nullter Ordnung (2.42) und (2.43). Im Fall von CC handelt es sich bei $\mathbf{e}(\boldsymbol{\lambda}^{(0)})$ um die CC-Vektorfunktion Ω_{μ_i} aus Gl. (2.10). Die zur Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren nullter Ordnung $\bar{t}^{(0)}_{\mu_i}$ benötigten Intermediate $\boldsymbol{\eta}$ und $\mathbf{A}(0)$ sind für CC in Tab. 2.1 aufgelistet.
Für Eigenschaften erster Ordnung ergibt sich aus Gl. (2.47) das verallgemeinerte Hellmann-Feynman-Theorem für CC-Methoden

$$\langle X\rangle_{\mathrm{CC}} = C^{\pm}\,\langle \Lambda|X|\mathrm{CC}\rangle, \tag{2.65}$$

mit dem man reelle Erwartungswerte $\langle X\rangle_{\mathrm{CC}}$ erhält, selbst wenn X nicht reell oder nicht symmetrisch ist. Um Anregungsenergien und Oszillatorstärken berechnen zu können, wird die lineare CC-Antwort-Funktion benötigt. Diese erhält man nach Gl. (2.40) als zweite Ableitung des zeitlich gemittelten CC-Lagrange-Funktionals zweiter Ordnung

$$\begin{aligned}\{L^{(2)}_{\mathrm{CC}}\}_T = \sum_{k=-n}^{n} [\ &\langle\Lambda|[V^{-\omega_k}, T^{(1)}(\omega_k)] + \frac{1}{2}[[H^{(0)}, T^{(1)}(-\omega_k)], T^{(1)}(\omega_k)]|\mathrm{CC}\rangle \\ &- \sum_{\mu_i} \bar{t}^{(1)}_{\mu_i}(-\omega_k)\,[\omega_k t^{(1)}_{\mu_i}(\omega_k)] \\ &+ \sum_{\mu_i} \bar{t}^{(1)}_{\mu_i}(-\omega_k)\,\langle\mu_i|V^{\omega_k} + [H^{(0)}, T^{(1)}(\omega_k)]|\mathrm{CC}\rangle\ ]\end{aligned} \tag{2.66}$$

nach der Stärke der Störung ε und ist in Gl. (2.53) aufgeführt. Da das **F**-Intermediat für CC-Methoden (siehe Tab. 2.1) unabhängig von der Frequenz ω_Y der Störung Y ist, können nur die Amplituden erster Ordnung $t^Y_{\mu_i}(\omega_Y)$ für die Polstellen in der linearen CC-Antwort-Funktion verantwortlich sein. Für die Antwort-Gleichung erster Ordnung (2.51) erhält man für den CC-Ansatz

$$(\mathbf{A} - \omega_Y\mathbf{I})\,\mathbf{t}^Y(\omega_Y) = -\boldsymbol{\xi}^Y \tag{2.67}$$

die CC-Amplituden erster Ordnung $\mathbf{t}^Y(\omega_Y)$. Diese werden genau dann singulär, wenn die Anregungsenergie ω_Y gleich einem der Eigenwerte ω^f der unsymmetrischen Jacobi-Matrix

$$(\mathbf{A} - \omega^f\mathbf{I})\,\mathbf{R}^f = \mathbf{0} \tag{2.68}$$

wird, wobei $\mathbf{R}^f$ die rechten Eigenvektoren von $\mathbf{A}$ sind.

2.4 Iterative Methoden zweiter Ordnung CC2, CIS(D_∞) und ADC(2)

Im Abschnitt 2.3 wurde gezeigt, dass CC-Anregungsenergien im Rahmen der Antwort-Theorie die Polstellen der Antwort-Funktionen, z. B. der in Gl. (2.53), sind und damit den Eigenwerten der Jacobi-Matrix $\mathbf{A}(0)$ aus Tab. 2.1 entsprechen. Für das CC2-Modell[74] erhält man durch Ableiten der Singles- (2.14) und Doubles-Vektorfunktion (2.20) Ω_{μ_i} nach den Amplituden t_{μ_i} mit $i = 1, 2$ die CC2-Jacobi-Matrix

$$A^{\mathrm{CC2}}_{\mu_i\nu_j} = \frac{\partial\Omega^{\mathrm{CC2}}_{\mu_i}}{\partial t_{\nu_j}} = \begin{pmatrix} \langle\mu_1|[\hat{H} + [\hat{H}, T^{(1)}_2], \tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle & \langle\mu_1|[\hat{H}, \tau_{\nu_2}]|\mathrm{HF}\rangle \\ \langle\mu_2|[\hat{H}, \tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle & \delta_{\mu_2\nu_2}\varepsilon_{\nu_2} \end{pmatrix}. \tag{2.69}$$

Durch kleine Änderungen der CC2-Jacobi-Matrix $A^{\mathrm{CC2}}_{\mu_i\nu_j}$ in Gl. (2.69) lassen sich die Jacobi-Matrix der quasientarteten störungstheoretischen Korrektur zweiter Ordnung zum CIS

(CIS(D_∞))[92] und die Säkular-Matrix der algebraisch-diagrammatischen Konstruktion bis zur zweiten Ordnung[79] (ADC(2)) ableiten.[93] CIS(D_∞) enthält nur die Amplituden des Grundzustands in erster Ordnung $t_{\mu_2}^{(1)}$, sodass in der CIS(D_∞)-Jacobi-Matrix $A_{\mu_i\nu_j}^{\mathrm{CIS}(D_\infty)}$ die Ähnlichkeitstransformation mit dem T_1-Operator entfällt und in Gl. (2.69) $\hat{H}$ durch H ersetzt wird. Die CIS(D_∞)-Jacobi-Matrix ist nicht symmetrisch, da der Beitrag der $t_{\mu_2}^{(1)}$-Amplituden $\langle\mu_1|[[H,T_2^{(1)}],\tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle$ im Singles-Singles-Block die Symmetrie bricht. Durch eine Symmetrisierung von $A_{\mu_i\nu_j}^{\mathrm{CIS}(D_\infty)}$ erhält man die sogenannte Säkular-Matrix[III] von ADC(2)

$$\mathbf{M}^{\mathrm{ADC(2)}} = \begin{bmatrix} \langle\mu_1|[H,\tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle + S_{\mu_1\nu_1}\langle\mu_1|[[H,T_2^{(1)}],\tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle & \langle\mu_1|[H,\tau_{\mu_2}]|\mathrm{HF}\rangle \\ \langle\mu_2|[H,\tau_{\mu_1}]|\mathrm{HF}\rangle & \langle\mu_2|[F,\tau_{\mu_2}]|\mathrm{HF}\rangle \end{bmatrix}, \tag{2.70}$$

wobei $S_{\mu_1\nu_1} = \frac{1}{2}\left(A_{\mu_1\nu_1} + A^*_{\nu_1\mu_1}\right)$ ein Symmetrisierungsoperator ist.
Für die eben vorgestellten Methoden zweiter Ordnung sowie für alle anderen CC- und verwandten Methoden höherer Ordnung werden die Anregungsenergien im Formalismus der Antwort-Theorie aus den Eigenwerten der Jacobi-Matrix bestimmt. Diese Matrizen haben die Dimension aller angeregten CSFs bestehend aus Singles, Doubles, etc., sodass eine explizite Berechnung und anschließend eine vollständige Diagonalisierung dieser riesigen Matrizen schon allein aus technischen Gründen entfällt. Des Weiteren ist es für die meisten Anwendungen ausreichend, nur einige wenige der tiefsten Eigenwerte zu bestimmen. Daher werden die Anregungsenergien durch eine iterative Diagonalisierung bestimmt, bei der die Jacobi-Matrix mit Versuchsvektoren von rechts multipliziert wird. Dabei kann eine explizite Berechnung der Jacobi-Matrix durch eine direkte Transformation dieser mit Versuchsvektoren b_{ν_j} für die rechten Eigenvektoren

$$\sigma_{\mu_i} = A_{\mu_i\nu_j} b_{\nu_j} \tag{2.71}$$

vermieden werden.[94] Weitere Details der iterativen Diagonalisierung im Allgemeinen und die notwendigen Anpassungen für eine PNO-Implementierung im Speziellen werden in Abschnitt 4.3 näher erörtert.

2.5 Störungstheoretische (D)-Korrektur für CIS

In der von Head-Gordon *et al.* vorgeschlagenen CIS(D)-Methode wird eine nicht iterative störungstheoretische Näherung zweiter Ordnung für die CCSD-Eigenwert-Gleichungen eingeführt.[95] Die Jacobi-Matrix nullter Ordnung besteht im Singles-Singles-Block aus der CIS-Jacobi-Matrix

$$A_{\mu_1\nu_1}^{(0)} = \langle\mu_1|[H,\tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle \tag{2.72}$$

[III] Der Einfachheit halber wird nicht länger zwischen Jacobi- und Säkular-Matrix unterschieden. Beide werden von nun an als Jacobi-Matrix bezeichnet.

und im Doubles-Doubles-Block aus Fock-Matrixelementen. Die Eigenwerte $\omega^{(0)}$ und Eigenvektoren $E^{(0)}_{\nu_1}$ nullter Ordnung für Einfach-Anregungen

$$A^{(0)}_{\mu_1\nu_1} E^{(0)}_{\nu_1} = \omega^{(0)} \delta_{\mu_1\nu_1} E^{(0)}_{\nu_1} \tag{2.73}$$

sind CIS-Anregungsenergien und CI-Singles-Amplituden. Für Beiträge höherer Ordnung zur Jacobi-Matrix wird die MP-Störungstheorie mit $H = F + \Phi$ verwendet. Damit erhält man mit $||E^{(0)}_{\mu_1}|| = 1$ eine Korrektur zur Anregungsenergie erster Ordnung

$$\omega^{(1)} = E^{(0)}_{\mu_1} A^{(1)}_{\mu_1\nu_1} E^{(0)}_{\nu_1} = 0, \tag{2.74}$$

die Null wird und die Eigenvektoren erster Ordnung

$$E^{(1)}_{\mu_2} = -(A^{(0)}_{\mu_2\nu_2} - \omega^{(0)}\delta_{\mu_2\nu_2})^{-1} A^{(1)}_{\nu_2\nu_1} E^{(0)}_{\nu_1}. \tag{2.75}$$

Die störungstheoretische Doubles-Korrektur (D) zweiter Ordnung $\omega^{(2)}$ ist dann gegeben durch

$$\omega^{(2)} = E^{(0)}_{\mu_1} A^{(2)}_{\mu_1\nu_1} E^{(0)}_{\nu_1} + E^{(0)}_{\mu_1} A^{(1)}_{\mu_1\nu_2} E^{(1)}_{\nu_2}. \tag{2.76}$$

Durch Einsetzen der Matrixelemente des Doubles-Doubles- ($A^{(0)}_{\mu_2\nu_2}$) und Doubles-Singles-Blocks ($A^{(1)}_{\mu_2\nu_1}$) der CIS(D_∞)-Jacobi-Matrix in nullter und erster Ordnung in Gl. (2.75) besitzen die Doubles-Amplituden des angeregten Zustands erster Ordnung $E^{(1)}_{\mu_2}$ folgende Form

$$\left(\varepsilon_{\mu_2} - \omega^{(0)}\right)\, E^{(1)}_{\mu_2} = -\langle \mu_2 | [\Phi, E^{(0)}_{\nu_1}] | \mathrm{HF} \rangle \tag{2.77}$$

und sind damit sehr ähnlich zu den MP1-Amplituden des Grundzustands in Gl. (2.18). Setzt man die Matrixelemente des Singles-Singles- ($A^{(2)}_{\mu_1\nu_1}$) und Singles-Doubles-Blocks ($A^{(1)}_{\mu_1\nu_2}$) der CIS(D_∞)-Jacobi-Matrix in zweiter und erster Ordnung in Gl. (2.76) ein, erhält man zur (D)-Korrektur $\omega^{(2)}$ zwei Beiträge[96]

$$\begin{aligned} \omega^{(2)} &= \langle E^{(0)}_{\mu_1} | [[\Phi, E^{(0)}_{\mu_1}], T^{(1)}_{\mu_2}] | \mathrm{HF} \rangle + \langle E^{(0)}_{\mu_1} | [\Phi, E^{(1)}_{\mu_2}] | \mathrm{HF} \rangle \\ &= \omega_{\mathrm{gs}} + \omega_{\mathrm{es}}. \end{aligned} \tag{2.78}$$

Der erste Beitrag ω_{gs} in Gl. (2.78) ist abhängig von den MP1-Amplituden $t^{(1)}_{\mu_2}$ und berücksichtigt den Einfluss von Korrelationseffekten im Grundzustand auf die Anregungsenergie. Der zweite Beitrag ω_{es} in Gl. (2.78) hängt von den Doubles-Amplituden des angeregten Zustands $E^{(1)}_{\mu_2}$ ab und berücksichtigt die Korrelation im angeregten Zustand. Dieser Beitrag besitzt die gleiche Form wie der Korrelationsbeitrag zur MP2-Energie in Gl. (2.19). Lediglich $t^{(1)}_{\mu_2}$ wurde in ω_{es} aus Gl. (2.78) gegen $E^{(1)}_{\mu_2}$ ausgetauscht. Die gesamte CIS(D)-Anregungsenergie

$$\omega^{\mathrm{CIS(D)}} = \omega^{(0)} + \omega_{\mathrm{gs}} + \omega_{\mathrm{es}} \tag{2.79}$$

ergibt sich somit aus der CIS-Anregungsenergie $\omega^{(0)}$ und den Korrektur-Termen für den Korrelationsbeitrag vom Grund- (ω_{gs}) und angeregten Zustand (ω_{es}).

2.6 Erweiterung von ADC(2)

Nach Trofimov und Schirmer erhält man durch den Austausch des Fock-Operators durch den vollständigen Hamilton-Operator $H = F + \Phi$ im Doubles-Doubles-Block der ADC(2)-Jacobi-Matrix

$$\mathbf{M}^{\text{ADC(2)-x}}_{\mu_2,\nu_2} = \langle \mu_2 | [H, \tau_{\nu_2}] | \text{HF} \rangle \tag{2.80}$$

die Methode ADC(2)-x.[80] Wie auch das strikte ADC(2) (ADC(2)-s) beschreibt ADC(2)-x einfach angeregte Zustände in zweiter Ordnung und führt für diese Zustände zu keiner Verbesserung der Genauigkeit. Hingegen werden doppelt angeregte Zustände von ADC(2)-x in erster Ordnung beschrieben, von ADC(2)-s aber nur in nullter Ordnung. Daher findet man im Unterschied zu ADC(2) für ADC(2)-x häufig auch doppelt angeregte Zustände im Spektrum der tiefsten angeregten Zustände wieder, die man v. a. bei konjugierten π-Systemen beobachten kann.[97]
Trotz der Möglichkeit einer qualitativen Beschreibung von doppelt angeregten Zuständen ist die methodische Genauigkeit von ADC(2)-x vergleichbar mit der von CIS, was ADC(2)-x damit sogar für qualitative Untersuchungen unbrauchbar macht.[78] Der methodische Fehler von ADC(2)-x äußert sich in einer systematischen Rotverschiebung der Anregungsenergien im Vergleich zum FCI-Limit.[78,80,98,99] Diese Absenkung der Anregungsenergie für ADC(2)-x wird verursacht durch den Beitrag des Fluktuationspotenzials im Doubles-Doubles-Block der Jacobi-Matrix, der für einfach angeregte Zustände in einer störungstheoretischen Analyse ähnlich zu der im Abschnitt 2.5 in dritter Ordnung

$$\omega^{(3)}_{\text{es}} = \langle E^{(1)}_{\mu_2} | [\Phi, E^{(1)}_{\mu_2}] | \text{HF} \rangle \tag{2.81}$$

zur Anregungsenergie beiträgt. Dieser Beitrag zur Anregungsenergie in Gl. (2.81) hat eine starke Ähnlichkeit mit dem Korrelationsbeitrag der MP-Störungstheorie dritter Ordnung (MP3) für den Grundzustand

$$E_{\text{MP3}} = \langle T^{(1)}_{\mu_2} | [\Phi, T^{(1)}_{\mu_2}] | \text{HF} \rangle. \tag{2.82}$$

Der Korrelationsbeitrag des Grundzustands ω_{gs} von ADC(2)-x trägt jedoch wie auch für ADC(2)-s nur in zweiter Ordnung zur Anregungsenergie bei. Im Allgemeinen führt ω_{gs} zu einer Erhöhung und ω_{es} zu einer Absenkung der Gesamt-Anregungsenergie.[96] Durch den zusätzlichen Beitrag dritter Ordnung $\omega^{(3)}_{\text{es}}$ wird daher die Anregungsenergie von ADC(2)-x sehr viel stärker abgesenkt als die von ADC(2)-s. Diese Disbalance in der Beschreibung der Korrelation des Grund- und angeregten Zustands verursacht eine systematische Rotverschiebung der Anregungsenergien von ADC(2)-x.
Die im Abschnitt 4.2 vorgestellte PNO-Implementierung des ADC(2)-x ist eher dadurch motiviert, die Genauigkeit und Effizienz der PNO-Näherung zu analysieren, als damit anwendungsbezogen elektronische Anregungen in ausgedehnten Molekülen zu studieren.

3 Paarspezifische natürliche Orbitale für Grund- und angeregte Zustände

3.1 Ansätze für paarspezifische virtuelle Orbitale

Für Systeme, die in nullter Ordnung qualitativ richtig durch die HF-Lösung beschrieben werden können, erhält man den Hauptteil der Korrelationsenergie mithilfe der Møller-Plesset-Störungstheorie bereits in zweiter Ordnung. Die dafür benötigte Wellenfunktion erster Ordnung (MP1) liefert für solche Systeme eine qualitativ richtige Beschreibung der dynamischen Elektronenkorrelation. Die MP1-Amplituden t_{μ_2} können daher zu Analysezwecken verwendet werden, um die für die Elektronenkorrelation signifikanten Orbitale zur Beschreibung des virtuellen Orbitalraums zu bestimmen. Somit sollte eine Untermenge dieser Orbitale sowohl für MP2 als auch für Methoden höherer Ordnung ausreichend sein, um den Hauptteil der Korrelationsenergie zu berechnen.
Die ersten, die auf diese Art und Weise die Anzahl der virtuellen Orbitale reduzierten, waren Barr und Davidson.[100] In deren Arbeit wurde ein Satz von virtuellen Orbitalen durch Diagonalisierung des Virtuell-virtuell-Blocks der Ein-Elektron-Dichtematrix mit einer Wellenfunktion erster Ordnung erzeugt (siehe Abs. 3.2). Eine Untermenge dieser natürlichen Orbitale wurde dann als globaler Satz von aktiven virtuellen Orbitalen, die auch als Frozen-natural-Orbitals (FNOs) bezeichnet werden, für alle besetzten Orbitale und Paare von besetzten Orbitalen verwendet. Adamowicz und Bartlett haben diesen Ansatz weiterentwickelt und konnten eine höhere Genauigkeit bei gleicher Größe des aktiven Orbitalraums durch einen optimierten Satz von virtuellen Orbitalen erzielen, bei dem das Hylleraas-Funktional durch Ableitung nach den Amplituden und virtuellen Orbitalkoeffizienten minimiert wird.[101,102] Der unschlagbare Vorteil der FNOs ist die einfache technische Umsetzbarkeit. Nachdem FNOs erzeugt wurden, müssen nach einer Kanonisierung lediglich die Energien und Koeffizienten der kanonischen virtuellen Orbitale durch die der FNOs ausgetauscht werden. Der Nachteil von FNOs ist jedoch ein eher moderater Effizienzgewinn gegenüber den konventionellen Methoden, da weit entfernten Paaren der gleiche virtuelle Orbitalraum zugewiesen wird, wie Paaren, die sich in räumlicher Nähe zueinander befinden. Die Skalierung der Methode mit der Systemgröße ist bei Verwendung von FNOs daher gleich der Skalierung bei Verwendung von kanonischen MOs (CMOs). Eine lineare Skalierung für Wellenfunktionsmethoden kann nur durch eine paarspezifische aktive virtuelle Orbitalbasis erzielt werden.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten einen komprimierten Satz von paarspezifischen virtuellen Orbitalen zu erzeugen.[69] In dieser Arbeit werden PNOs als virtuelle Orbitalbasis verwendet, wie sie bereits seit den 1970er Jahren durch die Arbeiten von Meyer[50,51] bekannt sind. Dabei wird eine Testwellenfunktion erster Ordnung $t_{\mu_2}^{(1)}$ für jedes Paar analysiert und eine paarspezifische Untermenge von virtuellen Orbitalen $|\bar{a}_{ij}\rangle$ ausgewählt (siehe Abs. 3.2). Eine Alternative zu den PNOs sind die von Pulay vorgeschlagenen projizierten Atomorbitale (PAOs).[31] Bei der Bestimmung von PAOs werden zunächst die besetzten Orbitale aus den Atomorbitalen herausprojiziert. Danach werden die besetzten Orbitale lokalisiert[103–105] und für jedes lokalisierte besetzte Orbital (LMO) lokale Orbitaldomänen bestimmt. Diese enthalten alle PAOs einer Untermenge von Atomen, die in der Nähe des LMOs liegen. Liegen zwei LMOs in räumlicher Nähe zueinander, werden die beiden Orbitaldomänen zu einer Paardomäne vereinigt. Diese enthält einen linearunabhängigen Satz von PAOs $|\mu_{ij}\rangle$ der beiden Orbitaldomänen. In ähnlicher Art und Weise erhält man einen Satz von virtuellen Orbitalen, bei dem eine Testwellenfunktion $t_{\mu_2}^{(1)}$ für jedes Orbital (d. h. Diagonalpaar $i = j$) analysiert wird. Ähnlich zu den PAOs wird in der von Yang *et al.* vorgeschlagenen orbitalspezifischen virtuellen Basis (OSVs) durch Vereinigung der OSV-Basen der am Paar beteiligten LMOs eine paarspezifische Basis erzeugt.[106]
Bei der Berechnung der PAOs und Domänen geht (zumindest für den Grundzustand) keine Information über eine Testwellenfunktion ein. Hingegen wird für OSVs und PNOs eine Testwellenfunktion für jedes Orbital bzw. Orbitalpaar analysiert. Daher sind die Rechenkosten für die Erzeugung der PNOs größer als die der OSVs, die wiederum größer sind als die der PAOs. Ähnlich verhält es sich bei der Transformation der Zwei-Elektronen-Integrale von der AO- in die lokale virtuelle Basis. Auch hier haben die Transformationen in die PAO- und PNO-Basis die geringsten bzw. größten Rechenkosten. Die Rechenkosten der Transformation in die OSV-Basis liegen größenmäßig zwischen den beiden. Die Genauigkeit der PAO-Näherung hängt stark davon ab, wie die Domänen ausgewählt wurden und lässt sich aufgrund einer eingeschränkten Fehlerkontrolle (besonders für angeregte Zustände[37–39]) oft nur schwer vorhersagen. Eine Verbesserung der Genauigkeit bei gleicher Größe der virtuellen Basis zum einen und eine systematischere Fehlerkontrolle zum anderen kann mit den OSVs erzielt werden.[107] Von den drei paarspezifischen virtuellen Basen liefern jedoch PNOs die höchste Genauigkeit.[70] Da eine höhere Genauigkeit bei gleicher Größe des paarspezifischen virtuellen Orbitalraums gleichbedeutend ist mit einem verkleinerten Orbitalraum bei gleicher Genauigkeit, ist mit PNOs auch der größte Effizienzgewinn gegenüber der konventionellen Implementierung mit kanonischen virtuellen Orbitalen zu erwarten, sobald die PNOs erzeugt und die Zwei-Elektronen-Integrale in die PNO-Basis transformiert wurden. Die Nachteile der PNOs gegenüber den PAOs und OSVs sind die höheren Rechenkosten durch die PNO-Erzeugung und Integraltransformation. Diese können allerdings durch die intermediäre Nutzung von PAOs[66] oder OSVs[69,70] sowohl bei der PNO-Erzeugung als auch bei der Integraltransformation reduziert werden (siehe Abs. 3.8).

Bei den in diesem Kapitel eingeführten OSV- und PNO-Basen tauchen zusätzliche Indices an den virtuellen Orbitalen auf, um die Abhängigkeit von den LMOs bzw. Paaren von LMOs zu symbolisieren. Für eine übersichtliche Darstellung der Formeln wird daher im Folgenden die Einsteinsche Summenkonvention verwendet. Es werden jedoch Summenzeichen ausgeschrieben, wenn die Indices voneinander abhängig sind, z. B. $i \leq j$.

3.2 MP1-PNOs für den Grundzustand

In der Møller-Plesset-Störungstheorie wird die Korrelationsenergie zweiter Ordnung

$$E^{(2)} = \sum_{i \leq j} e_{ij}^{(2)} = \sum_{i \leq j} \frac{2}{1+\delta_{ij}} L_{ab}^{ij} \, t_{ab}^{ij} \tag{3.1}$$

mit den Amplituden erster Ordnung (MP1-Amplituden) berechnet,

$$t_{ab}^{ij} = -\frac{K_{ab}^{ij}}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}. \tag{3.2}$$

Hierbei sind $K_{ab}^{ij} = (ai|bj)$ und $L_{ab}^{ij} = 2\,K_{ab}^{ij} - K_{ba}^{ij}$ Zwei-Elektronen-Integrale und ε_p Orbitalenergien kanonischer MOs für den besetzten ($p = i, j$) und virtuellen ($p = a, b$) Orbitalraum.
Eine Strategie zur Komprimierung des virtuellen Orbitalraums ist eine Selektion der größten Beiträge zur Paarkorrelationsenergie $e_{ij}^{(2)}$. Diese können durch eine Singulärwert-Zerlegung der, i. d. R. nicht symmetrischen, Amplituden für jedes Paar und eine anschließende Selektion anhand der Singulärwerte gewählt werden. Es ist jedoch im Hinblick auf eine Implementierung sinnvoller, die symmetrischen Paarbeiträge zur korrelierten Ein-Elektron-Dichtematrix (kurz: Paardichten)

$$D_{ab}^{ij} = 2(\tilde{t}_{ac}^{ij} \, t_{bc}^{ij} + \tilde{t}_{ca}^{ij} \, t_{cb}^{ij}), \tag{3.3}$$

$$\tilde{t}_{ab}^{ij} = 2\,t_{ab}^{ij} - t_{ba}^{ij} \tag{3.4}$$

zu diagonalisieren

$$d_{a\bar{a}}^{ij} D_{ab}^{ij} d_{b\bar{b}}^{ij} = n_{\bar{a}}^{ij} \delta_{\bar{a}\bar{b}}. \tag{3.5}$$

Die Eigenwerte $n_{\bar{a}}^{ij}$ von D_{ab}^{ij} sind paarspezifische natürliche Besetzungszahlen (kurz: Besetzungszahlen) und die Eigenvektoren $d_{a\bar{a}}^{ij}$ PNOs entwickelt in virtuellen CMOs. Die Besetzungszahlen $n_{\bar{a}}^{ij}$ zeigen eine schnelle Konvergenz gegen Null und können somit zur Selektion der PNOs verwendet werden. Es werden nur jene PNOs weiter verwendet, für die gilt: $n_{\bar{a}}^{ij} \geq T_{\mathrm{PNO}}$. Zur Ableitung der Ausdrücke für die Berechnung der Korrelationsenergie ist es sinnvoll, einen Projektor,

$$Q_{ab}^{ij} = d_{a\bar{c}}^{ij} \, d_{b\bar{c}}^{ij}, \tag{3.6}$$

vom virtuellen CMO- in den abgeschnittenen PNO-Raum zu definieren. Dieser wirkt auf den Doubles-Teil der Wellenfunktionsparameter

$$t_{ab}^{ij} \to Q_{aa'}^{ij}\, t_{a'b'}^{ij}\, Q_{bb'}^{ij} = d_{a\bar{a}}^{ij}\, t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}\, d_{b\bar{b}}^{ij}. \tag{3.7}$$

Die Korrelationsenergie zweiter Ordnung berechnet sich in der PNO-Basis demnach als

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{i\leq j} \frac{2}{1+\delta_{ij}} L_{ab}^{ij}\, Q_{aa'}^{ij}\, t_{a'b'}^{ij}\, Q_{bb'}^{ij} \\ &= \sum_{i\leq j} \frac{2}{1+\delta_{ij}}\, L_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}\, t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}. \end{aligned} \tag{3.8}$$

PNOs mit den größten Besetzungszahlen liegen räumlich betrachtet in der Nähe von Paaren besetzter Orbitale, die selbst nahe beieinander liegen. Die Konvergenz der Besetzungszahlen kann daher verbessert werden, indem man zur Darstellung des besetzten Orbitalraums LMOs verwendet. Damit gibt es gleichzeitig weniger PNOs mit Besetzungszahlen $n_{\bar{a}}^{ij} \geq T_{\mathrm{PNO}}$, was zu einer weiteren Verkleinerung des virtuellen Orbitalraums führt. Allerdings können bei der Verwendung von besetzten LMOs die MP1-Amplituden t_{ab}^{ij} nicht länger, wie in Gleichung (3.2), direkt aus den Orbitalenergien ε_p berechnet werden, da der Besetzt-besetzt-Block der Fock-Matrix F_{ij} nicht diagonal ist. Für den Grundzustand werden daher die MP1-Amplituden bei der Erzeugung der PNOs

$$t_{ab}^{ij} \approx -\frac{K_{ab}^{ij}}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - F_{ii} - F_{jj}} \tag{3.9}$$

durch die sogenannte Diagonal-Näherung approximiert, bei der die Außerdiagonalelemente F_{ij} vernachlässigt werden. Zur Berechnung von $E^{(2)}$ bei Verwendung von LMOs werden die MP1-Amplituden in der PNO-Basis $t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}$ durch die linearen Gleichungen

$$0 = K_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} + P_{i\bar{a},j\bar{b}}\Big(\varepsilon_{\bar{a}_{ij}}\, t_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} - F_{ik}\, S_{\bar{a}\bar{c}}^{ij,kj}\, t_{\bar{c}\bar{d}}^{kj}\, S_{\bar{b}\bar{d}}^{ij,kj}\Big) \tag{3.10}$$

bestimmt. Der Operator $P_{ia,jb}$ symmetrisiert eine Funktion f_{ab}^{ij} in den Indexpaaren (ia) und (jb), d. h. $P_{ia,jb} f_{ab}^{ij} = f_{ab}^{ij} + f_{ba}^{ji}$. Da PNOs durch Diagonalisierung für jedes einzelne Paar erzeugt werden, sind diese zwar innerhalb eines Paares orthonormal, haben jedoch einen Überlapp $S_{\bar{a}\bar{b}}^{ij,kl} = d_{c\bar{a}}^{ij}\, d_{c\bar{b}}^{kl}$ für unterschiedliche Paare. In Gl. (3.10) ist der Virtuell-virtuell-Block der Fock-Matrix in der PNO-Basis diagonal

$$F_{ac} d_{c\bar{a}}^{ij} = \varepsilon_{\bar{a}_{ij}}\, d_{a\bar{a}}^{ij}, \tag{3.11}$$

da die PNOs nach ihrer Erzeugung kanonisiert werden.
An dieser Stelle sollen noch einige Anmerkungen zur Notation gemacht werden. Indices, die von anderen Indices abhängen, erscheinen tiefgestellt wie die Eigenwerte des Virtuell-virtuell-Blocks der Fock-Matrix in der PNO-Basis $\varepsilon_{\bar{a}_{ij}}$ für ein Paar ij. Es ist jedoch übersichtlicher,

Tabelle 3.1 Intermediate zur Berechnung des Grundzustandsbeitrags ω_{gs} zur $\omega^{(2)}$-Korrektur für CMOs und PNOs.

CMOs	PNOs
$\omega_{\text{gs}} = E^{(0)}_{ai}\sigma_{ai}(t^{(1)}_{\mu_2})$	
$\sigma_{ai} = -E^{(0)}_{aj}\,E_{ji} + E_{ab}\,E^{(0)}_{bi} + \tilde{t}^{ik}_{ac}\,\bar{F}_{kc}$	$\sigma_{ai} = -E^{(0)}_{aj}E_{ji} + E_{ab}E^{(0)}_{bi} + d^{ik}_{a\bar{a}}\,\tilde{t}^{ik}_{\bar{a}\bar{c}}\,d^{ik}_{c\bar{c}}\,\bar{F}_{kc}$
$\bar{F}_{kc} = L^{kj}_{cb}E^{(0)}_{bj}$	$\bar{F}_{kc} = d^{kj}_{c\bar{c}}\,L^{kj}_{\bar{c}\bar{b}}\,d^{kj}_{b\bar{b}}\,E^{(0)}_{bj}$
$E_{ji} = +t^{ik}_{ab}L^{kj}_{ba}$	$E_{ji} = t^{ik}_{\bar{a}\bar{b}}\,S^{ik,kj}_{\bar{b}\bar{c}}\,L^{kj}_{\bar{c}\bar{d}}\,S^{kj,ik}_{\bar{d}\bar{a}}$ [I]
$E_{ab} = -t^{ij}_{ac}L^{ji}_{cb}$	$E_{ab} = -d^{ij}_{a\bar{a}}\,t^{ij}_{\bar{a}\bar{c}}\,L^{ji}_{\bar{c}\bar{b}}\,d^{ij}_{b\bar{b}}$

die tiefgestellten Indices wegzulassen, wenn diese bereits an der Formel vorhanden sind. Beispielsweise handelt es sich bei $\bar{a}$ und $\bar{b}$ in der Formel $S^{ij,kl}_{\bar{a}\bar{b}}$ für den PNO-Überlapp um die PNO-Indices $\bar{a}_{ij}$ und $\bar{b}_{kl}$ der Paare ij bzw. kl. Die Anzahl der zusätzlichen Indices soll hier und im Folgenden so gering wie möglich gehalten werden. Fehlende Indices sollten sich immer aus dem Kontext erschließen.

3.3 CIS(D)-PNOs für angeregte Zustände

In der CIS(D)-Methode wird eine störungstheoretische Korrektur zweiter Ordnung zur CIS-Anregungsenergie $\omega^{(0)}$ addiert (siehe Gl. (2.79)), wobei ω_{gs} die MP1-Amplituden $t^{(1)}_{\mu_2}$ des Grundzustands und ω_{es} Doubles-Amplituden eines angeregten Zustands erster Ordnung $E^{(1)}_{\mu_2}$ enthält. Die Intermediate zur Berechnung des Grundzustandsbeitrags ω_{gs} zu $\omega^{(2)}$ sind in Tab. 3.1 für CMOs und PNOs zusammengefasst. Bei $E^{(0)}_{ai}$ handelt es sich um die Singles-Amplituden nullter Ordnung des angeregten Zustands, die identisch sind mit den auf Eins normierten CIS-Eigenvektoren. Die Intermediate E_{ji} und E_{ab} hängen nur von den Grundzustandsamplituden $t^{(1)}_{\mu_2}$ und den Zwei-Elektronen-Integralen K^{ij}_{ab} ab. Sie sind damit unabhängig vom angeregten Zustand und können vorausberechnet und als globale Intermediate gespeichert werden. Da der Grundzustandsbeitrag ω_{gs} unabhängig von den Doubles-Amplituden des angeregten Zustands ist, erfolgt die Berechnung von ω_{gs} in der PNO-Basis des Grundzustands.

[I] Formal richtig wäre $E_{ji} = t^{ik}_{\bar{a}\bar{b}}\,L^{kj}_{\bar{b}^{ik}\bar{a}^{ik}}$, was jedoch die Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale $L^{kj}_{\bar{b}^{ik}\bar{a}^{ik}}$ für das Paar kj in der PNO-Basis des Paares ik erfordert. In anderen Arbeiten[64] konnte gezeigt werden, dass die Näherung für E_{ji} in Tab. 3.1 keinen signifikanten Einfluss auf die Genauigkeit hat.

Der Beitrag des angeregten Zustands ω_{es} zur $\omega^{(2)}$-Korrektur ist stark verwandt mit der Korrelationsenergie zweiter Ordnung $E^{(2)}$:

$$\omega_{\text{es}} = \sum_{i \leq j} \frac{1}{1+\delta_{ij}} \bar{L}^{ij}_{ab} E^{ij}_{ab}, \tag{3.12}$$

wobei in Gl. (3.12) E^{ij}_{ab} die Doubles-Amplituden des angeregten Zustands

$$E^{ij}_{ab} = -\frac{\bar{K}^{ij}_{ab}}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \omega^{(0)}} \tag{3.13}$$

und $\bar{L}^{ij}_{ab} = 2\bar{K}^{ij}_{ab} - \bar{K}^{ij}_{ba}$ Zwei-Elektronen-Integrale sind. Im Unterschied zu den MP1-Amplituden des Grundzustands enthält Gleichung (3.13) neben den CIS-Anregungsenergien $\omega^{(0)}$ die modifizierten Zwei-Elektronen-Integrale

$$\bar{K}^{ij}_{ab} = (ai|bj) = P_{ia,jb}\Big(E^{(0)}_{ci}(ac|bj) - E^{(0)}_{ak}(ki|bj)\Big), \tag{3.14}$$

welche die CIS-Amplituden $E^{(0)}_{ai}$ enthalten. Aus Gleichung (3.14) folgt, dass die Doubles-Amplituden des angeregten Zustands $E^{(1)}_{\mu_2}$ stark vom Charakter des Zustands abhängig sind. Ein großer Unterschied zwischen $E^{(1)}_{\mu_2}$ und den MP1-Amplituden $t^{(1)}_{\mu_2}$ ist v. a. bei nicht lokalen Ladungstransfer-Anregungen zu erwarten. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass PNOs des Grundzustands nicht zu einer geeigneten Darstellung von $E^{(1)}_{\mu_2}$ führen.
Sinnvoller ist es, PNOs für angeregte Zustände mithilfe der Doubles-Amplituden des angeregten Zustands $E^{(1)}_{\mu_2}$ zu generieren. Analog zum Grundzustand kann eine Paardichte berechnet werden, indem in Gleichung (3.3) $t^{(1)}_{\mu_2}$ durch $E^{(1)}_{\mu_2}$ ersetzt wird, d. h.

$$\bar{D}^{ij}_{ab} = 2(\tilde{E}^{ij}_{ac}\, E^{ij}_{bc} + \tilde{E}^{ij}_{ca}\, E^{ij}_{cb}), \tag{3.15}$$

$$\tilde{E}^{ij}_{ab} = 2\, E^{ij}_{ab} - E^{ij}_{ba}. \tag{3.16}$$

PNOs für einen angeregten Zustand diagonalisieren die Paardichten in Gl. (3.15) und werden selektiert und kanonisiert wie im Fall des Grundzustands. Den Beitrag des angeregten Zustands ω_{es} zur $\omega^{(2)}$-Korrektur in der PNO-Basis

$$\omega_{\text{es}} = \sum_{i \leq j} \frac{1}{1+\delta_{ij}} \bar{L}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} E^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} \tag{3.17}$$

erhält man durch Projektion der $E^{(1)}_{\mu_2}$-Amplituden von der virtuellen CMO- auf die PNO-Basis des angeregten Zustands:

$$E^{ij}_{ab} \to Q^{ij}_{aa'}\, E^{ij}_{a'b'}\, Q^{ij}_{bb'}. \tag{3.18}$$

Bei der Verwendung von LMOs oder anderer besetzter nicht kanonischer MOs werden die $E^{(1)}_{\mu_2}$-Amplituden durch Lösen der linearen Gleichungen

$$0 = \bar{K}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} - \omega^{(0)}\, E^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} + P_{i\bar{a},j\bar{b}}\Big(\varepsilon_{\bar{a}_{ij}}\, E^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} - F_{ik}\, S^{ij,kj}_{\bar{a}\bar{c}}\, E^{kj}_{\bar{c}\bar{d}}\, S^{ij,kj}_{\bar{b}\bar{d}}\Big) \tag{3.19}$$

bestimmt.

3.4 Zustandsspezifische PNO-Entwicklungen

Die störungstheoretische Korrektur $\omega^{(2)}$ in Gl. (2.79) zur CIS-Anregungsenergie $\omega^{(0)}$ besitzt zwei unabhängige Beiträge ω_{gs} und ω_{es}, die den Einfluss der Korrelation des Grund- und angeregten Zustands auf die Anregungsenergie beschreiben. Daher werden die Doubles-Amplituden $t_{\mu_2}^{(1)}$ und $E_{\mu_2}^{(1)}$ in den PNOs des Grundzustands bzw. des angeregten Zustands entwickelt. Bei der Berechnung von ω_{es} wird $E_{\mu_2}^{(1)}$ für jeden Zustand in einer eigenen PNO-Basis entwickelt, die durch die Amplituden $E_{\mu_1}^{(0)}$ und die Anregungsenergie $\omega^{(0)}$ des CIS-Referenz-Zustands bestimmt ist.
Der PNO-Abschneidefehler der beiden unabhängigen Beiträge soll im Folgenden für einen von Schreiber *et al.* entwickelten Testsatz für vertikale Singulett-Anregungsenergien[108] untersucht werden. Dieser enthält eine Vielzahl von $\pi\pi^*$-, $\mathrm{n}\pi^*$-, $\sigma\pi^*$-, Rydberg- und gemischte Valenz-Rydberg-Anregungen in 28 organischen Chromophoren, die u. a. mit der CC2-Methode berechnet wurden. Für die Berechnung der Singulett-Anregungsenergien wurden die Basissätze TZVP[109,110] und aug-cc-pVTZ[111,112] (ATZ) verwendet und die $1s^2$-Elektronen bei Atomen der zweiten Periode eingefroren. Es wurden von den ursprünglichen Testsätzen für den TZVP- und ATZ-Basissatz nur solche CIS-Zustände ausgewählt, bei denen die Anregung im CIS- und CC2-Singles-Anregungsvektor E_{ai} von den gleichen Orbitalen dominiert wird und die CIS(D)- und CC2-Anregungsenergie sich um weniger als 1 eV unterscheidet. Von den ursprünglich 142 Zuständen erhält man dadurch eine Untermenge von 116 und 91 Zuständen für den TZVP- bzw. ATZ-Basissatz.
Die mittleren absoluten PNO-Abschneidefehler (MAE) für die gesamte CIS(D)-Anregungsenergie und für die Beiträge vom Grund- (ω_{gs}) und angeregten Zustand (ω_{es}) sind in Abhängigkeit vom PNO-Schwellenwert T_{PNO} in Abb. 3.1 dargestellt und auch in Ref. 76 zu finden. Wie in Abb. 3.1 zu erkennen ist, sinkt der MAE sowohl von ω_{gs} als auch von ω_{es} monoton mit T_{PNO}. Bei Verringerung des Schwellenwertes T_{PNO} nimmt die Anzahl der Doubles-Amplituden t_{μ_2} und E_{μ_2} zu, die zusätzlichen Korrelationsbeiträge führen zu einer energetischen Absenkung des Grund- und angeregten Zustands. Damit wird der positive Beitrag ω_{gs} erhöht und der negative Beitrag ω_{es} verringert. Da ω_{gs} und ω_{es} unterschiedliche Vorzeichen haben, erhält man eine systematische Kompensation des PNO-Abschneidefehlers für den Gesamtbeitrag $\omega^{(2)}$. Dadurch ist der absolute Fehler in $\omega^{(2)}$ betragsmäßig immer kleiner als der größte Fehler der beiden Einzel-Beiträge, d. h.

$$|\Delta\omega^{(2)}| \leq \max(|\Delta\omega_{\mathrm{gs}}|, |\Delta\omega_{\mathrm{es}}|). \tag{3.20}$$

Wie auch die Fehler der Einzelbeiträge $\Delta\omega_{\mathrm{gs}}$ und $\Delta\omega_{\mathrm{es}}$ sinkt der MAE der gesamten Anregungsenergie $\Delta\omega^{(2)}$ in Abb. 3.1 monoton mit kleiner werdenden T_{PNO}. Allerdings ist dies der Mittelung über einen großen Testsatz geschuldet. Die fehlende Systematik führt für einzelne Zustände zu einer nicht monotonen Konvergenz, wie einige Beispiele in den folgenden Abschnitten noch zeigen werden. Weiterhin erkennt man in Abb. 3.1, dass sowohl die Konvergenz der PNO-Fehler in ω_{gs} und ω_{es} als auch deren systematische

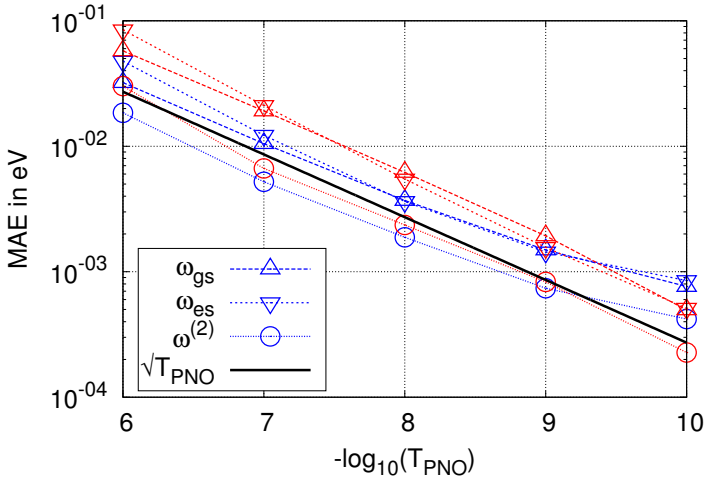


Abbildung 3.1 Mittlerer absoluter Fehler (MAE) der PNO-Näherung bei verschiedenen PNO-Schwellenwerten T_{PNO} in der Doubles-Korrektur $\omega^{(2)}$ zur CIS-Anregungsenergie und der Beiträge vom Grund- (ω_{gs}) und angeregten Zustand (ω_{es}) für die Basissätze TZVP (blau) und ATZ (rot). Weitere Details sind dem Text zu entnehmen.

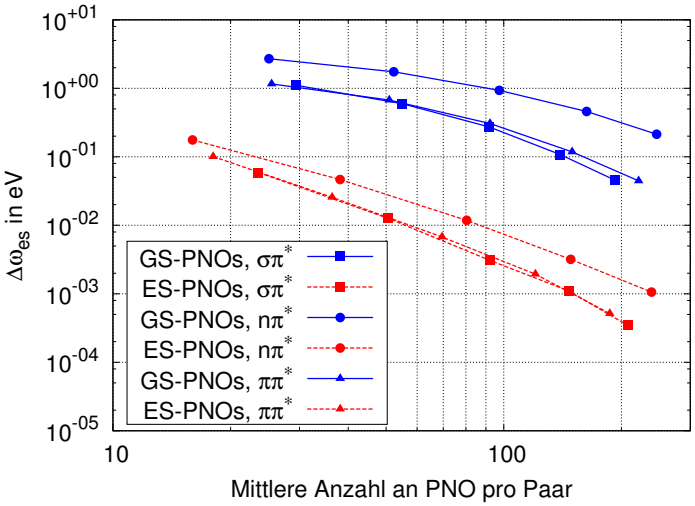


Abbildung 3.2 Abschneidefehler $\Delta\omega_{\mathrm{es}}$ für den Beitrag des angeregten Zustands zur Doubles-Korrektur $\omega^{(2)}$ durch die Verwendung von PNOs des Grund- (GS-PNOs) und angeregten Zustands (ES-PNOs) für folgende Zustände aus Ref. 108 mit dem Basissatz ATZ: S_7 in Aceton ($\sigma\pi^*$, CIS), S_8 in Adenin ($\mathrm{n}\pi^*$, CIS) und S_4 in *p*-Benzoquinon ($\pi\pi^*$, CIS). Es wurde die Pipek-Mezey-Lokalisierung[105] und die PNO-Schwellenwerte $-\log_{10}(T_{\mathrm{PNO}})$=6,...,10 verwendet.

Fehlerkompensation unabhängig vom Basissatz sind. Ein geeignetes Maß zur Abschätzung des Gesamtfehlers in den Anregungsenergien ist $\sqrt{T_{\mathrm{PNO}}}$, was später noch bei der Einführung weiterer Näherungen eine wichtige Rolle spielen wird.

Zwar führt die Verwendung von unterschiedlichen PNO-Basen für den Grund- und angeregten Zustand zu einer systematischen Fehlerkompensation, jedoch muss für jeden angeregten Zustand ein weiterer Satz an PNOs erzeugt werden. Dies führt zu zusätzlichen Rechenkosten, die vermieden werden könnten, wenn $t_{\mu_2}^{(1)}$ und $E_{\mu_2}^{(1)}$ in der PNO-Basis des Grundzustands entwickelt werden. Die Verwendung der PNOs des Grundzustands für die Entwicklung von $E_{\mu_2}^{(1)}$ bei der Berechnung von ω_{es} ist jedoch nur sinnvoll, wenn bei gleicher Anzahl an PNOs die Genauigkeit nicht wesentlich schlechter ist als bei der Verwendung von PNOs des angeregten Zustands. Abb. 3.2 zeigt die PNO-Abschneidefehler des ω_{es}-Beitrags für eine $\sigma\pi^*$-, $\mathrm{n}\pi^*$- und $\pi\pi^*$-Anregung aus dem Testsatz von Schreiber *et al.* unter Verwendung des ATZ-Basissatzes und der Pipek-Mezey-Lokalisierung[105]. Bei Verwendung der PNOs des Grundzustands für die Berechnung von ω_{es} sind die Abschneidefehler, unabhängig vom PNO-Schwellenwert, ein bis zwei Größenordnungen größer als die Fehler der zustandsspezifischen PNO-Näherung. Selbst bei einem sehr kleinen Schwellenwert von $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-10}$ erhält man mit PNOs des Grundzustands Abschneidefehler, die oberhalb der methodischen Genauigkeit von CC3 liegen[113] (ca. 0,01 eV), was damit die Verwendung der PNO-Näherung für hochgenaue CC-Methoden unmöglich macht. Eine zustandsspezifische PNO-Basis schließt das jedoch nicht aus. Ferner liegen bei der Verwendung von PNOs des Grundzustands die Abschneidefehler für ω_{es} nicht mehr in der gleichen Größenordnung wie für ω_{gs}. Eine Kompensation des Fehlers für die gesamte Anregungsenergie $\Delta\omega^{(2)}$ ist damit nicht mehr möglich. Trotz der zusätzlichen Rechenkosten bei der PNO-Erzeugung, die jedoch nur mit der Anzahl der Zustände anwächst, erhält man mit zustandsspezifischen PNOs die kompakteste Darstellung des virtuellen Orbitalraums für angeregte Zustände.

3.5 Wahl des besetzten Orbitalraums

Um eine schnellere Konvergenz der natürlichen Besetzungszahlen $n_{\tilde{a}}^{ij}$ in Gl. (3.5) und damit eine geringere Anzahl an PNOs zu erhalten, werden für die besetzten Orbitale statt der delokalen CMOs lokalisierte MOs verwendet.[64] Es gibt verschiedene Verfahren, mit denen Orbitale lokalisiert werden können.[103] Die Foster-Boys-[104] (FB) und Pipek-Mezey-Lokalisierung[105] (PM) sind v. a. aufgrund ihrer niedrigen $\mathcal{N}^3$-Skalierung mit der Systemgröße $\mathcal{N}$ am weitesten verbreitet. Diese beiden Lokalisierungsmethoden wurden auch in einer PNO-CEPA-Implementierung von Neese *et al.* verwendet, um den Einfluss des Lokalisierungsverfahrens auf die PNO-Abschneidefehler zu untersuchen.[64] Anhand des Vergleichs der CEPA-Korrelationsenergie von zwei Molekülen mit jeweils zwei Basissätzen bei einen gegebenen PNO-Schwellenwert T_{PNO}, erhielt man mit der FB-Lokalisierung in drei von vier Fällen die kleineren PNO-Abschneidefehler.

Damit die PNO-Abschneidefehler möglichst schnell mit der Anzahl der PNOs konvergiert, bietet sich für angeregte Zustände neben den beiden Standard-Lokalisierungsverfahren (PM und FB) die Verwendung von natürlichen Übergangsorbitalen[114,115] (NTOs) zur Darstellung des besetzten Orbitalraums an.[40] Durch eine Singulärwert-Zerlegung der Singles-Amplituden des angeregten Zustands

$$E_{ai} = \eta_{a\sigma}\, \lambda_\sigma\, \eta_{i\sigma} \tag{3.21}$$

erhält man einen Satz von Teilchen-Loch-Amplituden $(\eta_{a\sigma}, \eta_{i\sigma})$, welche die virtuellen ϕ_{σ^v} und besetzten NTOs ϕ_{σ° durch unitäre Transformation, d. h.

$$\phi_{\sigma^\text{v}} = \phi_a\, \eta_{a\sigma}, \tag{3.22}$$

$$\phi_{\sigma^\circ} = \phi_i\, \eta_{i\sigma}, \tag{3.23}$$

aus den virtuellen ϕ_a bzw. besetzten ϕ_i Orbitalen erzeugen. Für jedes besetzte NTO (Loch) ϕ_{σ° gibt es genau ein korrespondierendes virtuelles NTO (Teilchen) ϕ_{σ^v}. Die Singulärwerte λ_σ mit $0 \leq \lambda_\sigma \leq ||E_{ai}||$ in Gl. (3.21) sind ein Gewicht für den Beitrag des Teilchen-Loch-Paares ($\eta_{a\sigma}$,$\eta_{i\sigma}$) zur elektronischen Anregung. Bei Valenz-Anregungen eines Elektrons gibt es oft ein einziges signifikantes NTO-Paar mit λ_σ nahe $||E_{ai}|| \approx 1$, was mit

$$E_{ai} \approx \eta_{a\sigma}\eta_{i\sigma} \tag{3.24}$$

zur qualitativen Beschreibung der elektronischen Anregung verwendet werden kann. Dies veranlasste Mata und Stoll[40] dazu, ein gemischtes Lokalisierungsverfahren vorzuschlagen, bei dem von einem Satz besetzter NTOs ϕ_{σ° nur das mit dem höchsten Singulärwert beibehalten wird und alle anderen durch ein Standard-Verfahren (FB oder PM) lokalisiert werden.
In dieser Arbeit wurde der Einfluss des besetzten Orbitalraums auf die PNO-Abschneidefehler für CIS(D)-Anregungsenergien untersucht. Die Ergebnisse sind auch in Ref. 76 zu finden. Hierzu wurden für einen Testsatz von 116 (TZVP) und 91 (ATZ) Zuständen aus Abs. 3.4 die mittleren Fehler der Beiträge ω_gs und ω_es zu $\omega^{(2)}$ bei unterschiedlichen PNO-Schwellenwert T_PNO und unterschiedlichen Lokalisierungsverfahren miteinander verglichen, was in Abb. 3.3 dargestellt ist. Die besetzten Orbitale wurden dabei nach folgenden Verfahren lokalisiert:

1. FB oder PM für ω_gs und ω_es,
2. PM für ω_gs und NTOs für ω_es,
3. FB oder PM für ω_gs und für ω_es werden die wichtigsten NTOs (siehe unten) behalten und alle anderen nach FB oder PM lokalisiert.

Da im verwendeten Testsatz neben Valenz-Anregungen auch Rydberg- und gemischte Valenz-Rydberg-Anregungen enthalten sind, die oft nur durch mehr als ein signifikantes NTO-Paar charakterisiert werden können, werden bei den gemischten Verfahren alle besetzten NTOs ϕ_{σ°

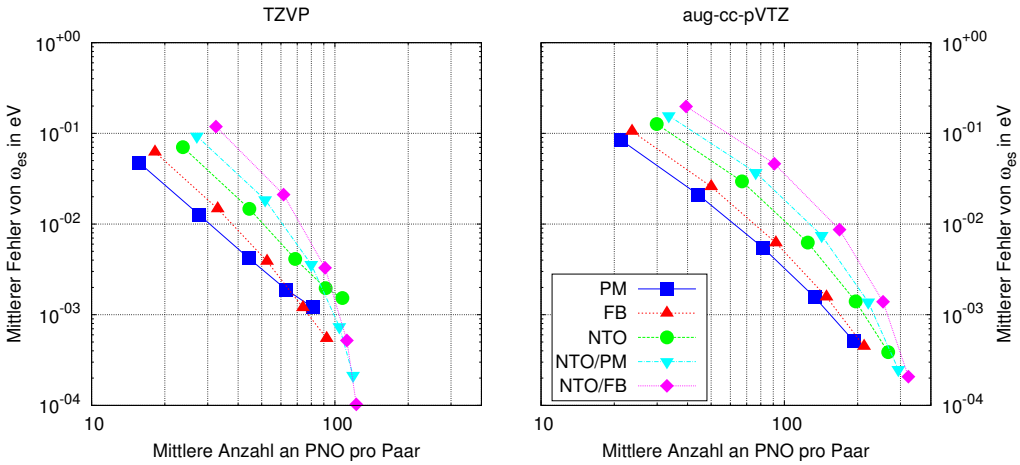


Abbildung 3.3 Mittlerer Fehler der PNO-Näherung ($-\log_{10}(T_{\mathrm{PNO}})$=6,...,10) für ω_{es} mit den Basissätzen TZVP (links) und ATZ (rechts) und verschiedenen Lokalisierungsschemata für den besetzten Orbitalraum. Weitere Details sind dem Text zu entnehmen.

mit einem Singulärwerte $\lambda_\sigma \geq 0{,}1$ beibehalten, wobei für die CIS-Amplituden $|E_{ai}^{(0)} E_{ai}^{(0)}| = 1$ gilt. Wie in Abb. 3.3 sowohl für den TZVP- als auch für den ATZ-Basissatz zu erkennen ist, benötigt man im Mittel, um mit der PNO-Methode eine bestimmte Genauigkeit von ω_{es} zu erzielen, mit den Standard-Lokalisierungsverfahren (PM und FB) die wenigsten PNOs. Dabei erhält man mit der PM-Lokalisierung die kompaktesten PNO-Räume. Die Verwendung von NTOs für den besetzten Orbitalraum bei der Berechnung von ω_{es} benötigt im Mittel mehr PNOs. Die mittlere Anzahl an PNOs pro Paar ist für die gemischten Lokalisierungsmethoden am größten. Im Gegensatz zur Inkrement-Methode für CCSD-Anregungsenergien von Mata und Stoll[40] besteht für einen zustandsspezifischen PNO-Ansatz kein Vorteil darin, ein gemischtes Lokalisierungsverfahren bei der Berechnung von ω_{es} zu verwenden. Wie auch für den Beitrag des angeregten Zustands ω_{es} erhält man für den Grundzustandsbeitrag ω_{gs} bei einer vorgegebenen Genauigkeit mit der PM-Lokalisierung weniger PNOs pro Paar als mit der FB-Lokalisierung (nicht gezeigt). Daher ist die PM-Lokalisierung für die Berechnung von Anregungsenergien mit PNO-Methoden die beste Wahl und wird im Folgenden ausschließlich verwendet.

3.6 Skalierung der PNO-Entwicklung

Nachdem in den letzten Abschnitten gezeigt wurde, wie zustandsspezifische PNOs konstruiert werden können (Abs. 3.2 und 3.3) und mit welchen Verfahren die besetzten Orbitale lokalisiert werden, um für eine bestimmte Genauigkeit eine kompakte PNO-Basis zu erhalten

(Abs. 3.5), geht es nun darum, die Skalierung der PNO-Entwicklung mit der Systemgröße zu untersuchen.
PNOs stellen eine paarspezifische Basis zur Beschreibung des virtuellen Orbitalraums dar. Das Prinzip der Lokalität der Elektronenkorrelation ist in den abgeschnittenen PNO-Entwicklungen fest verankert. Paare von besetzten LMOs, die nahe beieinander liegen, liefern den größten Beitrag zur Korrelationsenergie und besitzen die höchsten Besetzungszahlen $n_{\tilde{a}}^{ij}$. Weit entfernte Paare haben kaum einen oder gar keinen Anteil an der Korrelationsenergie und besitzen deutlich kleinere $n_{\tilde{a}}^{ij}$. Die Anzahl der Paare, die ein bestimmtes LMO enthalten, ist für ausgedehnte Systeme unabhängig von deren Größe. Nur die Gesamtzahl der Paare skaliert für solche Systeme linear mit Änderung ihrer Größe, da dabei auch die Anzahl der Elektronen linear zunimmt.

3.6.1 Die Multipol-Entwicklung der Zwei-Elektronen-Integrale

Die Abnahme der Paar-Korrelationsenergie bei der Vergrößerung des interelektronischen Abstands soll anhand einer Multipol-Entwicklung der Zwei-Elektronen-Integrale näher erörtert werden, mit der obere Schranken für die Integral-Berechnung definiert werden können:[26,116]

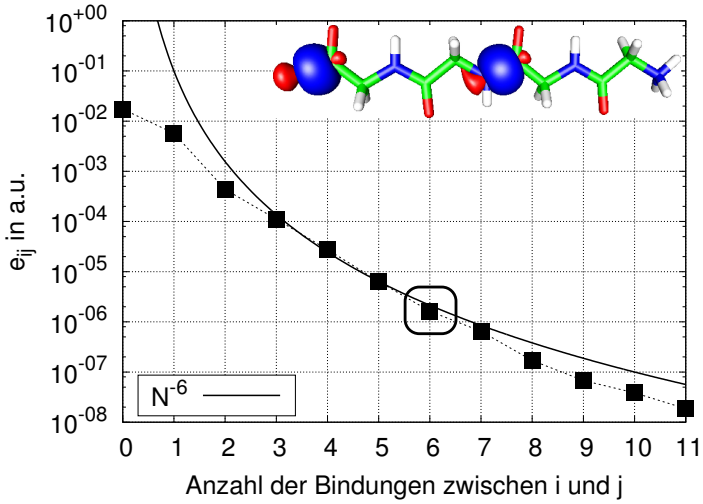
$$|(pq|rs)| \leq \frac{|M_{pq}^{(0)} M_{rs}^{(0)}|}{R} + \frac{|M_{pq}^{(1)} M_{rs}^{(0)} - M_{pq}^{(0)} M_{rs}^{(1)}|}{R^2} + \frac{|M_{pq}^{(2)} M_{rs}^{(0)} - M_{pq}^{(1)} M_{rs}^{(1)} + M_{pq}^{(0)} M_{rs}^{(2)}|}{R^3} + \mathcal{O}(R^{-4}). \tag{3.25}$$

Die Multipol-Entwicklung ist zulässig, sofern die Ladungsverteilungen $\rho_{pq}^{A} = \phi_p(A)\phi_q(A)$ und $\rho_{rs}^{B} = \phi_r(B)\phi_s(B)$ an den Ladungszentren A und B lokalisiert sind und deren Abstand hinreichend groß ist. $M_{pq}^{(0)}$, $M_{pq}^{(1)}$, ...sind Absolutbeträge der Monopole, Dipole etc. der Ladungsverteilung ρ_{pq}^{A}.[26] Bei der Berechnung der Korrelationsenergie zweiter Ordnung $E^{(2)}$ in Gl. (3.1) gehen nur die Zwei-Elektronen-Integrale $(ai|bj)$ ein. Die LMOs i und j sind an den entfernten Ladungszentren A und B lokalisiert. Für die virtuellen MOs a und b werde angenommen, dass diese an den Ladungszentren A und B und damit in der Nähe von i und j liegen, was durch eine lokale Basis für den virtuellen Orbitalraum wie PAOs, OSVs, oder auch PNOs durchaus erfüllt ist. Für die Integrale $(ai|bj)$ verschwinden die Monopole

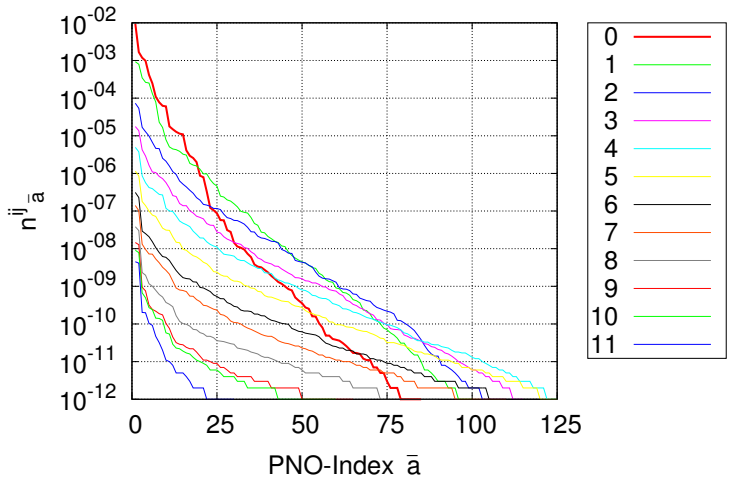
$$M_{ai}^{(0)} = C_{\mu a} S_{\mu\nu} C_{\nu i} = 0 \tag{3.26}$$

aufgrund der Orthogonalität des besetzten und virtuellen Orbitalraums, wobei in Gl. (3.26) $C_{\nu i}$ und $C_{\mu a}$ die besetzten und virtuellen MO-Koeffizienten in der AO-Basis sind bzw. $S_{\mu\nu}$ der Überlapp der AO-Orbitale ist. Das heißt, dass für $(ai|bj)$ die Dipol-Dipol-Wechselwirkung

$$|(ai|bj)| \leq \frac{|M_{ai}^{(1)} M_{bj}^{(1)}|}{R^3} + \mathcal{O}(R^{-4}) \tag{3.27}$$



(a)



(b)

Abbildung 3.4 MP2-Paar-Korrelationsenergie e_{ij} in (a) für Paare ij von LMOs, die an σ-Bindungen des Peptid-Rückgrats von $(\mathrm{gly})_4$ lokalisiert sind. Die natürlichen Besetzungszahlen $n^{ij}_{\bar{a}}$ dieser Paare sind in (b) gezeigt. Es wurde der Basissatz cc-pVDZ[112,117] verwendet, die $1s^2$-Elektronen der Atome der zweiten Periode eingefroren und die besetzten Orbitale nach Pipek und Mezey[105] lokalisiert.

mit $\mathcal{O}(R^{-3})$ der führende Term in der Multipol-Entwicklung ist. Da die Orbitalenergien unabhängig von R sind, fällt $E^{(2)}$ von separierten Ladungszentren mit $\mathcal{O}(R^{-6})$ ab. Dieser R^{-6}-Abfall von $E^{(2)}$ erklärt, dass die Anzahl der für die Korrelation relevanten Paaren sehr schnell nur noch linear mit der Systemgröße anwächst.

3.6.2 Lokalität der Korrelation in einer PNO-Implementierung

Im vorangegangen Unterabschnitt wurde anhand der Multipol-Entwicklung der Zwei-Elektronen-Integrale $(ai|bj)$ gezeigt, dass die Paar-Korrelationsenergie mit R^{-6} abfällt, wobei R der interelektronische Abstand ist. Die Anzahl der Paare wächst daher sehr schnell nur linear mit der Systemgröße an, weil nur eine von der Systemgröße unabhängige Anzahl an LMOs j mit einem zweiten LMO i ein für die Korrelation relevantes Paar ij bilden. Dieses Verhalten soll nun anhand eines Beispiels noch einmal veranschaulicht und Konsequenzen für eine PNO-Implementierung abgeleitet werden.
Abb. 3.4a zeigt die MP2-Paar-Korrelationsenergien e_{ij} für Paare ij von LMOs, die an σ-Bindungen des Peptid-Rückgrats von $(\text{gly})_4$ lokalisiert sind. Außerdem sind in Abb. 3.4a die beiden LMOs zwischen den Rückgrat-Atomen 1–2 (links) und 7–8 (rechts) dargestellt. Anhand des Vergleichs des Monoms R^{-6} und e_{ij} mit zunehmenden interelektronischen Abstand R gemessen durch die Anzahl der σ-Bindungen kann das vorhergesagte Konvergenzverhalten für $(\text{gly})_4$ bestätigt werden. Wie bereits in Abs. 3.1 erläutert wurde, stellt die MP2-Korrelationsenergie den Hauptteil der exakten Korrelationsenergie im FCI-Limit dar, solange die HF-Lösung das System qualitativ richtig beschreiben kann. Daher ist die MP2-Korrelationsenergie e_{ij} ein geeignetes Maß, um Paare, die einen nicht signifikanten Beitrag zur Korrelationsenergie geben, vor der PNO-Erzeugung anhand eines Paar-Schwellenwert T_{Paar} auszusortieren.
Zudem ist in Abb. 3.4b die Konvergenz der natürlichen Besetzungszahlen $n_{\bar{a}}^{ij}$ mit dem PNO-Index $\bar{a}$ für die Paare aus Abb. 3.4a gezeigt. Bei Zunahme von R sinkt die Anzahl der für die Korrelation relevanten PNOs $\bar{a}$, deren Besetzungszahlen $n_{\bar{a}}^{ij}$ oberhalb eines bestimmten Schwellenwerts T_{PNO} liegen. Für Paare mit kleinem R erhält man die meisten PNOs und für Paare mit großem R die wenigsten (oder gar keine) PNOs mit $n_{\bar{a}}^{ij} \geq T_{\text{PNO}}$. Da solche Paare eine vergleichsweise kleine Paar-Korrelationsenergie besitzen, beeinflusst deren geringe Anzahl an PNOs die Genauigkeit der PNO-Näherung nur unwesentlich. Damit sind die natürlichen Besetzungszahlen $n_{\bar{a}}^{ij}$ ein geeignetes Maß zur Selektion der PNOs anhand eines Besetzungszahl-Schwellenwertes T_{PNO}.

3.6.3 Untersuchung an lokalen und delokalen π-Systemen

Voraussetzung für eine lineare Skalierung der Rechenkosten in einer PNO-Implementierung für Korrelations- oder Anregungsenergien ist eine lineare Skalierung der Anzahl der PNOs für Grund- bzw. angeregte Zustände mit der Systemgröße. Das Skalierungsverhalten der PNOs für Grund- und angeregten Zustände mit der Systemgröße soll an zwei Klassen von

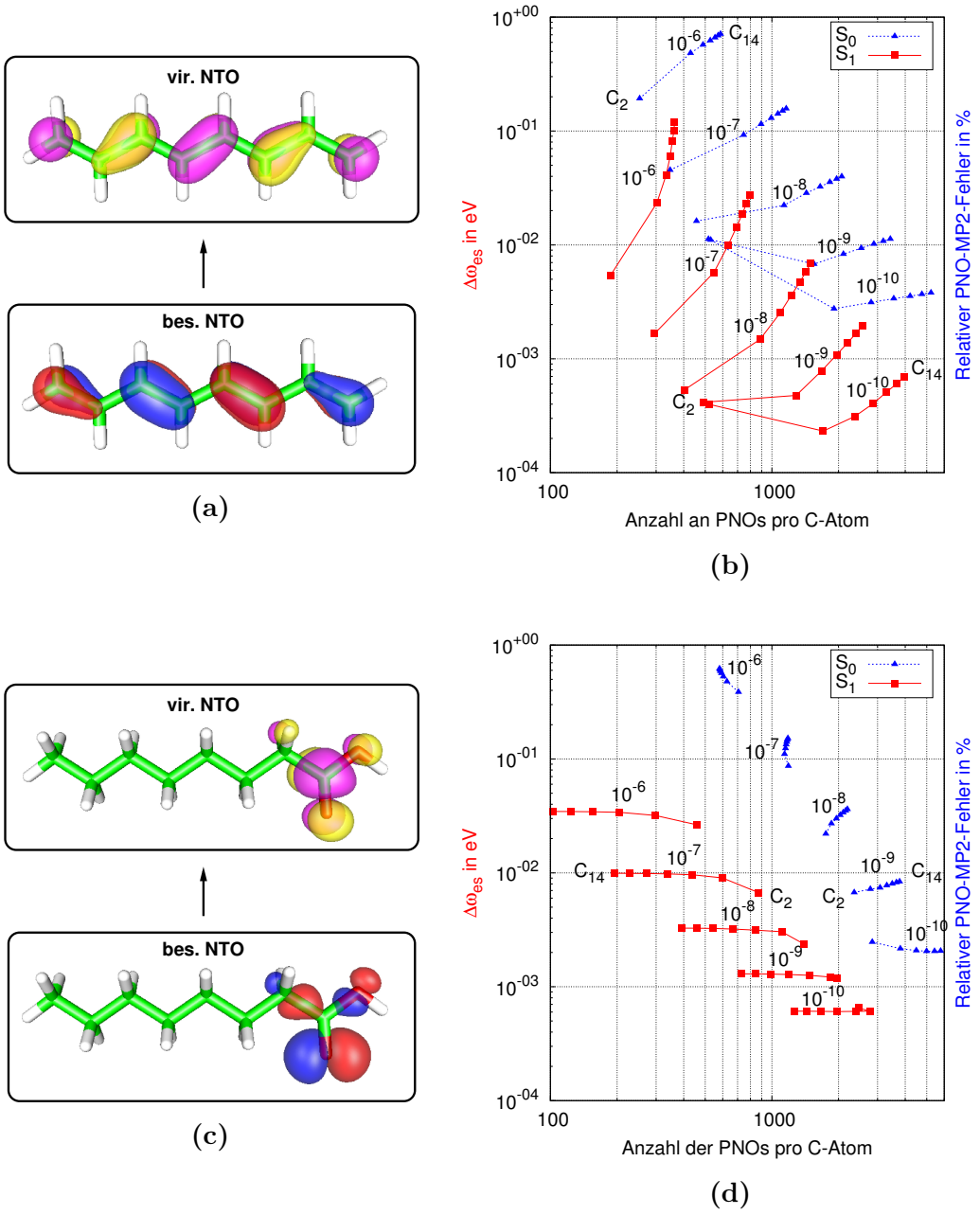


Abbildung 3.5 Relativer $(E_{\mathrm{MP2}}^{\mathrm{PNO}} - E_{\mathrm{MP2}})/E_{\mathrm{MP2}} \cdot 100$ bzw. absoluter PNO-Abschneidefehler $\Delta\omega_{\mathrm{es}}$ für den Grund– (S_0) bzw. ersten angeregten Zustand (S_1) gegen die Anzahl der PNOs pro C-Atom der konjugierten *all-trans*-Polyene $C_{2n}H_{2n+2}$ (b) und gesättigten *all-trans*-Fettsäuren $C_{2n-1}H_{4n-1}COOH$ (d). Es wurden in (b) und (d) die PNO-Schwellenwerte $-\log_{10}(T_{\mathrm{PNO}})$=6,...,10, der Basissatz TZVP verwendet und die $1s^2$-Elektronen der C- und O-Atome eingefroren. Das dominante NTO-Paar ist für S_1 von C_8H_{10} und $C_7H_{15}COOH$ in (a) und (c) gezeigt.

Molekülen mit unterschiedlichen Chromophor-Größen untersucht werden. Das Chromophor der konjugierten *all-trans*-Polyene $C_{2n}H_{2n+2}$ ist ein delokalisiertes π-System, das ausgehend von Ethylen (C_2H_4) mit jeder weiteren C_2H_2-Einheit vergrößert wird. Das Chromophor der gesättigten *all-trans*-Fettsäuren $C_{2n-1}H_{4n-1}COOH$ ist die Säure-Gruppe, die ausgehend von Essigsäure (CH_3COOH) mit jeder weiteren C_2H_4-Einheit unverändert bleibt. Das dominante NTO-Paar des ersten angeregten Zustands (S_1) ist für C_8H_{10} und $C_7H_{15}COOH$ in Abb. 3.5a und 3.5c gezeigt und befindet sich an den Chromophoren der beiden Moleküle. Die Anzahl der PNOs pro Kohlenstoff-Atom (C-Atom) ist bei unterschiedlichen Schwellenwerten $-\log(T_{\mathrm{PNO}})$=6,...,10 für die Polyene $C_{2n}H_{2n+2}$ und Säuren $C_{2n-1}H_{4n-1}COOH$ mit n=1,...,7 in Abb. 3.5b und 3.5d gezeigt. Im Fall der Polyene $C_{2n}H_{2n+2}$ wächst diese Anzahl beim Übergang von n = 1 zu n = 7 sowohl für PNOs des Grund- als auch für die des angeregten Zustands an und wird im asymptotischen Grenzfall nahezu konstant. Wird beim Anwachsen der Systemgröße die Anzahl der PNOs pro C-Atom konstant, skaliert die Gesamtzahl der PNOs linear mit der Systemgröße, was bei den PNO-Entwicklungen der Polyene in Abb. 3.5b beobachtet werden kann. Im Fall der Säuren $C_{2n-1}H_{4n-1}COOH$ wächst die Anzahl der PNOs pro C-Atom für den Grundzustand sehr schnell mit der Systemgröße an, nimmt jedoch für den angeregten Zustand S_1 ab. In diesem Fall konvergiert die Gesamtzahl der PNOs von S_1 zu einen konstanten Wert und wird damit unabhängig von der Systemgröße. Man kann daher festhalten, dass die Anzahl der PNOs des Grundzustands linear mit der Systemgröße und die Anzahl der PNOs eines angeregten Zustands linear mit der Chromophor-Größe anwächst. Daher ist in der Regel die Anzahl der PNOs für den Grundzustand größer als die für den angeregten Zustand. Für angeregte Zustände hängt diese außerdem vom Charakter der elektronischen Anregung ab. Die in diesem Unterabschnitt präsentierten Ergebnisse wurden bereits in Ref. 76 publiziert.

3.7 Die RI-Näherung

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten in erster Linie Eigenschaften von PNO-Entwicklungen für Grund- und angeregte Zustände diskutiert wurden, geht es nun um die effiziente Berechnung der PNOs.
Konventionelle wellenfunktionsbasierte Methoden benötigen für die Berechnung von Energien und Eigenschaften Zwei-Elektronen-Integrale in der MO-Basis $(pq|rs)$. Diese werden durch Transformation von der AO- (α, β, ...) in die MO-Basis (p,q,...) aus den Integralen in der AO-Basis $(\alpha\beta|\gamma\delta)$ erzeugt:

$$(pq|rs) = C_{\alpha p}\, C_{\beta q}\, C_{\gamma r}\, C_{\delta s}\, (\alpha\beta|\gamma\delta). \tag{3.28}$$

$C_{\alpha p}$ sind hierbei die MO-Koeffizienten entwickelt in der AO-Basis. Die nötigen Transformationsschritte haben, ohne dass ein Integral-Screening oder Näherungen verwendet werden, eine $\mathcal{N}^5$-Skalierung und dominieren die Rechenkosten von Methoden zweiter Ordnung.

Durch Einführung der Resolution-of-the-Identity-Näherung[14,63,118,119] (RI) für solche Methoden können die Rechenkosten für die Berechnung von $(pq|rs)$ erheblich gesenkt werden, wobei der eingeführte Fehler vernachlässigbar klein ist und auch systematisch verringert werden kann. Zudem kann mithilfe der RI-Näherung bei Methoden zweiter Ordnung auf die Berechnung und Speicherung von Intermediaten mit vier Indices verzichtet werden, was die Anwendung dieser Methoden auch auf ausgedehnte Systeme ermöglicht.[63,120–122]
Produkte von Atomorbitalen $\alpha\beta$ werden mit Zunahme der Basissatzgröße linear abhängig und können daher in einer endlichen Anzahl von Atomorbitalen Q, den sogenannten Auxiliarfunktionen, hinreichend genau entwickelt werden

$$\alpha\beta \approx Q\, c_{Q,\alpha\beta}. \tag{3.29}$$

Definiert man den Fehler als $R_{\alpha\beta} = \alpha\beta - Q\, c_{Q,\alpha\beta}$, können die Entwicklungskoeffizienten durch Minimierung des quadratischen Fehlers in der Coulomb-Metrik $(R_{\alpha\beta}|R_{\gamma\delta})$ bestimmt werden:

$$c_{Q,\alpha\beta} = (\alpha\beta|P)[\mathbf{V}^{-1}]_{PQ}, \tag{3.30}$$

die aus Drei-Index- $(\alpha\beta|P)$ und Zwei-Index-Integralen $\mathbf{V} = V_{PQ} = (P|Q)$ bestehen. Durch Einsetzen von Gl. (3.29) in die Zwei-Elektronen-Integrale in der AO-Basis erhält man

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) \approx c_{Q,\alpha\beta}(Q|P)c_{P,\gamma\delta}, \tag{3.31}$$

was durch Einsetzen der Entwicklungskoeffizienten in Gl. (3.30) in ein Produkt von Drei- und Zwei-Index-Integralen zerlegt werden kann:

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) = (\alpha\beta|P)[\mathbf{V}^{-1}]_{PQ}(Q|\gamma\delta). \tag{3.32}$$

Die Einführung der RI-Näherung in Gl. (3.32) führt bei der Berechnung der Integrale $(\alpha\beta|\gamma\delta)$ zu keiner Beschleunigung der Rechenzeit, genauer gesagt, wird sogar die Skalierung mit der Systemgröße $\mathcal{N}$ von $\mathcal{N}^4$ auf $\mathcal{N}^5$ erhöht, sofern keine weiteren Näherungen eingeführt werden. Erst die Berechnung der Integrale $(pq|rs)$ in der MO-Basis

$$(pq|rs) = B^Q_{pq} B^Q_{rs} \tag{3.33}$$

unter Verwendung der Drei-Index-Integrale

$$B^Q_{pq} = C_{\alpha p} C_{\beta q} (\alpha\beta|P)[\mathbf{V}^{-1/2}]_{PQ} \tag{3.34}$$

führt zu einer Reduktion der Kosten von $N_p N^4$ in Gl. (3.28) auf $N_p N_q N_r N_s X$ in Gl. (3.33), wobei $N_{p,q,r,s}$ entweder die Anzahl der besetzten O oder virtuellen MOs V und X die Anzahl der Auxiliarfunktionen ist. Die Drei-Index-Integrale können hingegen mit $N_p\, N^2\, X$-Kosten berechnet werden. Üblicherweise ist die Auxiliarbasis dreimal und die virtuelle MO-Basis annähernd so groß wie die AO-Basis, d. h. $X \approx 3N$ und $V \approx N$. Daher ist

ein Effizienzgewinn durch die RI-Näherung bei der Transformation von der AO- in die MO-Basis nur zu erwarten, wenn mindestens eines der Orbitale ein besetztes MO ist.
In ähnlicher Art und Weise können die ähnlichkeitstransformierten Integrale

$$\hat{(pq|rs)} = \Lambda^p_{\alpha p}\, \Lambda^h_{\beta q}\, \Lambda^p_{\gamma r}\, \Lambda^h_{\delta s}\, (\alpha\beta|\gamma\delta) \tag{3.35}$$

berechnet werden, die durch die Verwendung eines T_1-transformierten Hamilton-Operators in den CC-Methoden auftauchen:

$$\hat{(pq|rs)} = \hat{B}^Q_{pq}\hat{B}^Q_{rs}, \tag{3.36}$$

$$\hat{B}^Q_{pq} = \Lambda^p_{\alpha p}\Lambda^h_{\beta q}(\alpha\beta|P)[\mathbf{V}^{-1/2}]_{PQ}. \tag{3.37}$$

Die Singles-Amplituden des Grundzustands t_{μ_1} sind dabei über die Hilfsmatrix

$$\mathbf{t}_1 = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \{\mathbf{t}\}_{ai} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \tag{3.38}$$

in den Transformationsmatrizen

$$\mathbf{\Lambda}^p = \mathbf{C}(\mathbf{1} - \mathbf{t}_1^T), \tag{3.39}$$

$$\mathbf{\Lambda}^h = \mathbf{C}(\mathbf{1} + \mathbf{t}_1) \tag{3.40}$$

enthalten. Die zustandsabhängigen Zwei-Elektronen-Integrale, die (bis auf CIS) bei den CC-Antwort-Theorie-Methoden auftauchen,

$$\bar{K}^{ij}_{ab} = P_{ai,bj}\bar{B}^Q_{ai}\hat{B}^Q_{bj}, \tag{3.41}$$

werden in der RI-Näherung mithilfe der Drei-Index-Integrale

$$\bar{B}^Q_{ai} = \left(\bar{\Lambda}^p_{\alpha a}\Lambda^h_{\beta i} + \Lambda^p_{\alpha a}\bar{\Lambda}^h_{\beta i}\right)(\alpha\beta|P)[\mathbf{V}^{-1/2}]_{PQ} \tag{3.42}$$

berechnet. Die Abhängigkeit vom angeregten Zustand ist dabei in den Transformationsmatrizen

$$\bar{\Lambda}^p_{\alpha a} = -C_{\alpha i}\, b_{ai}, \tag{3.43}$$

$$\bar{\Lambda}^h_{\alpha i} = C_{\alpha a}\, b_{ai} \tag{3.44}$$

enthalten.
Die RI-Näherung ermöglicht nicht nur, Rechnungen mit Methoden zweiter Ordnung an ausgedehnten Systemen durchzuführen, sie hat auch zu einer Wiederbelebung der PNOs geführt,[64] die seit den 1980er Jahren mehr oder weniger in Vergessenheit geraten waren. Die Transformation der Zwei-Elektronen-Integrale von der AO- in die PNO-Basis ist ohne

Verwendung der RI-Näherung wie auch für konventionelle Methoden zwar ein $\mathcal{N}^5$-Schritt, da die Anzahl der PNOs $|\bar{a}_{ij}\rangle$ mit zunehmender Systemgröße linear skaliert,

$$(\alpha\beta|\gamma\delta)\, d^{ij}_{\alpha\bar{a}}, \tag{3.45}$$

jedoch ist die Gesamtzahl der PNOs um mehrere Größenordnungen größer als die Anzahl der besetzten oder virtuellen kanonischen MOs. Daher bremst dieser Transformationsschritt ohne die Einführung weiterer Näherungen die Effizienz einer PNO-Implementierung aus. Mit der RI-Näherung müssen lediglich Drei-Index-Integrale von der AO- in die PNO-Basis transformiert werden

$$(\alpha\beta|Q)\, d^{ij}_{\alpha\bar{a}}, \tag{3.46}$$

was formal ein $\mathcal{N}^4$-Schritt ist. Durch Einführung des Schwarz-Screenings für AO-Integrale und einer lokalen RI-Basis kann dieser auf $\mathcal{N}^2$ reduziert werden (siehe Abs. 3.8.3), was Rechnungen mit Methoden höherer Ordnung wie PNO-CEPA und PNO-CCSD an Molekülen mit bis zu 2000 AO-Basisfunktionen ohne Weiteres ermöglicht.[64,65]

3.8 Beschleunigung der PNO-Erzeugung

PNOs bieten die Möglichkeit durch eine Analyse einer Test-Wellenfunktion erster Ordnung $t^{(1)}_{\mu_2}$ bzw. $E^{(1)}_{\mu_2}$ den eingeführten Abschneidefehler zu kontrollieren und systematisch zu reduzieren. Jedoch ist die Berechnung der PNOs unter Verwendung von kanonischen MOs ein $\mathcal{N}^5$-Schritt. Daher kann die Skalierung durch PNOs erst bei Methoden höherer Ordnung verbessert werden, die in einer konventionellen Implementierungen mindestens mit $\mathcal{N}^6$ skalieren. Eine Reduktion der Skalierung und auch der Rechenkosten der PNO-Erzeugung ermöglicht einerseits eine effiziente PNO-Implementierung von Methoden zweiter Ordnung und andererseits die Verringerung des Vorfaktors für PNO-Implementierungen von Methoden höherer Ordnung. Zusätzliche Näherungen, welche die Effizienz verbessern, sollten dabei die Genauigkeit der PNO-Methode nur unwesentlich verringern. Die hier gewählte Strategie ist, die PNOs nicht in der kanonischen MO-Basis sondern in einer bereits lokalen bzw. abgeschnittenen Basis für den virtuellen Orbitalraum zu berechnen. Um diese Pre-PNO-Basis zu erzeugen, kann man sowohl PAOs[66] als auch OSVs[69,70] verwenden. In dieser Arbeit wurden dafür OSVs gewählt (siehe Diskussion in Abs. 3.1). Eine weitere Beschleunigung der PNO-Erzeugung erhält man durch Einführung einer lokalen RI-Basis, die nur die wichtigsten Auxiliarfunktionen für LMOs und Paare von LMOs enthält. Darüber hinaus können OSVs, die in der Pre-PNO-Basis enthalten sind, iterativ erzeugt werden. Die Kosten der PNO-Erzeugung werden dabei reduziert, wobei die meisten Schritte linear und quadratisch skalieren und nur wenige Schritte eine $\mathcal{N}^3$-Skalierung besitzen.

3.8.1 Orbitalspezifische virtuelle Orbitale

Grundzustand

In der von Yang *et al.* vorgeschlagenen OSV-Näherung werden die $t_{\mu_2}^{(1)}$-Amplituden durch Tensorfaktorisierung dargestellt.[106] Dabei wird zwischen der direkten OSV-Näherung

$$t_{ab}^{ij} = t_{a\tilde{a}_i}^{i} t_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j}^{ij} t_{b\tilde{b}_j}^{j} \tag{3.47}$$

und der vollen OSV-Näherung

$$t_{ab}^{ij} = \begin{pmatrix} t_{a\tilde{a}_i}^{i} & t_{a\tilde{a}_j}^{i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{\tilde{a}_i\tilde{b}_i}^{ij} & t_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j}^{ij} \\ t_{\tilde{a}_j\tilde{b}_i}^{ij} & t_{\tilde{a}_j\tilde{b}_j}^{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{b\tilde{b}_i}^{j} \\ t_{b\tilde{b}_j}^{j} \end{pmatrix} \tag{3.48}$$

unterschieden. In der direkten OSV-Näherung sind nur Anregungen vom LMO i in einen für i optimierten Satz von OSVs $\tilde{a}_i$ zugelassen. Überkreuzte Anregungen wie $i \to \tilde{b}_j$ und/oder $j \to \tilde{a}_i$ werden nicht zugelassen. Diese Anregungen werden in der vollen OSV-Näherung mit berücksichtigt. Die direkte OSV-Näherung ist hinreichend genau für Paare ij, die räumlich gesehen nah beieinander liegen, da die zugehörigen OSV-Räume $\tilde{a}_i$ und $\tilde{b}_j$ stark überlappen. Auch Paare, die weit voneinander entfernt sind, werden mit dieser Näherung hinreichend genau beschrieben, da überkreuzte Anregungen für entfernte Paare keinen signifikanten Beitrag zur Korrelation liefern. Für alle anderen Paare sind überkreuzte Anregungen wichtig zur Beschreibung der Korrelation, sodass mit der vollen OSV-Näherung die Fehler in den Korrelationsenergien schneller mit der Anzahl der OSVs gegen Null konvergieren als mit der direkten OSV-Näherung. Jedoch ist die direkte OSV-Näherung zur Darstellung des Coulomb-Beitrags

$$E_{\mathrm{J}}^{(2)} = \sum_{i \leq j} -\frac{4}{1+\delta_{ij}} \frac{(K_{ab}^{ij})^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \tag{3.49}$$

der Zwei-Elektronen-Integrale zur Korrelationsenergie geeignet, der im Abs. 3.8.3 noch eine Rolle spielen wird.
Ursprünglich wurden die OSV-Koeffizienten $t_{a\tilde{a}_i}^{i}$ durch Singulärwert-Zerlegung der genäherten MP1-Amplituden in Gl. (3.9) für Diagonalpaare $i = j$ bestimmt[106]

$$t_{ab}^{ii} = t_{a\tilde{a}_i}^{i} s_{\tilde{a}_i} t_{b\tilde{a}_i}^{i}. \tag{3.50}$$

In einer späteren Arbeit sind OSVs durch Minimierung des Hylleraas-Funktionals bezüglich der OSV-Koeffizienten und MP1-Amplituden in der OSV-Basis iterativ erzeugt worden.[123] In dieser Arbeit werden OSVs durch eine Singulärwert-Zerlegung bestimmt, weil damit OSVs und PNOs von Diagonalpaaren identisch sind, d. h. $t_{a\tilde{a}_i}^{i} = d_{a\tilde{a}_{ii}}^{ii}$.
Die natürlichen Besetzungszahlen $n_{\tilde{a}}^{ii}$ können aus den Singulärwerten der MP1-Amplituden $s_{\tilde{a}_i}$ berechnet werden, $n_{\tilde{a}}^{ii} = 4s_{\tilde{a}_i}^2$, sodass OSVs und PNOs auf die gleiche Art und Weise

selektiert werden können. Dabei werden nur die OSVs ausgewählt, für die gilt: $n_{\bar{a}}^{ii} \geq T_{\mathrm{OSV}}$. Der OSV-Schwellenwert T_{OSV} ist so zu wählen, dass die Genauigkeit der Rechnung weiterhin durch die PNO-Näherung bestimmt wird. Dieses wird noch im Abschnitt 3.8.3 näher untersucht.

Angeregter Zustand

Eine nahe liegende Strategie zur Erzeugung von OSVs für angeregte Zustände wäre eine Singulärwert-Zerlegung der Doubles-Amplituden des angeregten Zustands

$$E_{ab}^{ij} \approx -\frac{\bar{K}_{ab}^{ij}}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - F_{ii} - F_{jj} - \omega^{(0)}} \tag{3.51}$$

für Diagonalpaare. Dieser Ansatz ist jedoch nicht geeignet, um eine Pre-PNO-Basis für Außerdiagonalpaare $i \neq j$ zu generieren, da man nur OSVs mit $n_{\bar{a}}^{ii} \geq T_{\mathrm{OSV}}$ erhalten würde, deren LMOs am elektronischen Anregungsprozess beteiligt sind. Eine aus Gl. (3.51) erzeugte OSV-Basis kann daher nur Außerdiagonalpaare adäquat beschreiben, bei denen entweder beide LMOs oder kein LMO am elektronischen Anregungsprozess beteiligt ist. Ist nur eines der beiden LMOs beteiligt, z. B. i, verschwinden beide Beiträge $\bar{B}_{ai}^{Q}\hat{B}_{bj}^{Q}$ und $\hat{B}_{ai}^{Q}\bar{B}_{bj}^{Q}$ zu $\bar{K}_{ab}^{ij}$, was unphysikalisch ist. Der Term $\bar{B}_{ai}^{Q}\hat{B}_{bj}^{Q}$ müsste jedoch verschieden von Null sein. OSVs für angeregte Zustände, die eine geeignete Basis sowohl für $\bar{B}_{ai}^{Q}$ als auch für $\hat{B}_{bj}^{Q}$ darstellen, können durch eine Singulärwert-Zerlegung der modifizierten Doubles-Amplituden[77]

$$E_{ab}^{\prime ii} \approx -\frac{\hat{B}_{ai}^{Q}\hat{B}_{bi}^{Q} + \bar{B}_{ai}^{Q}\bar{B}_{bi}^{Q}}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - 2F_{ii} - \omega^{(0)}} \tag{3.52}$$

bestimmt werden. Wie auch die MP1-Amplituden für Diagonal-Paare sind modifizierten Doubles-Amplituden in Gl. (3.52) positiv semidefinit. Eine Analyse der Effizienz und Genauigkeit der OSV-Näherung bei der PNO-Erzeugung erfolgt in Abs. 3.8.3.

3.8.2 Lokale RI-Näherung

Grundzustand

Ein weiterer erforderlicher Schritt zur einer effizienten $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-Implementierung[72,124] ist die lokale RI-Näherung[125]. Aus dem vollständigen Satz von Auxiliarfunktionen $\mathcal{Q}$ wird dabei nur eine Untermenge von AOs für jedes LMO bzw. jedes Paar selektiert. Die Auswahl der Auxiliarfunktionen erfolgt für jede Schale[II] damit die Invarianz gegenüber der Rotation des Koordinatensystems gewährleistet bleibt. Zur Berechnung von Zwei-Elektronen-Integralen der Form $K_{ab}^{ij} = (ai|bj)$ sind bei Verwendung der RI-Näherung

[II] Als Schalen werden hier alle AOs bezeichnet, welche die gleiche Haupt- und Neben-Quantenzahl, aber verschiedene Magnet-Quantenzahlen des Drehimpulses besitzen.

nur Auxiliarfunktionen nötig, die in der Nähe vom Produkt ai bzw. bj liegen. Daher kann, wie Schmitz *et al.* zeigen konnten,[72,124] zur Auswahl der lokalen RI-Basis der Überlapp von Auxiliarfunktionen (Qai) mit dem Produkt aus LMO i und CMO a als Hinweis auf die Relevanz einer Schale von Auxiliarfunktionen verwendet werden. Jedoch kann (Qai) auch in solchen Fällen verschwinden, bei denen Q und ai nahe beieinander liegen und das Coulomb-Integral $(Q|ai)$ nicht notwendigerweise Null ist. Sinnvoller wäre die Verwendung von $(QQaaii)$ oder $\int |Qai| d\tau$, deren Berechnung jedoch zu aufwendig ist. Alternativ kann mithilfe der Schwarz-Ungleichung der Überlapp

$$\frac{|(Qai)|}{\sqrt{(QQ)}} < \frac{\sqrt{(QQii)}}{\sqrt{(QQ)}} = S_{Qi} \tag{3.53}$$

berechnet werden, wobei für CMOs gilt $(aa) = 1$. Im Gegensatz zu $(QQaaii)$ ist für S_{Qi} eine linear skalierende Berechnung möglich. Zudem ist S_{Qi} gerade dann Null, wenn auch $(QQaaii)$ und das Coulomb-Integral verschwinden. Zur Auswahl der LMO-spezifischen RI-Basis $\mathcal{Q}_i$ werden alle Auxiliarfunktionen Q gewählt, deren Überlapp S_{Qi} größer ist als ein RI-Schwellenwert T_{RI}, d. h.

$$\mathcal{Q}_i = \{Q | S_{Qi} > T_{\mathrm{RI}}\}. \tag{3.54}$$

Die paarspezifische RI-Basis $\mathcal{Q}_{ij}$ enthält jene Auxiliarfunktion, die einen Überlapp mit LMO i oder j haben

$$\mathcal{Q}_{ij} = \{Q | S_{Qi}\, f_{ij} > T_{\mathrm{RI}} \text{ oder } S_{Qj}\, f_{ij} > T_{\mathrm{RI}}\}, \tag{3.55}$$

wobei der Überlapp S_{Qi} durch $f_{ij} = 10\, e_{ij}^{1/3}$ für weit entfernte Paare gedämpft wird. e_{ij} ist hierbei eine Abschätzung der Paarkorrelationsenergie aus der direkten OSV-Näherung (siehe Gl. (3.62)). Weit entfernte Paare haben nur einen geringen Beitrag zur Paarkorrelationsenergie $e_{ij}^{(2)}$, aber würden mit $f_{ij} = 1$ die größten RI-Basen aufweisen. Empirische Untersuchungen in Ref. 124 und 72 ergaben, dass der Dämpfungsfaktor $f_{ij} = 10\, e_{ij}^{1/3}$ zu einer deutlich verkleinerten RI-Basis im Vergleich zu $f_{ij} = 1$ führt ohne dabei den Gesamtfehler in der Korrelationsenergien wesentlich zu erhöhen. Zudem konnte in Ref. 124 und 72 ein Zusammenhang zwischen RI- und PNO-Schwellenwert

$$\log_{10} T_{\mathrm{RI}} = \frac{1}{2} (1 + \log_{10} T_{\mathrm{PNO}}) \tag{3.56}$$

für PNO-MP2 empirisch ermittelt werden, mit dem zusätzliche Fehler der lokalen RI-Näherung mindestens zwei Größenordnungen kleiner sind als die PNO-Fehler.
Steht die paarspezifische RI-Basis $\mathcal{Q}_{ij}$ zur Verfügung, wird aus ihr eine vereinigte LMO-spezifische RI-Basis erzeugt. Diese enthält alle paarspezifischen Auxiliarfunktionen Q_{ij}, deren Paare das LMO i enthalten. Die Verwendung einer vereinigten RI-Basis ist rein technisch motiviert und dient dazu, die Kosten für das Lesen und Schreiben von Drei-Index-Intermediaten, die über Q_{ij} kontrahiert werden, aber sonst keine weiteren Informationen über Paare enthalten, zu reduzieren. Die vereinigte LMO-spezifische RI-Basis ersetzt daher bei der weiteren Berechnung die LMO-spezifische RI-Basis.

Angeregter Zustand

In dieser Arbeit ist nun zu untersuchen, ob die lokale LMO und paarspezifische RI-Basis aus Gl. (3.54) bzw. (3.55) zur Berechnung von K_{ab}^{ij} auch bei der Berechnung von CC-Anregungsenergien eine hinreichend genaue Näherung darstellen. Dazu wird zunächst der Fehler im Coulomb- ($\omega_{\mathrm{J}}^{(0)}$) und Austausch-Beitrag ($\omega_{\mathrm{K}}^{(0)}$),

$$\omega_{\mathrm{J}}^{(0)} = E_{ai}^{(0)} \left[2\,(ai|P_i)\,[\mathbf{V}^{-1}]_{P_iQ_j}\,(Q_j|j\bar{j})\right], \tag{3.57}$$

$$\omega_{\mathrm{K}}^{(0)} = E_{ai}^{(0)} \left[(ji|P_i)\,[\mathbf{V}^{-1}]_{P_iQ_j}\,(Q_j|a\bar{j})\right], \tag{3.58}$$

zur CIS-Anregungsenergie

$$\omega^{(0)} = E_{ai}^{(0)} \left[(\delta_{ij}\,\varepsilon_a - F_{ij})\,\delta_{ab}\,E_{bj}^{(0)}\right] + \omega_{\mathrm{J}}^{(0)} - \omega_{\mathrm{K}}^{(0)} \tag{3.59}$$

analysiert, der durch die Verwendung einer lokalen LMO-spezifischen RI-Basis $\mathcal{Q}_i$ eingeführt wird. Bei $\bar{i}$ (und $\bar{a}$) handelt es sich um Orbitale, die im angeregten Zustand besetzt (bzw. entvölkert) werden und durch die Transformationsmatrizen $\bar{\Lambda}_{\alpha i}^{h} = C_{\alpha a}E_{ai}^{(0)}$ und $\bar{\Lambda}_{\alpha a}^{p} = -C_{\alpha i}E_{ai}^{(0)}$ erzeugt werden. In Abb. 3.6 sind die Fehler der lokalen RI-Näherung in den Beiträgen $\omega_{\mathrm{J}}^{(0)}$ und $\omega_{\mathrm{K}}^{(0)}$ für einige delokale und Ladungstransfer-Anregungen gegen den Schwellenwert T_{RI} aufgetragen. Für die konjugierten *all-trans*-Polyene $C_{12}H_{14}$ und $C_{24}H_{26}$, deren Chromophor nahezu über das gesamte Moleküle delokalisiert ist, konvergieren die Fehler der lokalen RI-Näherung sowohl für $\omega_{\mathrm{J}}^{(0)}$ als auch $\omega_{\mathrm{K}}^{(0)}$ des ersten angeregten Zustands schnell gegen Null und liegen dabei in der gleichen Größenordnung. Der erste angeregte Zustand der zwitterionischen Glyzin-Ketten $(\mathrm{gly})_4$ und $(\mathrm{gly})_8$ zeichnet sich jeweils durch einen extremen Ladungstransfer von der Carboxylat- zur Ammonium-Gruppe aus. Für Ladungstransfer-Zustände verschwindet der Coulomb-Beitrag $\omega_{\mathrm{J}}^{(0)}$ mit Zunahme der Ladungsseparation R, wohingegen der Austausch-Beitrag $\omega_{\mathrm{K}}^{(0)}$ nur langsam mit $1/R$ abnimmt.[21] Daher ist für die Zwitterionen in Abb. 3.6 nur die Konvergenz des lokalen RI-Fehlers von $\omega_{\mathrm{K}}^{(0)}$ mit dem Schwellenwert T_{RI} gezeigt. Bei großen Schwellenwerten, z. B. $T_{\mathrm{RI}} = 10^{-2}$, ist dieser zwar für die Zwitterionen deutlich kleiner als für die Polyene, jedoch ist die Fehlerkonvergenz mit T_{RI} auch wesentlich langsamer. Selbst beim Schwellenwert $T_{\mathrm{RI}} = 10^{-6}$, der nach Gl. (3.56) erst für PNO-Rechnungen mit $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-13}$ relevant ist, ist der Fehler der lokalen RI-Näherung $\omega_{\mathrm{K}}^{(0)}$ mit $3 \cdot 10^{-5}$ gerade einmal eine Größenordnung kleiner als beim Schwellenwert $T_{\mathrm{RI}} = 10^{-2}$ und würde damit die Genauigkeit der PNO-Implementierung dominieren und damit auch limitieren. Daher müssen für die Berechnung von CC-Anregungsenergien die lokalen RI-Domänen anhand eines anderen Kriteriums ausgewählt werden als für den Grundzustand.

Für CC-Methoden zweiter und höherer Ordnung werden im Formalismus der Antwort-Theorie u. a. die zustandsabhängigen Zwei-Elektronen-Integrale $\bar{K}_{ab}^{ij}$ berechnet. Im Gegensatz zu den Zwei-Elektronen-Integralen K_{ab}^{ij} sind für die Berechnung von

$$\bar{K}_{ab}^{ij} = P_{ai,bj}\left((\bar{a}i|P_{ij}) + (a\bar{i}|P_{ij})\right)\,[\mathbf{V}^{-1}]_{P_{ij}Q_{ij}}\,(Q_{ij}|bj) \tag{3.60}$$

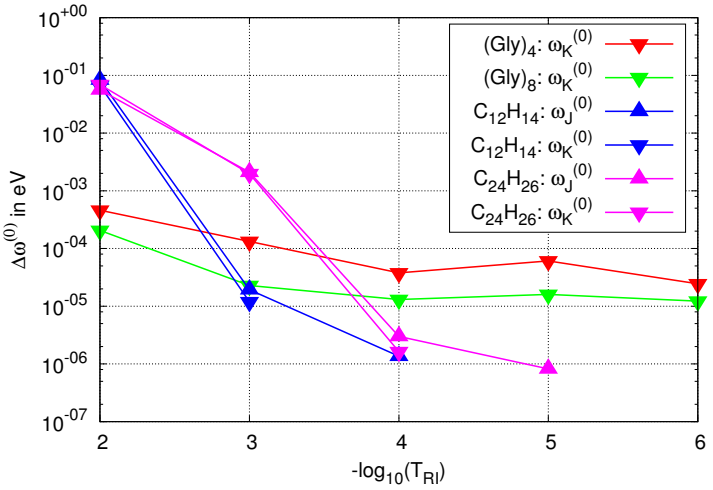


Abbildung 3.6 Fehler im Coulomb- ($\omega_\mathrm{J}^{(0)}$) und Austausch-Beitrag ($\omega_\mathrm{K}^{(0)}$) zur CIS-Anregungsenergie $\omega^{(0)}$ durch die lokale RI-Näherung am Beispiel der zwitterionischen Glyzin-Ketten $(\mathrm{gly})_4$ und $(\mathrm{gly})_8$ und konjugierten *all-trans*-Polyene $C_{12}H_{14}$ und $C_{24}H_{26}$. Es wurden die RI-Domänen des Grundzustands und der Basissatz def2-TZVP [110] verwendet. Die $1s^2$-Elektronen von Atomen der zweiten Periode wurden eingefroren.

jene Auxiliarfunktionen relevant, die in der Nähe von den Orbital-Produkten $a\bar{i}$ und bj bzw. $\bar{a}i$ und bj liegen. Unter der Voraussetzung, dass für die Singles-Eigenvektoren $||E_{ai}|| \leq 1$ gilt, erhält man für das Orbital-Produkt $\bar{a}i$ die Bedingung

$$\frac{|(Q\bar{a}i)|}{\sqrt{(QQ)}} < \frac{\sqrt{(QQii)}\sqrt{(\bar{a}\bar{a})}}{\sqrt{(QQ)}} < S_{Qi}, \tag{3.61}$$

da $(\bar{a}\bar{a}) < 1$ ist. Daher werden lediglich S_{Qi} und $S_{Q\bar{i}}$ berechnet, und $\max(S_{Qi}, S_{Q\bar{i}})$ für jede Schale mit dem RI-Schwellenwert verglichen. Bei der Berechnung des Dämpfungsfaktors für angeregte Zustände $f_{ij} = 10\,\omega_{ij}^{1/3}$ wird eine Abschätzung des Paarbeitrags ω_{ij} zu ω_es aus der direkten OSV-Näherung (siehe Gl. (3.66)) verwendet. Die LMO und paarspezifischen RI-Domänen für angeregte Zustände sind damit wie auch die OSVs und PNOs abhängig von den Singles-Eigenvektoren und Anregungsenergien und müssen daher für jeden angeregten Zustand separat berechnet werden.
Eine mögliche Verbesserung der Genauigkeit der lokalen RI-Näherung durch Verwendung der RI-Domänen des angeregten Zustands soll an den zwitterionischen Glyzin-Ketten untersucht werden, für die man bei Verwendung der RI-Domänen des Grundzustands in Abb. 3.6 eine ungenügende Genauigkeit in den CIS-Anregungsenergien erhalten hat. Für diese Moleküle zeigt Abb. 3.7 den gesamten Fehler (der lokalen RI-, OSV- und PNO-Näherung) für die Beiträge des Grund- (ω_gs) und angeregten Zustands (ω_es) zur Doubles-Korrektur $\omega^{(2)}$ im CIS(D)-Modell unter Verwendung von RI-Domänen des Grund- bzw. angeregten

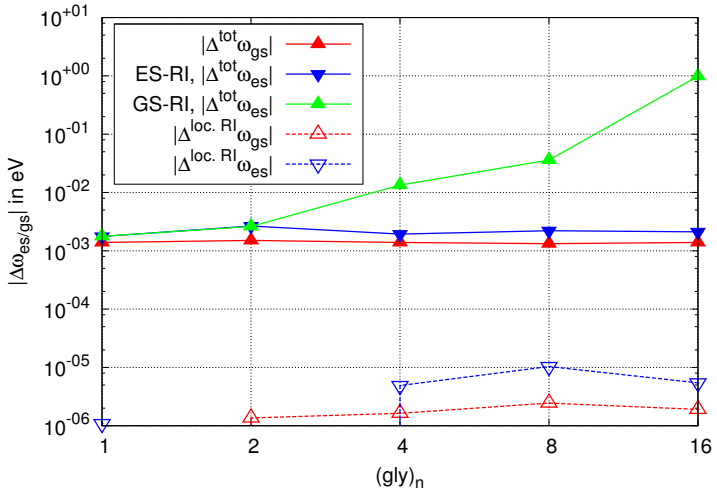


Abbildung 3.7 Gesamt- (Δ^{tot}) und lokaler RI-Fehler ($\Delta^{\mathrm{loc.RI}}$) im Korrelationsbeitrag vom Grund- (ω_{gs}) und ersten angeregten Zustand (ω_{es}) zur CIS(D)-Anregungsenergie der zwitterionischen Glyzin-Ketten $(\mathrm{gly})_{\mathrm{n}}$ mit $\mathrm{n} = 2^{0,\ldots,4}$. Für ω_{es} wurden entweder die RI-Domänen des Grund- (GS-RI) oder die des angeregten Zustands (ES-RI) verwendet. Alle PNO-Rechnungen wurden mit $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$ durchgeführt. Es wurde der Basissatz cc-pVDZ[112,117] verwendet und die $1s^2$-Elektronen von Atomen der zweiten Periode eingefroren.

Zustands, deren Größe durch den Schwellenwert in Gl. (3.56) bestimmt werden. Der PNO-Schwellenwert beträgt für diese Rechnung $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$ und der lokale RI-Schwellenwert $T_{\mathrm{RI}} = 10^{-3,5}$. Der Gesamt-Fehler für den Grundzustandsbeitrag ω_{gs}, bei dem die Zwei-Elektronen-Integrale $K^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ und MP1-Amplituden $t^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ mit den RI-Domänen des Grundzustands berechnet wurden, ist für alle Glyzin-Ketten annähernd gleich (1 meV). Verwendet man für die Berechnung von $\bar{K}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ und $E^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$, die in den Beitrag des angeregten Zustands ω_{es} eingehen, auch die RI-Domänen des Grundzustands, steigt der Gesamt-Fehler dramatisch an und beträgt bei $(\mathrm{gly})_{16}$ ca. 1 eV. Mithilfe der RI-Domänen des angeregten Zustands bleibt der Gesamt-Fehler jedoch wieder in der Größenordnung von 1 meV und ist damit vergleichbar zum Gesamt-Fehler in ω_{gs}. Der Fehler, der durch lokale RI-Domänen eingeführt wird, ist dabei mindestens zwei Größenordnungen kleiner als der Gesamt-Fehler, der vom PNO-Abschneidefehler dominiert wird. Die Genauigkeit der lokalen RI-Näherung kann daher, wie auch im Fall der MP2-Korrelationsenergie,[72,124] mithilfe von Gl. (3.56) an die Genauigkeit der PNO-Näherung gekoppelt werden.

Aufgrund des Auswahlkriteriums $\max(S_{Qi}, S_{Q\bar{i}})$ für die lokalen RI-Domänen des angeregten Zustands erwartet man, dass die lokale RI-Basis des angeregten Zustands größer ist als die des Grundzustands. Wie in Tab. 3.2 anhand der mittleren Größen für die vereinigten LMO-spezifischen (N_{Q_i}) und die paarspezifischen RI-Basen ($N_{Q_{ij}}$) zu erkennen ist, sind die

Unterschiede der Domänengröße vom Grund- und angeregten Zustand stark vom Molekül abhängig. Für den angeregten Zustand hängt die Anzahl der Paare und der Abschätzungen des Paarbeitrags ω_{ij} zu ω_{es}, die den Dämpfungsfaktor f_{ij} bestimmen, stark vom Charakter der elektronischen Anregung ab und können daher auch kleiner sein als für den Grundzustand. Somit sind auch kleinere lokale RI-Domänen für angeregte Zustände möglich. Des Weiteren wird nach Tab. 3.2 bereits für $(\text{gly})_{16}$ (1 162 AO-Funktionen) durch die lokale RI-Näherung die Anzahl der Rechenoperationen in den zeitbestimmenden Schritten um einen Faktor drei ($\mathcal{Q}_i$-Basis) bzw. fünf ($\mathcal{Q}_{ij}$-Basis) reduziert, wobei nach Abb. 3.7. der lokale RI-Fehler zwei Größenordnungen kleiner als der PNO-Fehler.

3.8.3 Erzeugung von PNOs aus OSVs

Grundzustand

Ziel der Einführung von OSVs während der PNO-Erzeugung ist die Berechnung der PNOs in einer abgeschnittenen Basis, die im asymptotischen Grenzfall für ein einzelnes Paar ij nicht mehr mit der Systemgröße weiter anwächst. Dazu ist es zunächst erforderlich, die Anzahl der Paare auf jene zu reduzieren, welche nur einen wesentlichen Beitrag zur Korrelationsenergie haben. Es werden hierfür ausschließlich solche Paare verwendet, deren Abschätzung für die Paarkorrelationsenergie[69]

$$^{\text{SOS}}e_{ij} = \frac{c_{\text{OS}}}{2} \frac{(K^{ij}_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j})^2}{F_{ii} + F_{jj} - F_{\tilde{a}_i\tilde{a}_i} - F_{\tilde{b}_j\tilde{b}_j}} \tag{3.62}$$

größer ist als ein Paar-Schwellenwert T_{Paar}. Da nur der Coulomb-Beitrag zu den Integralen K^{ij}_{ab} in Gl. (3.49) für SOS-MP2 mit einem konstanten Faktor c_{OS} skaliert wird,[45] ist die direkte OSV-Näherung zur Berechnung der Abschätzung $^{\text{SOS}}e_{ij}$ ausreichend genau. Weiterhin wurden bei der Berechnung von $^{\text{SOS}}e_{ij}$ in Gl. (3.62) die Außerdiagonalelemente

Tabelle 3.2 Mittlere relative Größe der LMO (N_{Q_i}/N_Q) und paarspezifischen RI-Basen ($N_{Q_{ij}}/N_Q$) für die tiefsten Anregungsenergien (S_1) der zwitterionischen Glyzin-Ketten $(\text{gly})_n$ mit CIS(D)/cc-pVDZ.

$(\text{gly})_n$	N_{Q_i}/N_Q in %		$N_{Q_{ij}}/N_Q$ in %	
	S_0	S_1	S_0	S_1
1	100	100	100	100
2	100	100	96	88
4	98	100	67	66
8	72	73	38	38
16	42	35	20	20

Tabelle 3.3 Intermediate zur Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale $K^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}}$ und $\bar{K}^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}}$ bei der PNO-Erzeugung des Grund- (GS) bzw. eines angeregten Zustands (ES).

GS	ES
$K^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}} = C^{Q_{ij}}_{\tilde{a}i}\,(Q_{ij}\|\tilde{b}j)$	$\bar{K}^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}} = \bar{C}^{Q_{ij}}_{\tilde{a}i}\,(Q_{ij}\|\tilde{b}j) + C^{Q_{ij}}_{\tilde{a}i}\,\bar{I}^{Q_{ij}}_{\tilde{b}j}$
$V_{P_{ij}Q_{ij}}\,C^{P_{ij}}_{\tilde{a}i} = (Q_{ij}\|\tilde{a}i)$	$V_{P_{ij}Q_{ij}}\bar{C}^{P_{ij}}_{\tilde{a}i} = \bar{I}^{Q_{ij}}_{\tilde{a}i}$
$(Q_{ij}\|\tilde{a}i) = (Q_{ij}\|\mu i)\,d^{ij}_{\mu\tilde{a}}$	$\bar{I}^{Q_{ij}}_{\tilde{a}i} = (Q_{ij}\|\mu i)\,\bar{d}^{ij}_{\mu\tilde{a}} + (Q_{ij}\|\mu\bar{i})\,d^{ij}_{\mu\tilde{a}}$
$d^{ij}_{\mu\tilde{a}} = C_{\mu\tilde{a}_i}\,X_{\tilde{a}_i\tilde{a}_{ij}} + C_{\mu\tilde{a}_j}\,X_{\tilde{a}_j\tilde{a}_{ij}}$	$\bar{d}^{ij}_{\mu\tilde{a}} = \bar{\Lambda}^{p}_{\mu\tilde{a}_i}\,X_{\tilde{a}_i\tilde{a}_{ij}} + \bar{\Lambda}^{p}_{\mu\tilde{a}_j}\,X_{\tilde{a}_j\tilde{a}_{ij}}$
$C_{\mu\tilde{a}_i} = C_{\mu a}\,d^{ii}_{a\tilde{a}}$	$\bar{\Lambda}^{p}_{\mu\tilde{a}_i} = \bar{\Lambda}^{p}_{\mu a}\,d^{ii}_{a\tilde{a}}$
$X_{\tilde{a}_j\tilde{a}_{ij}} = d^{jj}_{a\tilde{a}}d^{ij}_{a\tilde{a}}$	

der Fock-Matrix vernachlässigt. Empirische Untersuchungen in Ref. 69 ergaben, dass mit $c_{\mathrm{OS}} = 1{,}5$ die Paar-Abschätzungen aus Gl. (3.62) bis auf einen Faktor 2 vergleichbar sind mit den Paarkorrelationsenergien bestimmt aus Gl. (3.9) bei der PNO-Erzeugung. Das ist eine hinreichende Genauigkeit für die Selektion von Paaren.
Nach der Reduktion der Paare werden Pre-PNOs $|\tilde{a}_{ij}\rangle$ für ein Paar ij durch Vereinigung der OSVs von i und j erzeugt. Dazu werden die OSVs der Vereinigungsmenge kanonisch orthonormiert[126] und linear abhängige Vektoren entfernt. Nach der Orthonormierung erfolgt die Kanonisierung der Pre-PNO-Basis, d. h. $F_{ac}d_{c\tilde{a}_{ij}} = d_{a\tilde{a}_{ij}}\varepsilon_{\tilde{a}_{ij}}$.
Die Erzeugung der PNOs erfolgt weiterhin, wie im Abschnitt 3.2 beschrieben, durch Diagonalisierung der Paardichten und ihre Selektion anhand der natürlichen Besetzungszahlen. Die einzigen beiden Unterschiede sind die Verwendung einer Pre-PNO-Basis für den virtuellen Orbitalraum und die lokale RI-Näherung zur Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale. Bei der Berechnung der MP1-Amplituden während der PNO-Erzeugung

$$t^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}} = \frac{K^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}}}{F_{ii} + F_{jj} - \varepsilon_{\tilde{a}_{ij}} - \varepsilon_{\tilde{b}_{ij}}} \tag{3.63}$$

werden im Vergleich zu Gl. (3.9) nun die Eigenwerte des Virtuell-virtuell-Blocks der Fock-Matrix $\varepsilon_{\tilde{a}_{ij}}$ und die Zwei-Elektronen-Integrale in der Pre-PNO-Basis $K^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}}$ verwendet.
Die einzelnen Schritte zur Berechnung von $K^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}}$ sind in Tab. 3.3 dargestellt. Für ausgedehnte Systeme wächst die Anzahl der Paare ij, die bei der Pre-PNO-Erzeugung selektiert werden, linear mit der Systemgröße $\mathcal{N}$ an. Die Anzahl der Auxiliarfunktionen Q_{ij} und Pre-PNOs $\tilde{a}_{ij}$ für ein Paar ist damit unabhängig von $\mathcal{N}$. Daher ist die Berechnung von $C^{Q_{ij}}_{\tilde{a}i}$ und die Kontraktion zu $K^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}}$ linear skalierend. Die Transformation der halbtransformierten Integrale $(Q_{ij}|\mu i)$ von der AO- in die Pre-PNO-Basis hat jedoch eine $\mathcal{N}^2$-Skalierung, da die Anzahl der AO-Basisfunktionen μ linear von $\mathcal{N}$ abhängen. Nur die Berechnung der Pre-

PNO-Koeffizienten in der AO-Basis $d^{ij}_{\mu\tilde{a}}$ skaliert mit $\mathcal{N}^3$, da auch die Größe der virtuellen CMO-Basis $|a\rangle$ linear mit $\mathcal{N}$ anwächst. Da für große Systeme die Berechnung von $d^{ij}_{\mu\tilde{a}}$ der zeitbestimmende Schritt bei der Berechnung von $K^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}}$ ist, werden diese mithilfe der OSVs berechnet, um den Vorfaktor zu reduzieren. Zunächst werden dazu die OSV-Koeffizienten in der AO-Basis $C_{\mu\tilde{a}_i}$ mit $\mathcal{N}^3$-Kosten und die Transformationsmatrizen von der OSV- in die Pre-PNO-Basis $X_{\tilde{a}_i\tilde{a}_{ij}}$ mit $\mathcal{N}^2$-Kosten berechnet. Die OSV-Koeffizienten müssen jedoch nur für jedes LMO i und nicht für jedes Paar ij berechnet werden, was den Vorfaktor des $\mathcal{N}^3$-Schritts reduziert. Anschließend kann $d^{ij}_{\mu\tilde{a}}$ in einem $\mathcal{N}^2$-Schritt aus den OSV-Koeffizienten in der AO-Basis $C_{\mu\tilde{a}_i}$ durch Transformation mit $X_{\tilde{a}_i\tilde{a}_{ij}}$ erzeugt werden.
Die Berechnung der halbtransformierten Drei-Index-Integrale

$$(Q_i|\mu i) = (Q_i|\mu\nu)\, C_{\nu i} \tag{3.64}$$

aus den Drei-Index-Integralen in der AO-Basis $(Q|\mu\nu)$ ist ein $\mathcal{N}^2$-Schritt. Die Transformation in die LMO-Basis i erfolgt nur für Schalen-Paare $\mu\nu$, die durch das Schwarz-Screening[13] selektiert wurden und deren Anzahl N_p im asymptotischen Grenzfall linear mit $\mathcal{N}$ anwächst. Das Schwarz-Screening

$$|(Q|\mu\nu)| \leq \sqrt{(\mu\nu|\mu\nu)} \tag{3.65}$$

mit $(Q|Q) = 1$ wird auch bei der Berechnung von $(Q|\mu\nu)$ verwendet. Der Integrationsschritt besitzt somit eine quadratische Skalierung.

Angeregter Zustand

Zur Erzeugung von PNOs für angeregte Zustände aus OSVs gibt es nur wenige Unterschiede zur Erzeugung der PNOs des Grundzustands. So werden die Paare anhand einer Abschätzung für den Korrelationsbeitrag des angeregten Zustands zur Anregungsenergie ω_{es} selektiert, da CIS(D)-PNOs nur zur Beschreibung der Korrelation im angeregten Zustand verwendet werden. Dafür werden nur solche Paare ausgewählt, deren Paarbeitrag zu ω_{es} in der SOS-Näherung[77]

$${}^{\text{SOS}}\omega^{ij}_{es} = \frac{c_{\text{OS}}}{4} \frac{(\bar{K}^{ij}_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j})^2}{\omega^{(0)} + F_{ii} + F_{jj} - F_{\tilde{a}_i\tilde{a}_i} - F_{\tilde{b}_j\tilde{b}_j}} \tag{3.66}$$

größer ist als ein Paar-Schwellenwert T_{Paar}. In Gl. (3.66) sind $\bar{K}^{ij}_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j}$ die zustandsabhängigen Zwei-Elektronen-Integrale in der direkten OSV-Näherung. Nach der Paar-Selektion wird die Pre-PNO-Basis aus den OSVs des angeregten Zustands generiert und die Paardichten für den angeregten Zustand aus den Doubles-Amplituden in der Pre-PNO-Basis

$$E^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}} = \frac{\bar{K}^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}}}{\omega^{(0)} + F_{ii} + F_{jj} - \varepsilon_{\tilde{a}_{ij}} - \varepsilon_{\tilde{b}_{ij}}} \tag{3.67}$$

berechnet. Die einzelnen Schritte zur Berechnung der zustandsabhängigen Zwei-Elektronen-Integrale in der Pre-PNO-Basis $\bar{K}^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}}$ sind in Tab. 3.3 zusammengefasst. Die dafür benötigten halbtransformierten Drei-Index-Integrale

$$(Q_i|\mu\bar{i}) = (Q_i|\mu\nu)\bar{\Lambda}^h_{\nu i} \tag{3.68}$$

werden vor der PNO-Erzeugung in der LMO-spezifischen RI-Basis für den angeregten Zustand durch Transformation der Drei-Index-Integrale $(Q|\mu\nu)$ berechnet.
Alle Schritte zur Berechnung der PNOs unter Verwendung der OSVs als Zwischenschritt haben für den Grund- und angeregten Zustand die gleiche Skalierung. Lediglich die Rechenkosten unterscheiden sich, da für die Berechnung der zustandsabhängigen Zwei-Elektronen-Integrale $\bar{K}^{ij}_{ab}$ zusätzliche Integrale $(Q_i|\mu\bar{i})$ und Kontraktionen erforderlich sind (siehe Tab. 3.3). Die Rechenkosten der PNO-Erzeugung vom Grund- und angeregten Zustand lassen sich aber nicht pauschal miteinander vergleichen, da sich die Anzahl der Paare und OSVs bzw. die Größe der lokalen RI-Domänen unterscheidet und im Fall der PNOs des angeregten Zustands stark von der Größe der Chromophore abhängt, zwischen denen die Anregungen erfolgen.
Durch Verwendung der Pre-PNO-Basis und der lokalen RI-Näherung ist es möglich, PNOs mit einer $\mathcal{N}^3$-Skalierung zu berechnen. Dabei haben die meisten Schritte eine lineare oder quadratische Skalierung mit der Systemgröße $\mathcal{N}$. Nur die Transformation der OSV-Koeffizienten von der virtuellen CMO- in die AO-Basis stellt einen $\mathcal{N}^3$-Schritt dar.

Genauigkeit

Ziel der Verwendung von OSVs als Pre-PNO-Basis ist die Reduktion der Skalierung und der Rechenkosten der PNO-Erzeugung ohne dabei die ursprüngliche Genauigkeit der PNO-Näherung aufzugeben. Wie Hättig *et al.* für den MP2-Grundzustand zeigen konnten,[69] erhält man eine hinreichende Genauigkeit, wenn bei der Abschätzung der Paar-Korrelationsenergie aus Gl. (3.62) der empirische Faktor $c_{\mathrm{OS}} = 1{,}5$ zum einen und der OSV-Schwellenwerte $T_{\mathrm{OSV}} = 0{,}1\,T_{\mathrm{PNO}}$ zum anderen verwendet werden. Für MP2-Rechnungen am Dipeptid $(\mathrm{gly})_2$ in der ATZ-Basis[111,112] erhielt man durch die Verwendung von OSVs mit $T_{\mathrm{OSV}} = 0{,}1\,T_{\mathrm{PNO}}$ einen zusätzlichen Abschneidefehler, der 1–5 % über dem PNO-Abschneidefehler lag. Mit $T_{\mathrm{OSV}} = T_{\mathrm{PNO}}$ lag der zusätzliche Abschneidefehler durch die hybride OSV-PNO-Näherung schon bei 10–15 %, was die ursprüngliche Genauigkeit der PNO-Näherung zu stark herabsetzt.
An dieser Stelle ist zu klären, ob man für angeregte Zustände mit dem gleichen empirischen Faktor $c_{\mathrm{OS}} = 1{,}5$ in der Paar-Abschätzung in Gl. (3.66) und dem gleichen OSV-Schwellenwert bei der Diagonalisierung von Gl. (3.52) eine ähnliche Genauigkeit wie für den Grundzustand erhält. Dazu wurden für 2,4-Dichloro-6-[p-(N,N-diethylamino)biphenylyl]-1,3,5-triazin (DBQ) die Fehler der PNO-Näherung und der hybriden OSV-PNO-Näherung für den Grundzustand (MP2) und drei angeregte Zustände (CIS(D)) mit dem Basissatz

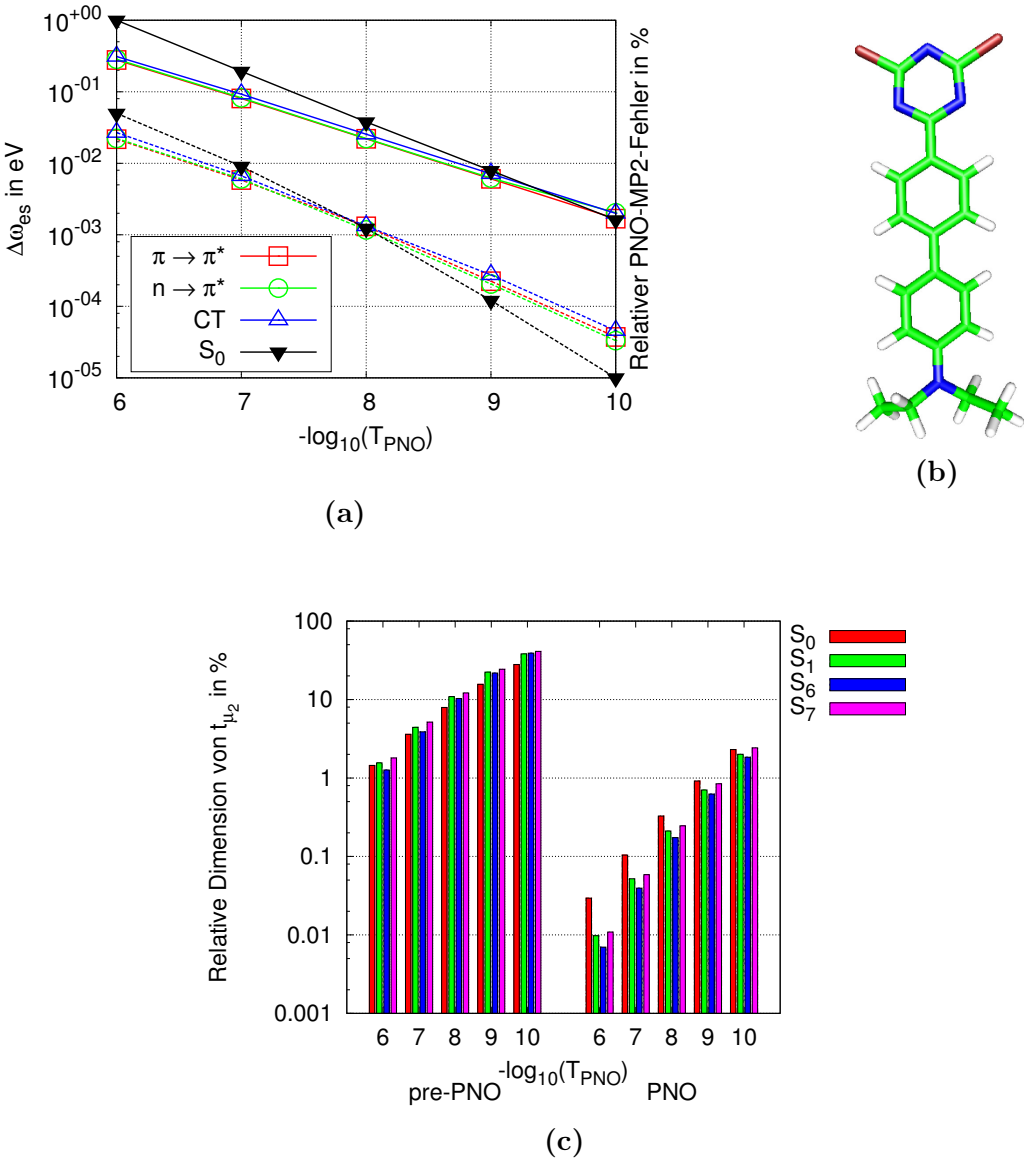


Abbildung 3.8 Abschneidefehler in (a) für den hybriden OSV-PNO-Ansatz (durchgezogene Linie) mit $T_{\mathrm{OSV}} = 0{,}1\,T_{\mathrm{PNO}}$ und die Fehler-Differenz zum ursprünglichen PNO-Ansatz (gestrichelte Linie) für $\Delta\omega_{\mathrm{es}}$ der CIS-Zustände S_1 ($\pi\pi^*$), S_6 (nπ^*) und S_7 (CT) und für den relativen PNO-MP2-Fehler $(E^{\mathrm{PNO}}_{\mathrm{MP2}} - E_{\mathrm{MP2}})/E_{\mathrm{MP2}} \cdot 100$ des Grundzustands (S_0) in DBQ (b). Die relative Dimension des abgeschnittenen Doubles-Raums in der Pre-PNO- und PNO-Basis im Vergleich zum vollen Raum ist in (c) gezeigt.

def2-TZVPP[110,127,128] miteinander verglichen. Für alle Rechnungen mit Wellenfunktionsmethoden wurden im DBQ-Molekül die $1s^2$-Elektronen der C-, O- und N-Atome und die $1s^2 2s^2 2p^6$-Elektronen der Cl-Atome eingefroren. Die Struktur wurde Ref. 129 entnommen. Wie in Abb. 3.8a zu erkennen ist, konvergieren für den Beitrag ω_{es} zu den CIS-Zuständen S_1 ($\pi\pi^*$), S_6 ($\text{n}\pi^*$) und S_7 (CT)[III] sowohl die Gesamtfehler der hybriden OSV-PNO-Näherung als auch die Fehlerbeiträge der OSV-Näherung bei der PNO-Erzeugung mit der Abnahme des PNO-Schwellenwerts. Die zusätzlichen Fehler der OSV-Näherung sind bei $T_{\text{OSV}} = 0{,}1\,T_{\text{PNO}}$ ein bis zwei Größenordnungen kleiner als der gesamte Abschneidefehler der hybriden OSV-PNO-Näherung. Ferner sind die Fehler in ω_{es} in der gleichen Größenordnung wie ω_{gs} (nicht gezeigt) und wie der relative PNO-Fehler für die MP2-Grundzustandsrechnung. Die Ergebnisse aus Abb. 3.8a wurden bereits in Ref. 77 veröffentlicht.

Die Verwendung von OSVs als Zwischenschritt der PNO-Erzeugung erhält nicht nur die Genauigkeit der ursprünglichen PNO-Näherung, auch die Dimension der Doubles-Amplituden t_{μ_2} und E'_{μ_2}, aus denen die Paardichten in Gl. (3.3) und (3.15) berechnet und diagonalisiert werden, wird deutlich verringert, wie Abb. 3.8c zeigt. Trotz der moderaten Größe des Moleküls (43 Atome, 1 049 AO-Basisfunktionen) ist die abgeschnittene Pre-PNO-Basis bereits um ein Faktor von 5 ($T_{\text{OSV}} = 10^{-11}$ und $T_{\text{PNO}} = 10^{-10}$) bis 50 ($T_{\text{OSV}} = 10^{-7}$ und $T_{\text{PNO}} = 10^{-6}$) kleiner als der vollständige Raum der Doubles-Amplituden. Die abgeschnittene PNO-Basis ist bei den gewählten Schwellenwerten T_{PNO} selbst auch noch einmal um die gleichen Faktoren kleiner als die abgeschnittene Pre-PNO-Basis, was aufgrund der zusätzlichen Diagonalisierung und Selektion für die Außerdiagonalpaare bei der PNO-Konstruktion auch zu erwarten ist. Des Weiteren ist die Pre-PNO-Basis des Grundzustands fast in allen Fällen kleiner als die der angeregten Zustände. Ein größerer OSV-Raum (und damit auch Pre-PNO-Raum) für angeregte Zustände als für den Grundzustand ist zu erwarten, da die OSVs des angeregten Zustands eine geeignete Näherung sowohl für B^Q_{ai} als auch $\bar{B}^Q_{ai}$ sein müssen. OSVs des Grundzustands müssen lediglich B^Q_{ai} annähern. Genau das Gegenteil gilt für die abgeschnittene PNO-Basis. Wie Abs. 3.6 gezeigt hat, skaliert die PNO-Basis des angeregten Zustands mit der Größe der Chromophore, die an der elektronischen Anregung beteiligt sind. Da diese in der Regel nur einen Teil des Moleküls ausmachen, ist die PNO-Basis des angeregten Zustands für gewöhnlich kleiner als die des Grundzustands.

Zusammenfassend kann man anhand der Ergebnisse für DBQ in Abb. 3.8 festhalten, dass die OSVs für Grund- und angeregte Zustände durch Diagonalisierung der t_{μ_2}-Amplituden und der modifizierten E'_{μ_2}-Amplituden aus Gl. (3.52) mit dem empirische Faktor $c_{\text{OS}} = 1{,}5$ zum einen und der OSV-Schwellenwerte $T_{\text{OSV}} = 0{,}1\,T_{\text{PNO}}$ zum anderen zu keinen signifikanten Genauigkeitsverlust führen. Der zusätzliche OSV-Fehler ist im Vergleich zur ursprünglichen PNO-Näherung ein bis zwei Größenordnungen kleiner. Die Genauigkeit der PNO-Rechnung wird weiterhin einzig und allein durch den PNO-Schwellenwert bestimmt. Zugleich wird durch die intermediäre Nutzung der OSVs bei der PNO-Erzeugung wegen der Komprimierung des Raums der Doubles-Amplituden die Skalierung der PNO-Erzeugung zusammen mit der

[III] S_1, S_4 und S_8 im CIS(D)

lokalen RI-Näherung auf $\mathcal{N}^3$ abgesenkt. Wie auch die OSVs mit einer kubischen Skalierung berechnet werden können, wird nun im nächsten Unterabschnitt erörtert.

3.8.4 Iterative OSV-Erzeugung

Die Bestimmung der OSVs durch eine vollständige Diagonalisierung der MP1-Amplituden (3.9) oder der modifizierten Doubles-Amplituden des angeregten Zustands (3.52) für Diagonalpaare $i = j$ ist ein $\mathcal{N}^4$-Schritt. Dabei wird für jedes LMO i ein Satz von OSVs erzeugt, der den Raum der virtuellen CMOs vollständig darstellen kann. Die Selektion der OSVs erfolgt anhand der Singulärwerte $s_{\tilde{a}_i}$ erst nach der Diagonalisierung. Dabei wird der Hauptteil der OSVs mit $n_{\tilde{a}}^{ii} < T_{\mathrm{OSV}}$ verworfen. Die vollständige Diagonalisierung stellt somit für größere Systeme einen unnötigen Rechenaufwand dar und sollte durch eine iterative Diagonalisierung von t_{ab}^{ii} und $E_{ab}'^{ii}$ ersetzt werden, um auch die Skalierung der OSV-Erzeugung auf $\mathcal{N}^3$ zu reduzieren. Die iterative OSV-Erzeugung für den Grundzustand wurde bereits in Ref. 72 und 124 präsentiert. Gegenstand dieser Arbeit ist die Erweiterung der iterativen Diagonalisierung für die modifizierten Doubles-Amplituden $E_{ab}'^{ii}$ des angeregten Zustands, wozu die Kernpunkte der iterativen Diagonalisierung von t_{ab}^{ii} hier wiederholt werden.

Grundzustand

Algorithmen zur iterativen Diagonalisierung berechnen Matrix-Vektor-Produkte der Form $\sigma_{a\tilde{a}_i} = t_{ab}^{ii} d_{b\tilde{a}_i}$, wobei hier die Entwicklungskoeffizienten $d_{b\tilde{a}_i}$ der OSVs $\phi_{\tilde{a}_i}$ in der virtuellen CMO-Basis ϕ_a als Vektoren angeordnet werden. Die iterative Diagonalisierung der Amplituden ist jedoch nur sinnvoll, wenn deren explizite Berechnung vermieden werden kann. Die direkte Berechnung der transformierten Vektoren $\sigma_{a\tilde{a}_i}$ kann durch eine Faktorisierung der Amplituden mithilfe der numerischen Laplace-Transformation [130] erreicht werden. Dabei wird der Orbitalenergie-Nenner der Amplituden $1/x$ durch die Laplace-Transformation

$$\frac{1}{x} = \int_0^\infty dt\, e^{-x\,t} \approx \sum_z w_z\, e^{-x\,t_z} \tag{3.69}$$

dargestellt. Das Integral in Gl. (3.69) wird durch eine numerische Quadratur [131,132] berechnet, wobei w_z die Gewichte und t_z die Exponenten der Stützstellen z sind. Bei Verwendung von CMOs lassen sich die MP1-Amplituden mit der Laplace-Transformation und der lokalen RI-Näherung wie folgt faktorisieren:

$${}^{\mathrm{CMO}}t_{ab}^{ii} \approx \sum_z w_z e^{+\varepsilon_a\,t_z} e^{-\varepsilon_i\,t_z} (ai|P_i)[{}^{(ii)}\mathbf{V}^{-1}]_{P_iQ_i}(Q_i|bi) e^{+\varepsilon_b\,t_z} e^{-\varepsilon_i\,t_z}. \tag{3.70}$$

Neben der Möglichkeit, die Amplituden zu faktorisieren, ist der zweite Vorteil der Laplace-Transformation, die Außerdiagonalelemente des Besetzt-besetzt-Blocks der Fock-Matrix F_{ij} mit einzubeziehen und damit den Fehler der Diagonal-Näherung zu beseitigen. Die damit

verbundene Invarianz der Laplace-transformierten Amplituden gegenüber unitären Transformationen wurde bereits von Almlöf Anfang der 90er Jahre erkannt.[130] Bei Verwendung von LMOs können die Amplituden

$$\begin{aligned} t_{ab}^{ii} &= T_{ij'} t_{ab}^{j'k'} T_{ik'} \\ &\approx \sum_z w_z e^{+\varepsilon_a t_z} T_{ij'} e^{-\varepsilon_{j'} t_z} (aj'|P_i) [{}^{(ii)}\mathbf{V}^{-1}]_{P_iQ_i} (Q_i|bk') e^{+\varepsilon_b t_z} e^{-\varepsilon_{k'} t_z} T_{ik'} \\ &= \sum_z w_z \, X_{ik} \, Y_{ac} \, (ck|P_i) \, [{}^{(ii)}\mathbf{V}^{-1}]_{P_iQ_i} \, (Q_i|dl) \, X_{jl} \, Y_{bd} \end{aligned} \tag{3.71}$$

mit den Transformationsmatrizen

$$X_{ij} = T_{ik'} e^{-\varepsilon_{k'} t_z} T_{jk'}, \quad Y_{ab} = e^{+\varepsilon_a t_z} \delta_{ab}, \tag{3.72}$$

bis auf den Fehler der numerischen Integration und der (lokalen) RI-Näherung, exakt dargestellt werden. In den Gln. (3.71) und 3.72 sind $i, j, \ldots$ LMOs, $i', j', \ldots$ CMOs und $T_{ij'}$ die Transformationsmatrix zwischen beiden Orbitalbasen. Die Laplace-Stützstellen und Orbitalenergien können in die Transformationsmatrizen

$$C_{\mu i}^z = C_{\mu k} \, X_{ki}, \quad C_{\mu a}^z = C_{\mu c} \, Y_{ca} \tag{3.73}$$

mit eingeschlossen werden, sodass die Amplituden in der LMO-Basis nun dargestellt werden als

$$t_{ab}^{ii} \approx \sum_z w_z \, C_{\mu a}^z \, (\mu i^z|P_i) \, [{}^{(ii)}\mathbf{V}^{-1}]_{P_iQ_i} \, (Q_i|\nu i^z) \, C_{\mu b}^z. \tag{3.74}$$

Die Berechnung der Integrale

$$(\mu i^z|Q_i) = C_{\nu i}^z \, (\mu\nu|Q_i) \tag{3.75}$$

erfolgt für jede Stützstelle gemeinsam mit den Integralen $(\mu i|Q_i)$ und ist unter Verwendung des Schwarz-Screening für $(\mu\nu|Q_i)$ ein $\mathcal{N}^2$-Schritt, was bereits in Abschnitt 3.8.3 diskutiert wurde. Wie auch $(\mu i^z|Q_i)$ müssen $C_{\mu a}^z$ und ${}^{(ii)}\mathbf{V}^{-1}$ nur einmal vor der iterativen Diagonalisierung berechnet werden.
Die iterative Diagonalisierung der Amplituden für jedes Diagonalpaar, d. h. LMO, erfolgt mit einem Block-Davidson-Algorithmus[133], der mehrere Eigenwerte gleichzeitig berechnet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer iterativen Diagonalisierung ist die Berechnung der transformierten Vektoren

$$\sigma_{a\tilde{a}_i} = t_{ab}^{ii} d_{b\tilde{a}_i} \approx \sum_z w_z \, C_{\mu a}^z \, (\mu i^z|P_i) \, [{}^{(ii)}\mathbf{V}^{-1}]_{P_iQ_i} \, (Q_i|\nu i^z) \, C_{\nu b}^z \, d_{b\tilde{a}_i}, \tag{3.76}$$

wobei $d_{b\tilde{a}_i}$ die Versuchsvektoren der OSV-Koeffizienten für LMO i sind und eine orthonormale Basis bilden.

Angeregter Zustand

Für die iterative Diagonalisierung der modifizierten Amplituden in Gl. (3.52) sind bei der Berechnung der transformierten Vektoren für OSVs eines angeregten Zustands nur wenige Änderungen von Gl. (3.76) erforderlich:

$$\begin{aligned}\sigma'_{a\tilde{a}_i} = E'^{ii}_{ab} d_{b\tilde{a}_i} \approx \sum_z w_z \, e^{-\omega^{(0)} t_z} \{ & C^z_{\mu a} \, (\mu i^z | P_i) \, [{}^{(ii)}\mathbf{V}^{-1}]_{P_i Q_i} \, (Q_i | \nu i^z) \, C^z_{\nu b} \, d_{b\tilde{a}_i} \\ & + \left(C^z_{\mu a} \, (\mu \bar{i}^z | P_i) \, + \bar{\Lambda}^{p,z}_{\mu a} \, (\mu i^z | P_i) \right) \, [{}^{(ii)}\mathbf{V}^{-1}]_{P_i Q_i} \\ & \left((\nu \bar{i}^z | Q_i) \, C^z_{\nu b} \, + \, (\nu i^z | Q_i) \, \bar{\Lambda}^{p,z}_{\nu b} \right) \, d_{b\tilde{a}_i} \}. \end{aligned} \tag{3.77}$$

Dabei werden die Integrale

$$(\mu \bar{i}^z | Q_i) = \bar{\Lambda}^{h,z}_{\nu i} \, (\mu \nu | Q_i) \tag{3.78}$$

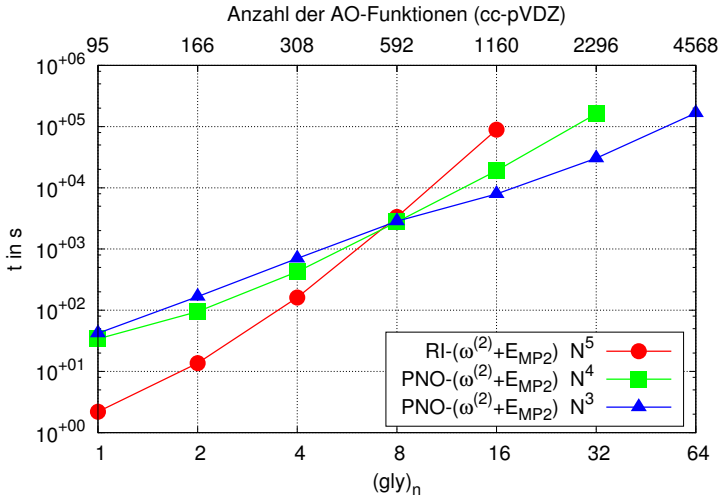
für jede Stützstelle z und jedes LMO i zusammen mit den Integralen $(\mu \bar{i} | Q_i)$ vorab berechnet. Die für die Gln. (3.77) und (3.78) benötigten Transformationsmatrizen sind

$$\bar{\Lambda}^{h,z}_{\mu i} = \bar{\Lambda}^{h}_{\mu k} \, X_{ki}, \quad \bar{\Lambda}^{p,z}_{\mu a} = \bar{\Lambda}^{p}_{\mu c} \, Y_{ca} \ . \tag{3.79}$$

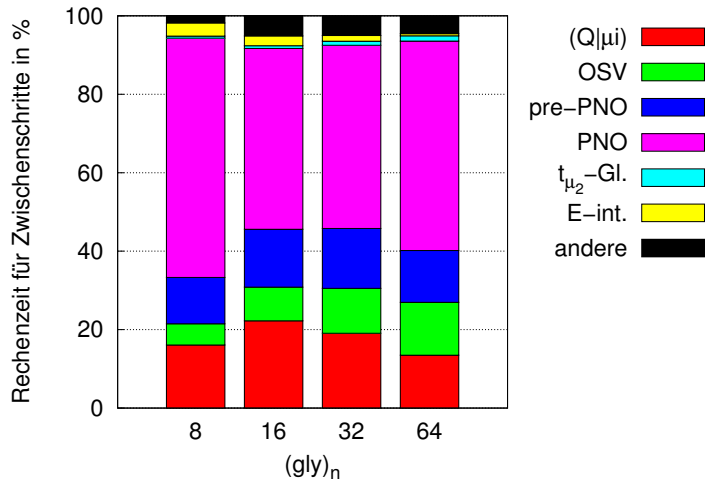
Einzelne Intermediate zur Berechnung der transformierten Vektoren $\sigma_{a\tilde{a}_i}$ und $\sigma'_{a\tilde{a}_i}$ bei der iterativen OSV-Erzeugung für ein LMO i sind in Tab. 3.4 zusammengefasst. Bei N, V, V_i und X_i handelt es sich um die Anzahl der AOs, virtuellen CMOs, OSVs und lokalen Auxiliarfunktionen für ein LMO. V_i und X_i werden mit zunehmender Systemgröße konstant. Daher haben unter Berücksichtigung aller LMOs i nur die Schritte in Gl. (3.76) und (3.77) eine $\mathcal{N}^3$-Skalierung, die eine Kontraktion mit den Transformationsmatrizen $C^z_{\mu a}$ bzw. $\bar{\Lambda}^{p,z}_{\mu a}$ involvieren. Die Berechnung der anderen Intermediate in Tab. 3.4 skalieren formal linear oder quadratisch mit der Systemgröße. Für weitere Details der Implementierung der iterativen Diagonalisierung sei an dieser Stelle auf Refs. 72 und 124 verwiesen.

3.8.5 Effizienz der beschleunigten PNO-Erzeugung

Die Einführung einer iterativen OSV-Erzeugung und die Verwendung einer lokalen RI-Näherung dient dazu, die Rechenkosten der PNO-Erzeugung von $\mathcal{N}^5$ auf $\mathcal{N}^3$ zu reduzieren. Wie die letzten Unterabschnitte gezeigt haben, wird die ursprüngliche Genauigkeit der PNO-Näherung durch diese zusätzlichen Näherungen kaum beeinflusst. Da bei der Berechnung der MP2-Korrelationsenergie für den Grundzustand und der Doubles-Korrektur zweiter Ordnung $\omega^{(2)}$ für angeregte Zustände die PNO-Erzeugung den Hauptteil der Gesamtrechenzeit ausmacht, ist diese für PNO-MP2 und PNO-$\omega^{(2)}$ in Abhängigkeit von der Anzahl der Glyzin-Monomere in Abb. 3.9a dargestellt. Alle Rechnungen an den zwitterionischen *all-trans*-Glyzin-Ketten $(\text{gly})_n$ wurden mit dem Basissatz cc-pVDZ[112,117] (DZ) durchgeführt, und die $1s^2$-Elektronen der Elemente der zweiten Periode eingefroren. In Abb. 3.9a ist zu erkennen,



(a)



(b)

Abbildung 3.9 Rechenzeit in (a) für die MP2- (E_{MP2}) und $\omega^{(2)}$-Korrektur gerechnet im Basissatz cc-pVDZ[112,117] für den Grund- und ersten angeregten Zustand unter Verwendung der RI- ($\mathcal{N}^5$) und PNO-Näherung ($\mathcal{N}^4$ und $\mathcal{N}^3$, $T_{PNO} = 10^{-8}$) auf einer Intel Xeon E5345 2,33 GHz CPU. Als Beispiel dienen die zwitterionischen *all-trans*-Glyzin-Ketten $(gly)_n$ mit $n = 2^{0,\ldots,6}$. Für die längsten Glyzin-Ketten $n = 2^{3,\ldots,6}$ ist der prozentuale Anteil der zeitbestimmenden Schritte zur Gesamtrechenzeit mit der $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-Implementierung in (b) gezeigt.

Tabelle 3.4 Intermediate zur Berechnung der transformierten Vektoren $\sigma_{a\tilde{a}_i}$ und $\sigma'_{a\tilde{a}_i}$ bei der iterativen OSV-Erzeugung des Grund- (GS) und eines angeregten Zustands (ES) für jedes LMO i.

GS	ES	Skalierung pro LMO i
$C^z_{\nu\tilde{a}_i} = C^z_{\nu b}\, d_{b\tilde{a}_i}$	$\bar{\Lambda}^{p,z}_{\nu\tilde{a}_i} = \bar{\Lambda}^{p,z}_{\nu b}\, d_{b\tilde{a}_i}$	$N\,V\,V_i$
$i^z_{Q_i\tilde{a}_i} = (Q_i\|\nu i^z)\, C^z_{\nu\tilde{a}_i}$	$i'^z_{Q_i\tilde{a}_i} = (Q_i\|\nu\bar{i}^z)\, C^z_{\nu\tilde{a}_i} + (Q_i\|\nu i^z)\, \bar{\Lambda}^{p,z}_{\nu\tilde{a}_i}$	$X_i\,N\,V_i$
$i^z_{P_i\tilde{a}_i} = [{}^{(ii)}\mathbf{V}^{-1}]_{P_iQ_i}\, i^z_{Q_i\tilde{a}_i}$	$i'^z_{P_i\tilde{a}_i} = [{}^{(ii)}\mathbf{V}^{-1}]_{P_iQ_i}\, i'^z_{Q_i\tilde{a}_i}$	$(X_i)^2\,V_i$
$i^z_{\mu\tilde{a}_i} = (P_i\|\mu i^z)\, i^z_{P_i\tilde{a}_i}$	$\bar{i}^z_{\mu\tilde{a}_i} = (P_i\|\mu\bar{i}^z)\, i'^z_{P_i\tilde{a}_i}$ und $i'^z_{\mu\tilde{a}_i} = (P_i\|\mu i^z)\, i'^z_{P_i\tilde{a}_i}$	$N\,X_i\,V_i$
$\sigma_{a\tilde{a}_i} = \sum_z w_z\, C^z_{\mu a}\, i^z_{\mu\tilde{a}_i}$	$\sigma'_{a\tilde{a}_i} = \sum_z w_z\, e^{-\omega^{(0)}\, t_z} \times$	
	$\left(C^z_{\mu a}\, i^z_{\mu\tilde{a}_i} + C^z_{\mu a}\, \bar{i}^z_{\mu\tilde{a}_i} + \bar{\Lambda}^{p,z}_{\mu a}\, i'^z_{\mu\tilde{a}_i}\right)$	$V\,N\,V_i$

dass sowohl die $\mathcal{N}^4$-skalierende PNO-Implementierung, die nur die hybride OSV-PNO-Näherung verwendet, als auch die $\mathcal{N}^3$-skalierende PNO-Implementierung, die zusätzlich eine iterative OSV-Erzeugung und die lokale RI-Näherung verwendet, bis zum $(\text{gly})_8$ mit 592 AO-Funktionen mehr Rechenzeit benötigen als die kanonische RI-Implementierung des RI-CC2-Programms[122] im Turbomole-Paket[134]. Bei den längeren Ketten zahlt sich jedoch die $\mathcal{N}^3$-skalierende PNO-Implementierung deutlich aus. Nach ca. 1,5 Tagen sind für $(\text{gly})_{64}$ die MP2-Energie (E_{MP2}) und $\omega^{(2)}$ für den ersten angeregten Zustand mit der $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-Implementierung berechnet. Nach der gleichen Zeit kann mit der $\mathcal{N}^4$-skalierenden PNO-Implementierung gerade einmal $(\text{gly})_{32}$, das nur halb so groß ist wie $(\text{gly})_{64}$, bzw. mit der konventionellen $\mathcal{N}^5$-skalierenden RI-Implementierung $(\text{gly})_{16}$ berechnet werden, das vier mal so klein ist wie $(\text{gly})_{64}$.

Für die vier größten Glyzin-Ketten ist in Abb. 3.9b der prozentuale Anteil der zeitbestimmenden Schritte zur Gesamtrechenzeit mit der $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-Implementierung gezeigt. Unabhängig von der Molekülgröße ist die Erzeugung der PNOs in der Pre-PNO-Basis der zeitbestimmende Schritt und nimmt ca. 45–60 % der gesamten Rechenzeit in Anspruch. Auch die Berechnung der Drei-Index-Integrale $(Q|\mu\nu)$ und die Transformation eines AO-Index in die LMO-Basis $(Q_i|\mu i)$ (13–23 %), sowie die iterative OSV-Erzeugung (5–14 %) und anschließende Vereinigung zur Pre-PNO-Basis (11–16 %) beanspruchen einen merklichen Teil der Gesamtrechenzeit. Alle anderen Schritte, die nicht direkt oder indirekt an der PNO-Erzeugung beteiligt sind, machen für die Berechnung von E_{MP2} und $\omega^{(2)}$ weniger als 10 % der Gesamtrechenzeit aus.

3.9 PNOs für Ladungstransfer-Zustände

3.9.1 Fehler der Diagonal-Näherung

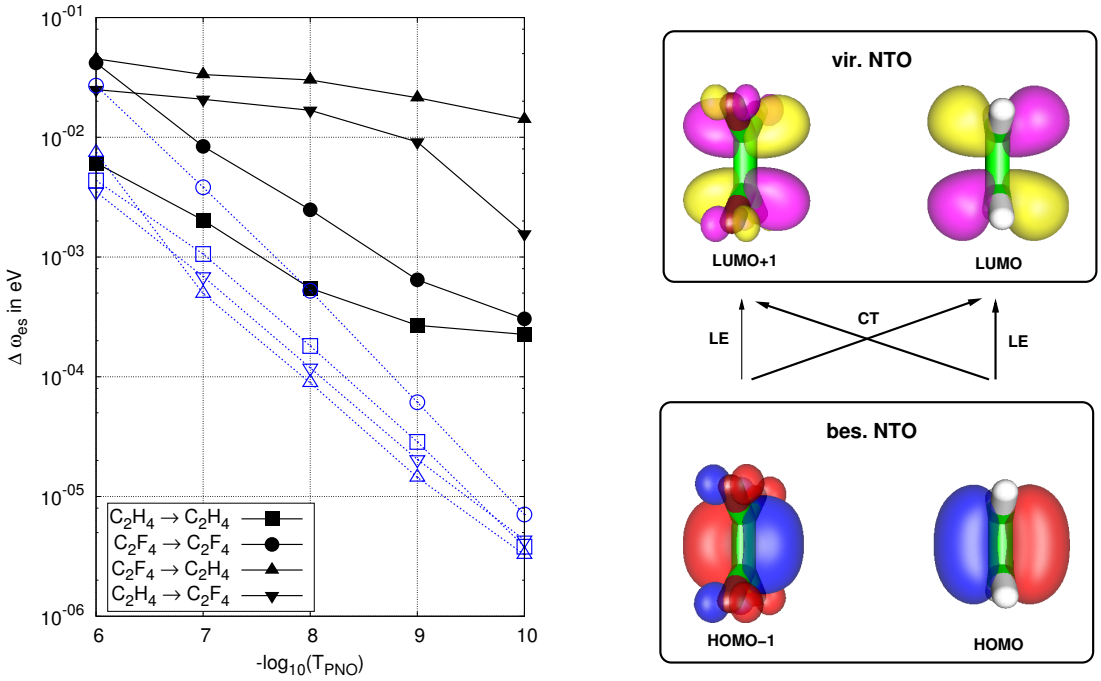
Eine akkurate Beschreibung sowohl von lokalen Anregungen (LE) als auch nicht lokalen Ladungstransfer-Anregungen (CT) ist eine Herausforderung für lokale Korrelationsmethoden[36], die angeregte Zustände im Formalismus der Antwort-Theorie behandeln. Das Problem der CT-Zustände kann für solche Methoden durch eine Analyse des Anregungsvektors bei der Wahl der virtuellen Basis behoben werden.[37–39,76] Dennoch wurden bei der Verwendung von PNOs für CT-Zustände ein im Vergleich zu LE-Zuständen größerer Fehler in ω_{es} beobachtet.[76,77] Auch die Konvergenz des PNO-Abschneidefehlers in ω_{es} mit dem PNO-Schwellenwert war für CT-Zustände deutlich langsamer als für LE-Zustände. Diese langsame Konvergenz des PNO-Fehlers verschwindet jedoch, sobald besetzte kanonische MOs verwendet werden. Ein ähnlicher positiver Effekt ist zu beobachten, wenn bei der Verwendung von LMOs der Orbitalenergie-Nenner durch seine Laplace-Transformierte während der PNO-Erzeugung dargestellt wird. Um die ungewünscht großen Fehler bei der Behandlung von CT-Zuständen zu vermeiden, dürfen daher die Außerdiagonalelemente der Fock-Matrix bei der PNO-Erzeugung nicht (bzw. nicht völlig) vernachlässigt werden. Da LMOs sehr viel kleinere PNO-Räume erzeugen als besetzte CMOs, ist die Verwendung von LMOs und der Laplace-Transformation der von CMOs vorzuziehen. Hierbei werden die Doubles-Amplituden des angeregten Zustands in der Pre-PNO-Basis

$$E^{ij}_{\tilde{a}\tilde{b}} \approx \sum_z w_z e^{-\omega t_z} X_{ik} Y_{\tilde{a}\bar{c}} (\tilde{c}k|\tilde{d}l) X_{jl} Y_{\bar{b}\tilde{d}}, \tag{3.80}$$

$$Y_{\tilde{a}\tilde{b}} = e^{+\varepsilon_{\tilde{a}_{ij}} t_z} \delta_{\tilde{a}_{ij}\tilde{b}_{ij}} \tag{3.81}$$

mittels numerischer Laplace-Transformation berechnet. Die einzelnen Schritte zur Berechnung von Gl. (3.80) wurden bereits im Abschnitt 3.8.4 für Diagonalpaare beschrieben. Es sei hier erwähnt, dass die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse bereits in Ref.[77] publiziert wurden.

Die unterschiedlichen Fehler durch Vernachlässigung (Diagonal-Näherung) und Berücksichtigung (Laplace-Transformation) der Außerdiagonalelemente des Besetzt-besetzt-Blocks der Fock-Matrix sollen anhand eines Modell-Systems[135] veranschaulicht werden, das aus einem Ethylen-Tetrafluoroethylen-Komplex besteht. Die Strukturen der Monomere wurde zuerst einzeln mit dem B3LYP-Dichtefunktional[136–138] und dem Basissatz def2-TZVP[139] optimiert und anschließend 12 a. u. voneinander entfernt (siehe Abb. 3.10b). Für die jeweils zwei Anregungen vom höchsten besetzten MO (HOMO) ins tiefste virtuelle MO (LUMO) innerhalb (LE) und zwischen den Monomeren (CT) sind in Abb. 3.10b jeweils das dominante NTO-Paar dargestellt. Abb. 3.10a zeigt für diese Anregungen die Konvergenz des PNO-Fehlers in ω_{es} ($\Delta\omega_{\text{es}}$) mit dem PNO-Schwellenwert T_{PNO}. Es wurde für diese Rechnungen der DZ-Basissatz[112,117] verwendet und die $1s^2$-Elektronen der C- und F-Atome eingefroren. Verwendet man die Diagonal-Näherung (schwarze Linie), konvergiert



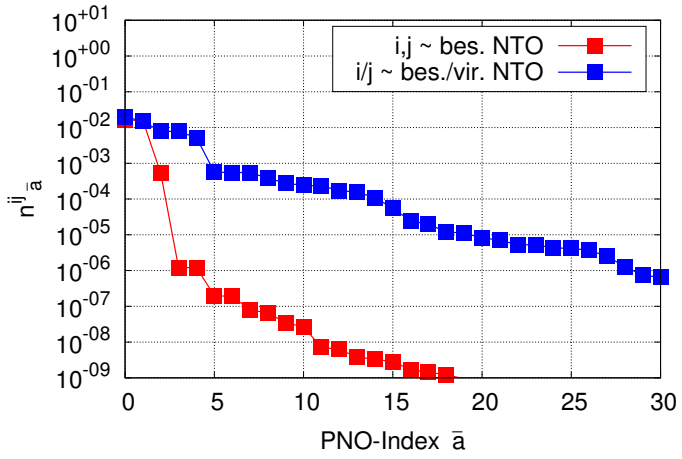
(a) (b)

Abbildung 3.10 Abschneidefehler $\Delta\omega_{\text{es}}$ (a) in Abhängigkeit von T_{PNO} mit (blau) oder ohne Laplace-Transformation (schwarz) in einem $C_2H_4 - C_2F_4$-Komplex. Das wichtigste NTO-Paar der CIS-Anregungsvektoren ist jeweils für die vier HOMO-LUMO-Anregungen innerhalb eines Monomers (LE: $C_2H_4 \rightarrow C_2H_4$ und $C_2F_4 \rightarrow C_2F_4$) und zwischen verschiedenen Monomeren (CT: $C_2H_4 \rightarrow C_2F_4$ und $C_2F_4 \rightarrow C_2H_4$) in (b) dargestellt.

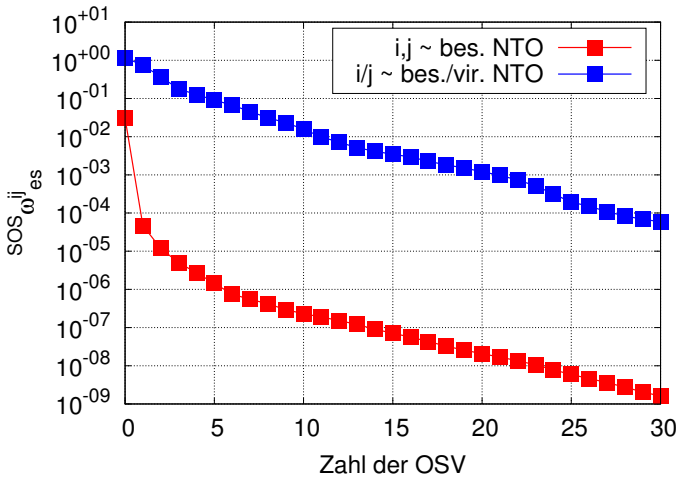
$\Delta\omega_{\text{es}}$ für die beiden CT-Zustände nur langsam mit T_{PNO} und ist selbst bei sehr kleinen Schwellenwerten ($-\log_{10}(T_{\text{PNO}})$=9,10) noch immer größer als 1 meV. Hingegen konvergieren die Fehler $\Delta\omega_{\text{es}}$ der beiden LE-Zustände sehr viel schneller mit T_{PNO} und sind bei kleinen Schwellenwerten ($-\log_{10}(T_{\text{PNO}})$=9,10) kleiner als 1 meV. Verwendet man allerdings die Laplace-Transformation für jedes Paar (blaue Linie), verringern sich die Abschneidefehler $\Delta\omega_{\text{es}}$ sowohl für LE- als auch CT-Zustände deutlich, wobei für letztere eine Verbesserung der Genauigkeit von 2 bis 3 Größenordnungen zu beobachten ist.

3.9.2 Ursache des Fehlers

Das Problem der langsameren Fehlerkonvergenz von CT-Zuständen im Vergleich zu LE-Zuständen wird durch eine unterschiedliche Konvergenz der Besetzungszahlen $n_{\bar{a}}^{ij}$ der PNOs des angeregten Zustands verursacht.[77] Dabei beobachtet man für CT-Zustände, dass nur



(a)



(b)

Abbildung 3.11 Natürliche Besetzungszahlen $n_{\bar{a}}^{ij}$ in (a) und die Konvergenz von ${}^{\mathrm{SOS}}\omega_{\mathrm{es}}^{ij}$ mit der Anzahl an OSVs in (b) für zwei ausgewählte Paare bei der CT-Anregung $C_2H_4 \rightarrow C_2F_4$. Bei dem einen Paar (rot) befinden sich beide LMOs in der Nähe des besetzten NTOs, bei dem anderen Paar (blau) ist ein LMO in der Nähe des besetzten und ein LMO in der Nähe des virtuellen NTOs.

zwei Gruppen von Paaren signifikante Besetzungszahlen haben und damit zu ω_{es} beitragen. Im Fall der ersten Gruppe liegen beide LMOs in der Nähe des besetzten NTOs ϕ_{σ^o}, im Fall der zweiten Gruppe ist das eine LMO am besetzten ϕ_{σ^o} und das andere LMO am virtuellen NTO ϕ_{σ^v} lokalisiert. [IV] Abb. 3.11a zeigt die Konvergenz von $n_{\bar{a}}^{ij}$ mit der Anzahl der PNOs $\bar{a}$ für jeweils ein Paar ij aus jeder Gruppe bei der CT-Anregung $C_2H_4 \rightarrow C_2F_4$. Das Paar ij, bei dem beide LMOs an ϕ_{σ^o} lokalisiert sind (rot), besitzt nur sehr wenige signifikante PNOs $\bar{a}$, deren Besetzungszahlen $n_{\bar{a}}^{ij}$ mehrere Größenordnungen größer sind als die der restlichen PNOs. Hingegen konvergieren die Besetzungszahlen $n_{\bar{a}}^{ij}$ des Paares, bei dem das eine LMO an ϕ_{σ^o} und das andere LMO an ϕ_{σ^v} lokalisiert sind, gleichmäßig mit $\bar{a}$.
Da die beiden Gruppen von Paaren sich in der Anzahl der signifikanten natürlichen Besetzungszahlen $n_{\bar{a}}^{ij}$ unterscheiden, ist auch die Anzahl der Singulärwerte der Zwei-Elektronen-Integrale $\bar{K}_{ab}^{ij}$ für diese Paare verschieden. Verwendet man nur ein Paar von Teilchen-Loch-Amplituden $(\eta_{a\sigma}, \eta_{i\sigma})$, was für eine qualitative Untersuchung von Valenz angeregten Zuständen ausreichend ist, erhält man durch Einsetzen von Gl. 3.24 in $\bar{K}_{ab}^{ij}$ Rang-V-Terme und Rang-1-Terme

$$\bar{K}_{ab}^{ij} \approx P_{ai,bj}\ \left(\eta_{i\sigma}(a\sigma^\text{v}|bj) - \eta_{a\sigma}(\sigma^\text{o}i|bj)\right), \tag{3.82}$$

wobei V die Anzahl der virtuellen MOs ist. Die Rang-V-Terme $P_{ai,bj}\,\eta_{i\sigma}(a\sigma^\text{v}|bj)$ tragen zu K_{ab}^{ij} bei, wenn eines der LMOs in der Nähe des besetzten NTOs liegt, d. h. $\eta_{i\sigma}$ bzw. $\eta_{j\sigma}$ verschieden von Null ist, und das andere LMO in der Nähe des virtuellen NTOs ϕ_{σ^v} liegt, sodass auch $(a\sigma^\text{v}|bj)$ oder $(ai|b\sigma^\text{v})$ von Null verschieden sind. Die Rang-1-Terme $P_{ai,bj}\,\eta_{a\sigma}(\sigma^\text{o}i|bj)$ tragen nur zu $\bar{K}_{ab}^{ij}$ bei, wenn mindestens eines der beiden LMOs in der Nähe des besetzten NTOs ϕ_{σ^o} liegt, d. h. das Integral $(\sigma^\text{o}i|bj)$ oder $(ai|\sigma^\text{o}j)$ darf nicht verschwinden. Bei LE-Zuständen tragen für alle Paare sowohl Rang-1- als auch Rang-V-Terme zu $\bar{K}_{ab}^{ij}$ bei. Im Fall der CT-Zustände, wo besetztes und virtuelles NTO weit voneinander entfernt sind, werden die Rang-V-Terme nur für solche Paare nicht vernachlässigbar, wo jeweils ein LMO am besetzten und ein LMO am virtuellen NTO lokalisiert ist. Für solche Paare haben lediglich die Rang-1-Terme einen Einfluss auf den Rang der Integrale $\bar{K}_{ab}^{ij}$, die dann maximal zwei signifikante Singulärwerte besitzen. Die Paardichten dieser Paare haben demnach auch nur wenige signifikante Eigenwerte.
Für CT-Zustände erhöht daher das Herabsetzen des PNO-Schwellenwerts in erster Linie die Anzahl der PNOs für solche Paare, die auch einen Rang-V-Beitrag zu $\bar{K}_{ab}^{ij}$ liefern. Die Anzahl der PNOs von Paaren, die hauptsächlich mit den Rang-1-Termen zu $\bar{K}_{ab}^{ij}$ beitragen, bleibt im wesentlichen unverändert. Die Fehler in ω_{es} werden für CT-Zustände daher dominiert von Paaren, deren Anzahl an PNOs sich nur sehr langsam mit dem PNO-Schwellenwert erhöht. Eine Näherung bei der PNO-Erzeugung, wie die der Vernachlässigung der Außerdiagonalelemente der Fock-Matrix, hat daher aufgrund der geringen Anzahl an PNOs für Paare von LMOs, die in der Nähe des besetzten NTOs lokalisiert sind, den größten

[IV] Für die hier gemachten qualitativen Betrachtungen ist es ausreichend den elektronischen Anregungsprozess durch ein einziges NTO-Paar $(\phi_{\sigma^\text{v}}, \phi_{\sigma^\text{o}})$ zu beschreiben (siehe Gl. 3.24).

Einfluss. Es ist demnach nur für solche Laplace-Paare notwendig, den Fehler der Diagonal-Näherung zu beheben, und die numerische Laplace-Transformation des Orbitalenergie-Nenners zu verwenden.

3.9.3 Laplace-Transformation für ausgewählte Paare

Für Methoden zweiter Ordnung ist die PNO-Erzeugung einer der zeitbestimmenden Schritte. Die Einführung der Laplace-Transformation für alle Paare würde die Rechenkosten um einen Faktor erhöhen, der linear mit der Anzahl der Stützstellen wächst. Für eine PNO-Implementierung ist es daher aus Gründen der Genauigkeit hinreichend und aus Gründen der Effizienz notwendig die Laplace-Transformation nur für solche Paare zu verwenden, deren Anzahl an PNOs nur langsam mit dem PNO-Schwellenwert steigt. Da die Besetzungszahlen $n_{\tilde{a}}^{ij}$ erst zur Verfügung stehen, nachdem die Doubles-Amplituden in der Pre-PNO-Basis $E_{\tilde{a}\tilde{b}}^{ij}$ erzeugt wurden, müssen die Laplace-Paare bereits vor der PNO-Erzeugung selektiert werden. Eine Möglichkeit ist, nach der OSV-Erzeugung und Bestimmung der Paar-Listen die Laplace-Paare durch eine Analyse der Abschätzung ${}^{\mathrm{SOS}}\omega_{\mathrm{es}}^{ij}$ in der direkten OSV-Näherung aus Gl. (3.66) zu selektieren. Die Doubles-Amplituden des angeregten Zustands in der direkten OSV-Näherung

$$E_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j}^{ij} = \eta_{\tilde{a}_i\tilde{c}}\, \lambda_{\tilde{c}}^{ij}\, \eta_{\tilde{b}_j\tilde{c}} \tag{3.83}$$

haben für Laplace-Paare nur maximal zwei dominante Singulärwerte $\lambda_{\tilde{c}}^{ij}$, wie aus dem letzten Unterabschnitt deutlich wurde. Durch die Singulärwert-Zerlegung in Gl. (3.83), die in der OSV-Basis nur geringe Rechenkosten hat, kann der Beitrag von jedem OSV $\tilde{c}$ zur Paar-Abschätzung

$$\begin{aligned} {}^{\mathrm{SOS}}\omega_{\mathrm{es}}^{ij} &= \frac{c_{\mathrm{SOS}}}{4} E_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j}^{ij}\, \bar{K}_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j}^{ij} \\ &= \frac{c_{\mathrm{SOS}}}{4}\, \lambda_{\tilde{c}}^{ij}\, \bar{K}_{\tilde{c}}^{ij} \end{aligned} \tag{3.84}$$

berechnet werden, wobei die Zwei-Elektronen-Integrale in der modifizierten OSV-Basis $\tilde{c}$, die durch die unitären Transformationen

$$\phi_{\tilde{c}} = \phi_{\tilde{a}_i}\eta_{\tilde{a}_i\tilde{c}}, \tag{3.85}$$

$$\phi'_{\tilde{c}} = \phi_{\tilde{b}_j}\eta_{\tilde{b}_j\tilde{c}} \tag{3.86}$$

erzeugt wurden, für jedes Paar ij diagonal sind

$$\bar{K}_{\tilde{c}}^{ij} = \delta_{\tilde{c}\tilde{d}}\, \eta_{\tilde{a}_i\tilde{c}}\, \bar{K}_{\tilde{a}_i\tilde{b}_j}^{ij}\, \eta_{\tilde{b}_j\tilde{d}}. \tag{3.87}$$

Die Konvergenz der Paar-Abschätzung ${}^{\mathrm{SOS}}\omega_{\mathrm{es}}^{ij}$ der beiden Paare aus Abb. 3.11a mit dem OSV-Index $\tilde{c}$ ist in Abb. 3.11b gezeigt. So wie die Besetzungszahlen $n_{\tilde{a}}^{ij}$ mit dem PNO-Index

$\bar{a}$ gegen Null konvergieren, so verschwinden auch die Beiträge zu ${}^{\mathrm{SOS}}\omega_{\mathrm{es}}^{ij}$ mit dem OSV-Index $\tilde{c}$ für die Paare ij in gleicher Art und Weise. Daher ist die Konvergenz von ${}^{\mathrm{SOS}}\omega_{\mathrm{es}}^{ij}$ mit jedem OSV-Beitrag zur Auswahl der Laplace-Paare geeignet. Es sind daher nur solche Paare ij Laplace-Paare, für die zum einen zwei OSVs $\tilde{c}$ in Gl. (3.84) genügen, um mehr als α_{Lap} % von ${}^{\mathrm{SOS}}\omega_{\mathrm{es}}^{ij}$ zu reproduzieren, und zum anderen ${}^{\mathrm{SOS}}\omega_{\mathrm{es}}^{ij}$ groß genug ist, um überhaupt berücksichtigt zu werden. Daher ergeben sich die folgenden Kriterien für die Auswahl der Laplace-Paare:

$$\sum_{\tilde{c}=1,2} \frac{c_{\mathrm{SOS}}}{4} \lambda_{\tilde{c}}^{ij} \bar{K}_{\tilde{c}}^{ij} \geq {}^{\mathrm{SOS}}\omega_{\mathrm{es}}^{ij} \frac{\alpha_{\mathrm{Lap}}}{100}, \tag{3.88}$$

$${}^{\mathrm{SOS}}\omega_{\mathrm{es}}^{ij} \geq T_{\mathrm{Paar}}. \tag{3.89}$$

Testrechnungen ergaben, dass die Auswahl der Laplace-Paare durch $\alpha_{\mathrm{Lap}} = 99$ einen geeigneten Kompromiss zwischen Effizienz und Genauigkeit bei Verwendung von PNOs des angeregten Zustands darstellen.
Die Rechenkosten der PNO-Erzeugung für angeregte Zustände steigen nicht nur mit der Anzahl der Laplace-Paare, sondern auch mit der Anzahl der Stützstellen z, die in Gl. (3.80) für die numerische Laplace-Transformation in den Doubles-Amplituden $E_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}$ benötigt werden. Die konstante Verschiebung ω im Orbitalenergie-Nenner $x = \omega + \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$ der Doubles-Amplituden E_{μ_2} kann einen merklichen Einfluss auf das mittlere Fehlerquadrat der numerischen Laplace-Transformation[131]

$$F^{\mathrm{Lap}}(z) = \int_{x_{\mathrm{max}}}^{x_{\mathrm{min}}} dx \left(\frac{1}{x} - \sum_z w_z e^{-x\, t_z} \right)^2 \tag{3.90}$$

haben. Wird die Verschiebung ω bei der Bestimmung der Laplace-Exponenten t_z und Laplace-Gewichten w_z für E_{μ_2} ignoriert, sind größere Fehler $F^{\mathrm{Lap}}(z)$ insbesondere bei CT-Zuständen mit der CIS(D)-Methode zu erwarten, da oft für solche Zustände die CIS-Anregungsenergien $\omega^{(0)}$ energetisch in die Nähe des HOMO-LUMO-Gaps ($\min(\varepsilon_a - \varepsilon_i)$) liegen. Für eine $\mathcal{N}^4$-skalierenden Implementierung von SOS-CC2-Anregungsenergien, die auf der numerischen Laplace-Transformation basiert, konnte jedoch eine hinreichende Genauigkeit trotz der Vernachlässigung der Verschiebung ω erzielt werden.[47] Um für E_{μ_2} eine vergleichbare Genauigkeit

$$\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}(z)} \leq T_{\mathrm{Lap}} \tag{3.91}$$

unabhängig von der Elektronenstrukturmethode und eine möglichst geringe Anzahl an Stützstellen z zu erhalten, wird in dieser Arbeit für jeden Zustand vor der PNO-Erzeugung ein eigener Satz von Parametern t_z und w_z optimiert, der als Verschiebung die CIS-Anregungsenergie $\omega^{(0)}$ für CIS(D) oder die aktuellen Anregungsenergie ω für iterative Methoden verwendet.

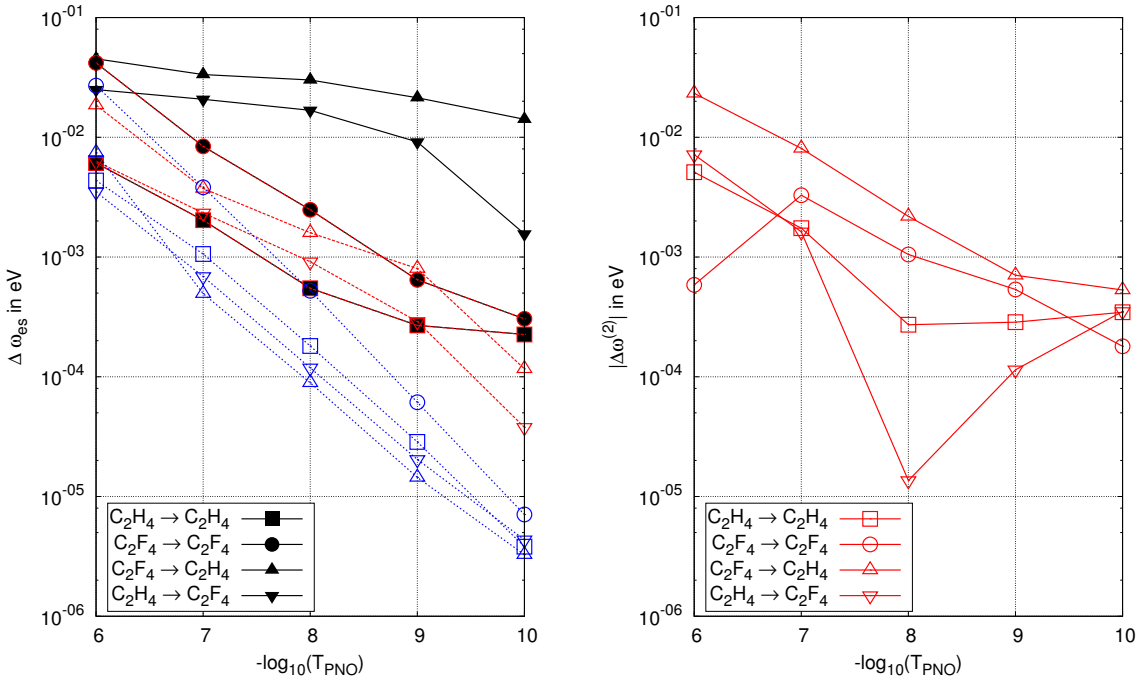
Tabelle 3.5 Prozentualer Anteil der Laplace-Paare an allen Paaren bei der PNO-Konstruktion der angeregten Zustände für die vier HOMO-LUMO-Anregungen im C_2H_4-C_2F_4-Komplex.

$-\log_{10}(T_{\text{Paar}})$	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_4$	$C_2F_4 \rightarrow C_2F_4$	$C_2F_4 \rightarrow C_2H_4$	$C_2H_4 \rightarrow C_2F_4$
6	0,0	0,0	34,2	42,5
7	0,0	0,0	57,5	30,4
8	0,4	0,4	53,1	17,3
9	1,7	1,7	57,8	17,2
10	4,3	1,7	63,7	35,2

Die Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation ist bestimmt durch das mittlere Fehlerquadrat $\sqrt{F^{\text{Lap}}}$ und ist, wie empirische Untersuchungen an SOS-CC2-Anregungsenergien gezeigt haben, eine obere Schranke für den Fehler in den Anregungsenergien für Methoden zweiter Ordnung.[47] Im Abs. 3.4 konnte bereits anhand eines großen Testsatzes für vertikale Singulett-Anregungsenergien gezeigt werden, dass $\sqrt{T_{\text{PNO}}}$ eine gute Abschätzung für den zu erwartenden Gesamtfehler in den Anregungsenergien darstellt. Daher ist der Schwellenwert T_{Lap}, der die Genauigkeit der numerischen Quadratur[131,132] bestimmt, proportional zu $\sqrt{T_{\text{PNO}}}$,

$$\sqrt{F^{\text{Lap}}} \leq T_{\text{Lap}} = \frac{\sum_{ij} {}^{\text{SOS}}\omega_{\text{es}}^{ij}}{\sum_{ij\in\mathcal{P}_{\text{Lap}}} {}^{\text{SOS}}\omega_{\text{es}}^{ij}} \sqrt{T_{\text{PNO}}}, \tag{3.92}$$

wird jedoch durch den Faktor $\left(\sum_{ij} {}^{\text{SOS}}\omega_{\text{es}}^{ij}\right) / \left(\sum_{ij\in\mathcal{P}_{\text{Lap}}} {}^{\text{SOS}}\omega_{\text{es}}^{ij}\right)$ in Gl. (3.92) für Zustände mit keinem oder nur wenig ausgeprägtem CT-Charakter, die keine oder nur wenige Laplace-Paare $\mathcal{P}_{\text{Lap}}$ haben, nach oben korrigiert. Mit der automatisierten Bestimmung der Laplace-Paare und des Schwellenwerts für die numerische Quadratur T_{Lap} werden die jeweils zwei CT- und LE-Anregungen im Komplex C_2H_4-C_2F_4 erneut berechnet. Der prozentuale Anteil der Laplace-Paare an der Gesamtzahl der Paare bestimmt durch die Kriterien (3.88) und (3.89) ist für diese Zustände in Tab. 3.5 dargestellt. Für die intramolekularen LE-Anregungen $C_2H_4 \rightarrow C_2H_4$ und $C_2F_4 \rightarrow C_2F_4$ gibt es für die hohen Schwellenwerte $-\log_{10}(T_{\text{Paar}})$=6,7 keine Laplace-Paare. Erst bei kleineren Schwellenwerten $-\log_{10}(T_{\text{Paar}}) = 8 - 10$ gibt es einige wenige Laplace-Paare, die jedoch weniger als 5 % aller Paare ausmachen. Für die intermolekularen CT-Anregungen $C_2H_4 \rightarrow C_2F_4$ und $C_2F_4 \rightarrow C_2H_4$ sind 15 bis 65 % aller Paare Laplace-Paare. Die Kriterien zur Selektion der Laplace-Paare in (3.88) und (3.89) sind demnach eine geeignete Wahl, um zwischen LE- und CT-Zuständen zu unterscheiden. Der PNO-Fehler im Beitrag des angeregten Zustands ω_{es} und in der gesamten Doubles-Korrektur $\omega^{(2)}$ dieser Zustände ist in den Abb. 3.12a und 3.12b dargestellt. Wie Abb. 3.12a zeigt, hat die Verwendung der Laplace-Transformation für ausgewählte Paare keinen Einfluss auf die Genauigkeit der LE-Zustände, da hier keine bzw. nur wenige Laplace-Paare selektiert



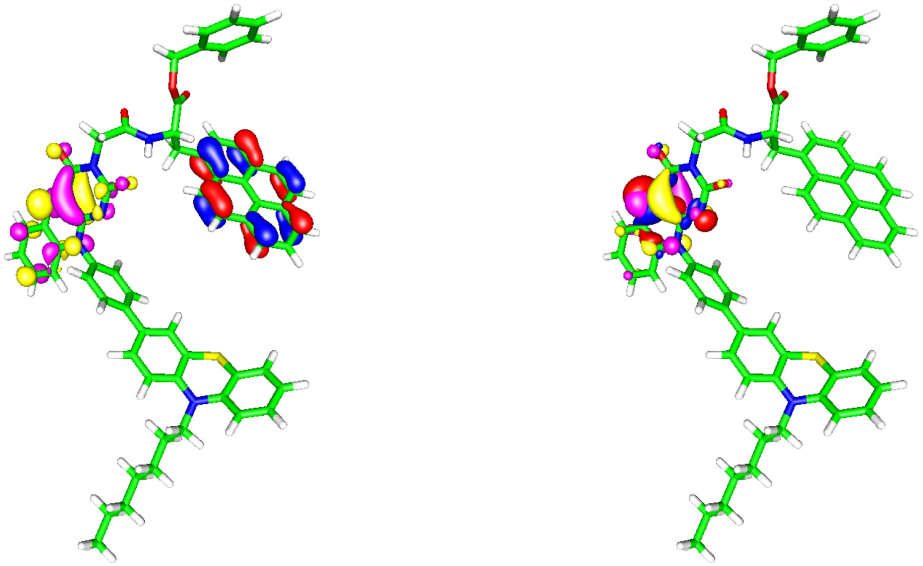
(a) **(b)**

Abbildung 3.12 Abschneidefehler im Beitrag ω_{es} (a) und in der gesamten Doubles-Korrektur $\omega^{(2)}$ (b) in Abhängigkeit von T_{PNO} unter Verwendung der Laplace-Transformation für keine (schwarz), nach (3.88) und (3.89) ausgewählte (rot) oder alle (blau) Paare für die vier HOMO-LUMO-Anregungen in einem C_2H_4-C_2F_4-Komplex. Für diese Rechnungen wurde $T_{\text{Paar}} = T_{\text{PNO}}$ verwendet.

wurden. Hingegen erhält man für die beiden CT-Zustände eine mit den LE-Zuständen vergleichbare Genauigkeit in ω_{es}. Eine ähnliche und auch höhere Genauigkeit würden man durch die Verwendung der Laplace-Transformation für alle Paare erhalten, was jedoch die Schritte mit der meisten Rechenzeit bei der PNO-Erzeugung um einen Faktor, der proportional zur Anzahl der Stützstellen ist, erhöhen würde und damit die Effizienz der Implementierung herabsetzt. Die absoluten PNO-Fehler in $\omega^{(2)}$ für die vier Zustände sind, wie Abb. 3.12b zeigt, vergleichbar und sogar geringer als der MAE für den Testsatz aus Abs. 3.4, der vorwiegend aus LE-Zuständen besteht.

3.9.4 Ladungstransfer-Anregungen in großen Molekülen

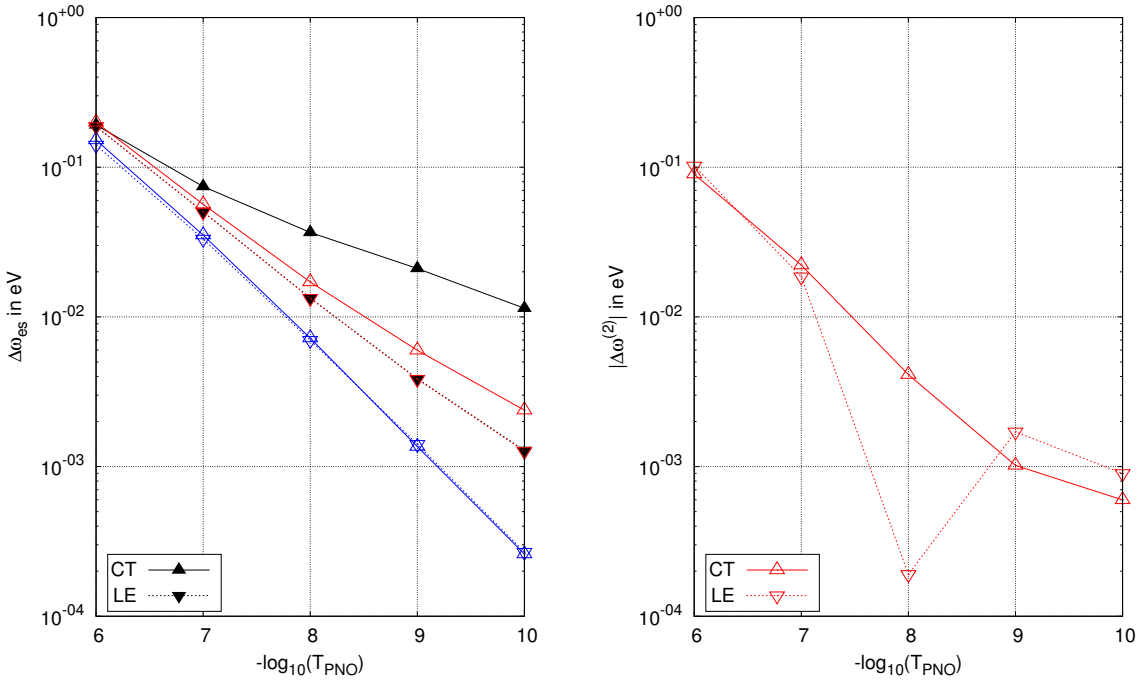
Die Genauigkeit der lokalen und nicht lokalen Anregungen soll zusätzlich für die Phenothiazin-Isoalloxazin-Pyren-Triade[140] (kurz: Triade) untersucht werden, die aufgrund



(a) CT **(b)** LE

Abbildung 3.13 Paar von besetzten (rot/blau) und virtuellen (violett/gelb) NTOs mit größten Singulärwert der CIS-Amplituden (DZ) für einen CT- (S_1 in CIS(D) und S_7 in CIS) und einen LE-Zustand (S_5 in CIS(D) und S_4 in CIS) der Triade.

ihrer Größe eine typische Anwendung für lokale Methoden darstellt.[38,39,76,77] Die Struktur der Triade konnte auf Anfrage bei den Autoren von Ref. 38 erhalten werden. Bei allen Rechnungen zur Triade wurde der Basissatz DZ[112,117] verwendet und die $1s^2$-Elektronen der N-, C- und O-Atome bzw. die $1s^22s^22p^6$-Elektronen des S-Atoms eingefroren. Die dominanten NTO-Paare des CIS-Vektors sind für einen CT- und einen LE-Zustand der Triade in Abb. 3.13 dargestellt. Für den LE-Zustand ($n\pi^*$, S_4 CIS und S_5 in CIS(D)) erfolgt die Anregung innerhalb der Flavin-Einheit, für den CT-Zustand ($\pi\pi^*$, S_7 CIS und S_1 in CIS(D)) hingegen zwischen der Pyren- und der Flavin-Einheit, deren Zentren ca. 10 Å voneinander entfernt sind. Durch die störungstheoretische Korrektur $\omega^{(2)}$ wird die Anregungsenergie dieses extremen CT-Zustands von 5,10 eV ($\omega^{(0)}$) durch die Beiträge 4,63 eV (ω_{gs}) und -7,01 eV (ω_{es}) auf 2,72 eV herabgesetzt und damit nahezu halbiert. Dabei ist der Korrelationsbeitrag ω_{es} des angeregten Zustands betragsmäßig deutlich größer (fast 2 eV) als die CIS-Anregungsenergie, was auch zu größeren Fehlern der Diagonal-Näherung in einer PNO-Implementierung führen würde. Abb. 3.14a zeigt die PNO-Fehler in ω_{es} ($\Delta\omega_{es}$) für den ausgewählten LE- und CT-Zustand in Abhängigkeit vom PNO-Schwellenwert. Vernachlässigt man bei der Erzeugung der PNOs die Außerdiagonalelemente des Besetzt-besetzt-Blocks der Fock-Matrix (schwarz) konvergiert $\Delta\omega_{es}$ nur langsam mit T_{PNO} und ist bei $T_{PNO} = 10^{-10}$ immer noch höher als 0,01 eV, was einer Genauigkeit in ω_{es} entspricht, die man für den Testsatz aus Abs. 3.4 bereits bei $T_{PNO} = 10^{-8}$ erreicht hat. Für den LE-Zustand



(a) **(b)**

Abbildung 3.14 Abschneidefehler bei verschiedenen Schwellenwerten T_{PNO} von ω_{es} (a) und $\omega^{(2)}$ (b) in einer PNO-CIS(D)/DZ Rechnung für einen CT- (S_1 in CIS(D) und S_7 in CIS) und einen LE-Zustand (S_5 in CIS(D) und S_4 in CIS) der Triade. Die numerische Laplace-Transformation wurde entweder für keine (schwarz), nach (3.88) und (3.89) ausgewählte (rot) oder alle Paare (blau) verwendet.

konvergiert $\Delta\omega_{\mathrm{es}}$ deutlich schneller mit T_{PNO} und ist bei $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-10}$ eine Größenordnung kleiner als im Fall des CT-Zustands. Werden die Außerdiagonalelemente des Besetzt-besetzt-Blocks der Fock-Matrix durch Verwendung der Laplace-Transformation mit berücksichtigt (blau), sind die Abschneidefehler der beiden Zustände bei den untersuchten Schwellenwerten ($-\log_{10}(T_{\mathrm{PNO}})$=6,...,10) nahezu identisch. Wird die Laplace-Transformation bei der PNO-Erzeugung nur für die Laplace-Paare verwendet (rot), erhält man für den CT-Zustand immer noch eine erhebliche Fehlerreduktion in ω_{es} im Vergleich zu dem Fall, wo die PNOs mit der Diagonal-Näherung erzeugt wurden. Das Ziel eines vergleichbaren PNO-Fehlers von LE- und CT-Zuständen wird auch für die beiden Zustände der Triade erreicht. Der absolute Gesamtfehler in $\omega^{(2)}$ ist damit, wie Abb. 3.14b zeigt, für beide Zustände in dem Regime von $\sqrt{T_{\mathrm{PNO}}}$. Die Selektion der Laplace-Paare nach (3.88) und (3.89) zum einen und die Kopplung der Genauigkeit der numerischen Quadratur an den PNO-Schwellenwert in

Gl. (3.92) zum anderen sind somit nicht nur für einen kleinen Modell-Komplex (C_2H_4-C_2F_4) sondern auch für ausgedehnte Systeme (Triade) geeignet, um die unerwünscht großen Fehler bei CT-Zuständen zur reduzieren ohne dabei die Rechenkosten der PNO-Erzeugung allzu sehr zu erhöhen.

3.10 Zusammenfassung

Mit abgeschnittenen und zustandsspezifischen PNO-Basen erhält man eine kompakte Basis für den virtuellen Orbitalraum. Für den Grundzustand werden PNOs aus den Eigenvektoren des Paarbeitrags zum Virtuell-virtuell-Block der korrelierten Ein-Elektron-Dichte-Matrix erzeugt. Die Eigenwerte sind ein Maß für die Relevanz eines PNOs für die Elektronenkorrelation und können als Kriterium zur Selektion der PNOs verwendet werden. Für angeregte Zustände im Antwort-Theorie-Formalismus können PNOs völlig analog zum Grundzustand erzeugt werden, indem die Doubles-Amplituden des Grundzustands gegen die des angeregten Zustands ausgetauscht werden. Mit einer bestimmten Größe des PNO-Raums erhält man mit besetzten lokalisierten MOs, die nach dem PM-Verfahren lokalisiert wurden, die geringsten PNO-Abschneidefehler. Durch die Entwicklung der Doubles-Amplituden des Grund- und angeregten Zustands in einer eigenen PNO-Basis erhält man außerdem eine systematische Fehlerkompensation bei der Berechnung von Anregungsenergien. Die Gesamtzahl der PNOs des Grundzustands skaliert linear mit der Molekülgröße, die der angeregten Zustände jedoch nur linear mit der Größe der Chromophore, zwischen denen die elektronischen Anregungen erfolgen. Die Erzeugung der PNOs hat eine intrinsische $\mathcal{N}^5$-Skalierung, die jedoch durch die Einführung weiterer Näherungen wie der iterativen OSV-Erzeugung und lokalen RI-Näherung auf $\mathcal{N}^3$ reduziert werden kann. Dabei wird die Genauigkeit der PNO-Implementierung weiterhin bestimmt vom PNO-Abschneidefehler. Die Kosten der OSV-Erzeugung können darüber hinaus durch eine iterative Diagonalisierung der Doubles-Amplituden für Diagonalpaare weiter reduziert werden, sodass bereits CIS(D)-Rechnungen an Molekülen mit über 600 AOs in der DZ-Basis mit der PNO-Implementierung schneller sind als mit einer konventionellen Implementierung, auch wenn ein eher konservativer Schwellenwert von $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$ gewählt wird. Die PNO-Abschneidefehler für CT-Zustände sind bei der Vernachlässigung der Außerdiagonalelemente der Fock-Matrix deutlich größer als für LE-Zustände. Da bei CT-Zuständen für einige Paare nur sehr wenige PNOs selektiert werden, sind diese empfindlicher gegenüber Näherungen, die bei der PNO-Erzeugung eingeführt werden. Durch die Einführung der numerischen Laplace-Transformation bei der PNO-Erzeugung erhält man sehr ähnliche PNO-Fehler bei CT- und LE- Zuständen, ohne dabei die Kosten der PNO-Erzeugung wesentlich zu erhöhen.

4 PNO-Coupled-Cluster-Implementierungen für vertikale Anregungsenergien

4.1 CC2-Implementierung mit PNOs

Bei der Entwicklung einer niedrig skalierenden CC-Implementierung von Korrelations- und Anregungsenergien können wie auch für MP2 und CIS(D) die Doubles-Amplituden und einige der Integrale in einer abgeschnittenen PNO-Basis dargestellt werden. Für Methoden zweiter Ordnung kann darüber hinaus die direkte Berechnung von Integralen mit zwei virtuellen Orbitalen an einem Elektron vermieden werden. Selbst in einer linear skalierenden PNO-Basis hat dieser Schritt ohne die Einführung weiterer Näherungen einen hohen Vorfaktor und dominiert die Rechenkosten.[78] Methoden zweiter Ordnung, wie CC2, haben jedoch auch Intermediate, die bereits im CIS-Modell enthalten sind und damit nicht von den Doubles-Amplituden abhängen. Für diese Terme wird die virtuelle Orbitalbasis nicht in PNOs sondern in virtuellen kanonischen MOs entwickelt und deren Rechenkosten durch die lokale RI-Näherung auf $\mathcal{N}^3$ reduziert. Die in dieser Arbeit entwickelte PNO-CC2-Implementierung hat daher in Kombination mit einer lokaler RI-Näherung eine $\mathcal{N}^3$-Skalierung mit der Systemgröße $\mathcal{N}$. Bevor diese PNO-Implementierung im Detail vorgestellt wird, sollen die Intermediate zur Berechnung der Grundzustands- und Anregungsenergie mit kanonischen MOs im Folgenden kurz vorgestellt werden.

4.1.1 CC2-Implementierung mit kanonischen MOs

Um die Grundzustands- und Anregungsenergien effizient auf einem Computer berechnen zu können, werden Gleichungen benötigt, in denen Integrale, Fock-Matrizen oder Amplituden als Matrizen in der kanonischen MO-Basis miteinander addiert, subtrahiert oder multipliziert werden. Diese Gleichungen erhält man, indem die Kommutatoren aus Kap. 2 mithilfe der (Anti-)Kommutator-Regeln der zweiten Quantisierung ausgewertet werden.[1] Eine detaillierte Herleitung übersteigt jedoch den Rahmen dieser Arbeit, sodass in diesem Abschnitt nur die wichtigsten Gleichungen aus einer solchen Herleitung präsentiert werden können.

Die Energie erhält man für alle CC-Methoden in einer spinfreien Formulierung mit kanonischen MOs durch

$$E_{\mathrm{CC}} = E_{\mathrm{HF}} + \sum_{i \leq j} (2 - \delta_{ij})\, L_{ab}^{ij}\, (t_{ab}^{ij} + t_{ai} t_{bj}). \tag{4.1}$$

Die Intermediate zur Berechnung der CC2-Vektorfunktion und eines rechtstransformierten Versuchsvektors mit der CC2-Jacobi-Matrix in der kanonischen MO-Basis sind in Tab. 4.1 dargestellt. Aufgrund der Definition der Jacobi-Matrix in Gl. (2.69) und der Rechtstransformation in Gl. (2.71) haben die Intermediate für Ω_{μ_i} und σ_{μ_i} eine ähnliche Form und eine gemeinsame Implementierung erfordert nur wenige Änderungen.

Tabelle 4.1 Intermediate zur Berechnung der CC2-Vektorfunktion und eines rechtstransformierten Versuchsvektors mit der CC2-Jacobi-Matrix in der kanonischen MO-Basis. Eine Tilde oberhalb der Doubles-Amplituden X_{ab}^{ij} bedeutet $\tilde{X}_{ab}^{ij} = 2\, X_{ab}^{ij} - X_{ba}^{ij}$. $\hat{F}_{pq}$ ist die Fock-Matrix berechnet aus dem T_1-transformierten Hamilton-Operator $\hat{H}$.

Ω_{ai}^{G}	$= +\tilde{t}_{cd}^{il}(ld\hat{\vert}ac)$	σ_{ai}^{G}	$= +\tilde{b}_{cd}^{il}(ld\hat{\vert}ac)$
Ω_{ai}^{H}	$= -\tilde{t}_{ad}^{kl}(ld\hat{\vert}ki)$	σ_{ai}^{H}	$= -\tilde{b}_{ad}^{kl}(ld\hat{\vert}ki)$
Ω_{ai}^{I}	$= \tilde{t}_{ad}^{il}\hat{F}_{ld}$	σ_{ai}^{I}	$= \tilde{b}_{ad}^{il}\hat{F}_{ld} + \tilde{t}_{ad}^{il}\bar{F}_{ld}$
Ω_{ai}^{J}	$= \hat{F}_{ai}$	σ_{ai}^{J}	$= \bar{F}'_{ai}$
Ω_{aibj}^{E}	$= (\varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b - \varepsilon_j) t_{ab}^{ij}$	σ_{aibj}^{E}	$= (\varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b - \varepsilon_j) b_{ab}^{ij}$
Ω_{aibj}^{F}	$= (ai\hat{\vert}bj)$	σ_{aibj}^{F}	$= (ai\bar{\vert}bj)$
$\hat{F}_{pq}$	$= \hat{h}_{pq} + 2(pq\hat{\vert}jj) - (jp\hat{\vert}qj)$	$\bar{F}_{ia}$	$= L_{ab}^{ij} b_{bj}$
		$\bar{F}'_{ai}$	$= \Big(2(ai\hat{\vert}kc) - (ac\hat{\vert}ki)\Big)\, b_{ck}$
		σ_{ai}^{0}	$= E_{ab}^{(1)} b_{bi} - b_{aj} E_{ji}^{(2)}$
		$E_{ab}^{(1)}$	$= \hat{F}_{ab} - \tilde{t}_{ad}^{kl}(ld\hat{\vert}kb)$
		$E_{ji}^{(2)}$	$= \hat{F}_{ji} + \tilde{t}_{cd}^{il}(ld\hat{\vert}jc)$

4.1.2 Berechnung der Vektorfunktion und der Rechtstransformation

Sobald die lokalen RI-Basen und die PNOs zur Verfügung stehen, können vor der iterativen Bestimmung von Grundzustands- und Anregungsenergien die Integrale und Intermediate in Tab. 4.2 berechnet und gespeichert werden, da diese unabhängig von Amplituden und Versuchsvektoren sind. Für angeregte Zustände werden die halbtransformierten Drei-Index-Integrale $(Q_j|\mu j)$ mit $\Lambda^h_{\mu i}$ zu $(Q_j|\hat{i}j)$ kontrahiert und anschließend das lineare Gleichungssystem für das C-Intermediat $C^{Q_j}_{\hat{i}j}$ gelöst. Diese Schritte werden für den Grundzustand in jeder Iteration vollzogen, da die Singles-Amplituden t_{ai} in $\Lambda^h_{\mu i}$ sich in jeder Iteration ändern. Da einerseits die Anzahl der besetzen Orbitale O und der Atomorbitale N linear mit der Systemgröße $\mathcal{N}$ anwächst und andererseits die Anzahl der LMO-spezifischen Auxiliarfunktionen X^i unabhängig von der Systemgröße ist, hat diese Kontraktion eine $\mathcal{N}^3$-Skalierung. Die Drei-Index-Integrale $(P_{ij}|\bar{a}_{ij}i)$ und das C-Intermediate $C_{P_{ij}\bar{a}_{ij}i}$ können sowohl für Grund- als auch für angeregte Zustände vorab berechnet werden. Die Anzahl der Paare P und der AOs wächst linear mit der Systemgröße, PNOs V^{ij} und Auxiliarfunktionen X^{ij} pro Paar sind unabhängig von der Systemgröße. Daher ist der Transformationsschritt von der AO- in die PNO-Basis ein $\mathcal{N}^2$-Schritt und das Lösen des linearen Gleichungssystems für das C-Intermediat $C_{P_{ij}\bar{a}_{ij}i}$ ein $\mathcal{N}^1$-Schritt. Ferner können für angeregte Zustände die E-Intermediate $E^{(1)}_{ab}$ und $E^{(2)}_{ij}$ vorberechnet werden, deren Berechnung am Ende dieses Unterabschnitts noch erörtert wird.

Intermediate zur Berechnung von Ω_{μ_i} und σ_{μ_i}, die von den Amplituden t_{μ_i} und Versuchsvektoren b_{μ_i} abhängen, sind in Tab. 4.3 dargestellt. Für angeregte Zustände werden die Singles-Versuchsvektoren b_{ai} mit den eben besagten E-Intermediaten zu σ^0_{ai} kontrahiert. Dieser Schritt hat zwar eine $\mathcal{N}^3$-Skalierung, seine Rechenkosten sind jedoch im Vergleich zur Berechnung aller anderen Intermediate vernachlässigbar.

Bei der Berechnung von $\hat{F}_{ia}$ werden nur die Singles-Amplituden t_{bj} mit den PNO-Koeffizienten $d^{ij}_{b\bar{b}}$ kontrahiert, die auch ein gemeinsames LMO i bzw. j mit dem Paar ij haben. Die beiden folgenden Kontraktionsschritte haben entweder die gleiche oder eine niedrigere Skalierung, was die Berechnung von $\hat{F}_{ia}$ zu einem $\mathcal{N}^2$-Schritt macht. Die Berechnung sowohl von $\bar{F}_{ia}$ als auch der I-Terme Ω^I_{ai} und σ^I_{ai} erfolgt analog.

Als nächstes wird das Γ-Intermediat in der PNO-Basis berechnet. Dabei werden bei der Berechnung von Ω_{ai} die Doubles-Amplituden $t^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ und bei der Berechnung von σ_{ai} die Doubles-Versuchsvektoren $b^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ mit dem C-Intermediat $C^{Q_{ij}}_{\bar{b}_{ij}j}$ kontrahiert. Nur die Anzahl der Paare wächst für diesen Schritt linear mit der Systemgröße an, sodass dieser mit $\mathcal{N}$ skaliert. Danach wird das Γ-Intermediat in der AO-Basis durch Kontraktion des Γ-Intermediats in der PNO-Basis mit den PNO-Koeffizienten berechnet. Dabei tragen nur die Indices j bei der Berechnung von $\Gamma^{Q_i}_{\nu i}$ bei, die mit i ein gemeinsames Paar bilden. Da sowohl die Anzahl der Paare als auch die der AOs linear mit der Systemgröße anwachsen, hat dieser Schritt eine $\mathcal{N}^2$-Skalierung.

Für den Grundzustand werden danach die Drei-Index-Intermediate mit zwei besetzten Indices $(Q_j|\hat{ij})$ und $C_{\hat{ij}}^{Q_j}$ berechnet. Bei der Berechnung von σ_{ai} können diese Intermediate vorberechnet werden, da die Singles-Amplituden t_{ai} nach Lösen der CC-Gleichungen unverändert bleiben.

Im Anschluss kann dann das Coulomb-Potenzial entwickelt in der Auxiliarbasis j_Q berechnet werden. Dazu werden zunächst die halbtransformierten Drei-Index-Integrale $(Q_j|\mu j)$ mit den Transformationsmatrizen $C_{\mu j}$ und $\Lambda_{\mu j}^h$ über den AO- und LMO-Index zu g_{P_j} kontrahiert. Durch Lösen des linearen Gleichungssystems $V_{P_jQ_j}\, j_{Q_j} = g_{P_j}$ erhält man j_Q, was insgesamt mit einer $\mathcal{N}^1$-Skalierung berechnet wird.

Die Intermediate j_Q und $\Gamma_{\mu i}^{Q_i}$ stehen nun zur Verfügung und werden nach Berechnung der Drei-Index-Integrale in der AO-Basis $(Q|\mu\nu)$ mit diesen zu $J_{\mu\nu}$ und $\Omega_{\nu i}^G$ bzw. $\sigma_{\nu i}^G$ kontrahiert. Zusätzlich werden die Integrale $(Q|\mu\nu)$ mit den Singles-abhängigen Transformationsmatrizen $\Lambda_{\mu i}^h$ und $\bar{\Lambda}_{\mu i}^h$ zu $(P_i\hat{|}\mu i)$ bzw. $(P_i\bar{|}\mu i)$ kontrahiert. Diese Rechenschritte haben allesamt eine $\mathcal{N}^2$-Skalierung, da die Anzahl der Basisfunktionen-Paare N_P aufgrund des Schwarz-Screenings im asymptotischen Grenzfall linear mit N anwächst.

Der J-Term, d. h. $\hat{F}_{ai}$ oder $\bar{F}_{ai}$, wird durch Transformation mit $\Lambda_{\mu a}^p$ von der AO- in die CMO-Basis des Coulomb- und Austauschbeitrags $J_{\mu i}$ bzw. $K_{\mu i}$ zusammen mit dem G-Term, d. h. $\Omega_{\mu i}^G$ oder $\sigma_{\mu i}^G$ berechnet. Die halbtransformierte Coulomb-Matrix $J_{\mu i}$ erhält man unter Verwendung des Schwarz-Screenings mit einer $\mathcal{N}^2$-Skalierung. Die halbtransformierte Austauschmatrix $K_{\mu i}$ wird durch eine Kontraktion der halbtransformierten Drei-Index-Integrale mit dem C-Intermediat $C_{\hat{ij}}^{Q_j}$ über den Auxiliar- und einen der LMO-Indices mit einer $\mathcal{N}^3$-Skalierung berechnet.

Der H-Term wird aus dem Γ-Intermediat in der PNO-Basis $\Gamma_{\bar{a}_{kl}k}^{Q_{kl}}$ und den Drei-Index-Integralen $(Q_{kl}|\hat{ik})$ mit zwei besetzten Indices erzeugt. Dazu werden beide Intermediate

Tabelle 4.2 Vorberechnete Intermediate bei der Berechnung der CC2-Vektorfunktion Ω_{μ_i} und eines rechtstransformierten Versuchsvektors mit der CC2-Jacobi-Matrix σ_{μ_i} in einer $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-CC2 Implementierung.

Ω_{μ_i}	σ_{μ_i}	Skalierung
/	$(P_j\hat{\|}ij) = (P_j\|\mu j)\Lambda_{\mu i}^h$	$O^2\, N\, X^i$
/	$V_{P_jQ_j} C_{\hat{ij}}^{Q_j} = (P_j\hat{\|}ij)$	$O^2\, (X^i)^2$
	$(P_{ij}\|\bar{a}_{ij}i) = (P_{ij}\|\mu i)\, d_{\mu\bar{a}}^{ij}$	$P\, V^{ij}\, N\, X^{ij}$
	$V_{P_{ij}Q_{ij}}\, C_{Q_{ij}\bar{a}_{ij}i} = (P_{ij}\|\bar{a}_{ij}i)$	$P\, V^{ij}\, (X^{ij})^2$

Tabelle 4.3 Intermediate bei der Berechnung der CC2-Vektorfunktion Ω_{μ_i} und eines rechtstransformierten Versuchsvektors mit der CC2-Jacobi-Matrix σ_{μ_i} in einer $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-CC2-Implementierung sortiert nach Routinenindex R. ρ_{μ_i} kann sowohl t_{μ_i} als auch b_{μ_i} und λ_{μ_i} sowohl Ω_{μ_i} als auch σ_{μ_i} sein.

R	Ω_{μ_i}	σ_{μ_i}	Skalierung
0	/	$\sigma^0_{ai} = E_{ab} b_{bi} + b_{aj} E_{ji}$	$O\,V^2$
1	$\hat{F}_{ia} = d^{ij}_{a\bar{a}}\, L^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}\, d^{ij}_{b\bar{b}}\, t_{bj}$	$\bar{F}_{ia} = d^{ij}_{a\bar{a}}\, L^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}\, d^{ij}_{b\bar{b}}\, b_{bj}$	$P\,V^{ij}\,V$
	$\Omega^I_{ai} = d^{ik}_{a\bar{a}}\, \tilde{t}^{ik}_{\bar{a}\bar{c}}\, d^{ik}_{c\bar{c}}\, \hat{F}_{kc}$	$\sigma^I_{ai} = d^{ik}_{a\bar{a}}\, \tilde{b}^{ik}_{\bar{a}\bar{c}}\, d^{ik}_{c\bar{c}}\, \hat{F}_{kc} + d^{ik}_{a\bar{a}}\, \tilde{t}^{ik}_{\bar{a}\bar{c}}\, d^{ik}_{c\bar{c}}\, \bar{F}_{kc}$	$P\,V^{ij}\,V$
2		$\Gamma^{Q_{ij}}_{\bar{a}^{ij}i} = \rho^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}\, C^{Q_{ij}}_{\bar{b}_{ij}j}$	$P\,(V^{ij})^2\,X^{ij}$
		$\Gamma^{Q_i}_{\nu i} = \sum_{j\in ij} \Gamma^{Q_{ij}}_{\bar{a}_{ij}i}\, d^{ij}_{\nu\bar{a}}$	$P\,V^{ij}\,X^{ij}\,N$
3	$(P_j\|\hat{i}j) = (P_j\|\mu j)\Lambda^h_{\mu i}$	/	$O^2\,N\,X^i$
	$V_{P_jQ_j} C^{Q_j}_{\hat{i}j} = (P_j\|\hat{i}j)$	/	$O^2\,(X^i)^2$
	$g_{Q_j} = (Q_j\|\hat{j}j) - (Q_j\|\mu j) C_{\mu j}$	$g_{Q_j} = (Q_j\|\mu j)\bar{\Lambda}^h_{\mu j}$	$O\,X^i\,N$
		$V_{P_jQ_j}\, j_{Q_j} = g_{P_j}$	$O\,(X^i)^2$
4		$J_{\mu\nu} = (Q\|\mu\nu) j_Q$	$X\,N_P$
		$\lambda^G_{\nu i} = (Q_i\|\mu\nu)\Gamma^{Q_i}_{\mu i}$	$O\,N_P\,X^i$
	$(Q_i\hat{\|}\mu i) = (Q_i\|\mu\nu)\Lambda^h_{\nu i}$	$(Q_i\bar{\|}\mu i) = (Q_i\|\mu\nu)\bar{\Lambda}^h_{\nu i}$	$O\,N_P\,X^i$
5		$J_{\mu i} = J_{\mu\nu}\Lambda^h_{\nu i}$	$O\,N_P$
	$K_{\mu i} = \Big((Q_j\hat{\|}\mu j) - (Q_j\|\mu j)\Big)\, C^{Q_j}_{\hat{i}j}$	$K_{\mu i} = (Q_j\bar{\|}\mu j) C^{Q_j}_{\hat{i}j}$	$O^2\,N\,X^i$
		$\lambda^{JG}_{ai} = \lambda^{JG}_{\mu i}\Lambda^p_{\mu a} = \Big(2J_{\mu i} - K_{\mu i} + \lambda^G_{\mu i}\Big)\Lambda^p_{\mu a}$	$O\,V\,N$
6		$g^{kl}_{\bar{a}\hat{i}} = \Gamma^{Q_{kl}}_{\bar{a}_{kl}k}\,(Q_{kl}\|\hat{i}k)$	$O\,P\,V^{ij}\,X^{ij}$
		$\lambda^H_{ai} = d^{kl}_{a\bar{a}}\, g^{kl}_{\bar{a}\hat{i}}$	$O\,P\,V^{ij}\,V$
7	$\Lambda^p_{\mu\tilde{b}_i} = \Lambda^p_{\mu b} d^{ii}_{b\tilde{b}}$	$\bar{\Lambda}^p_{\mu\tilde{b}_i} = \bar{\Lambda}^p_{\mu b} d^{ii}_{b\tilde{b}}$	$N\,V\,O\,V^i$
8	$\Lambda^p_{\mu\bar{b}_{ij}} = \Lambda^p_{\mu\tilde{b}_i} X_{\tilde{b}_i\bar{b}_{ij}} + \Lambda^p_{\mu\tilde{b}_j} X_{\tilde{b}_j\bar{b}_{ij}}$	$\bar{\Lambda}^p_{\mu\bar{b}_{ij}} = \bar{\Lambda}^p_{\mu\tilde{b}_i} X_{\tilde{b}_i\bar{b}_{ij}} + \bar{\Lambda}^p_{\mu\tilde{b}_j} X_{\tilde{b}_j\bar{b}_{ij}}$	$N\,P\,V^i\,V^{ij}$
	$\hat{I}^{P_{ij}}_{\bar{b}_{ij}j} = (P_{ij}\hat{\|}\mu j)\,\Lambda^p_{\mu\bar{b}_{ij}}$	$\bar{I}^{P_{ij}}_{\bar{b}_{ij}j} =$ $(P_{ij}\bar{\|}\mu j)\,\Lambda^p_{\mu\bar{b}_{ij}} + (P_{ij}\hat{\|}\mu j)\,\bar{\Lambda}^p_{\mu\bar{b}_{ij}}$	$P\,V^{ij}\,N\,X^{ij}$
	$V_{P_{ij}Q_{ij}} \hat{C}^{Q_{ij}}_{\bar{a}_{ij}i} = \hat{I}^{P_{ij}}_{\bar{a}_{ij}i}$	/	$P\,V^{ij}\,(X^{ij})^2$
	$\Omega^F_{\bar{a}i\bar{b}j} = \hat{K}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} = \hat{C}^{Q_{ij}}_{\bar{a}_{ij}i} \hat{I}^{Q_{ij}}_{\bar{b}_{ij}j}$	$\sigma^F_{\bar{a}i\bar{b}j} = \bar{K}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} = P_{\bar{a}i,\bar{b}j}\, \hat{C}^{Q_{ij}}_{\bar{a}_{ij}i} \bar{I}^{Q_{ij}}_{\bar{b}_{ij}j}$	$P\,(V^{ij})^2\,X^{ij}$
9		$\lambda^E_{\bar{a}i\bar{b}j} = P_{\bar{a}i,\bar{b}j}\left(\varepsilon_{\bar{a}_{ij}}\,\rho^{ij}_{\bar{a}\bar{b}} - F_{ik}\, S^{ij,kj}_{\bar{a}\bar{c}}\,\rho^{kj}_{\bar{c}\bar{d}}\, S^{ij,kj}_{\bar{b}\bar{d}}\right)$	$P\,O^{ij}\,(V^{ij})^3$

für jedes Paar kl zu $g^{kl}_{\bar{a}\hat{i}}$ über einen der LMO-Indices kontrahiert und anschließend in die virtuelle CMO-Basis transformiert. Da i nicht ausschließlich im Paar kl enthalten sein muss, skaliert die Berechnung des H-Terms mit $\mathcal{N}^3$.
Bei der Berechnung des F-Terms, d. h. der Zwei-Elektronen-Integrale $\hat{K}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ oder $\bar{K}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$, in der PNO-Basis werden zunächst $\Lambda^p_{\mu a}$ und $\bar{\Lambda}^p_{\mu a}$ von der virtuellen CMO- in die PNO-Basis transformiert. Anschließend erfolgt die Transformation von $(P_{ij}\hat{|}\mu j)$ und $(P_{ij}\bar{|}\mu j)$ in die PNO-Basis zu den Intermediaten $\hat{I}^{P_{ij}}_{\bar{b}_{ij}j}$ bzw. $\bar{I}^{P_{ij}}_{\bar{b}_{ij}j}$. Bei der Berechnung der Vektorfunktion werden dann die linearen Gleichungen für $\hat{C}^{Q_{ij}}_{\bar{a}i}$ gelöst. Bei der Berechnung von σ_{μ_2} wurde $\hat{C}^{Q_{ij}}_{\bar{a}i}$ bereits im Voraus berechnet. Für beide Fälle erfolgt abschließend die Kontraktion des C-Intermediats und der Integrale in der PNO-Basis zum F-Term über den paarspezifischen Auxiliarindex. Die Berechnung des F-Terms skaliert zwar mit $\mathcal{N}^2$, jedoch werden für den F-Term die Transformations-Matrizen $\Lambda^p_{\mu\tilde{a}_i}$ und $\bar{\Lambda}^p_{\mu\tilde{a}_i}$ in der OSV-Basis benötigt, deren Berechnung ein $\mathcal{N}^3$-Schritt ist.
Die Kontraktion des Besetzt-besetzt- und Virtuell-virtuell-Blocks der Fock-Matrix mit den Doubles-Amplituden $t^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ oder $b^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ ergibt den E-Term. Aufgrund der Kanonisierung der PNOs ist der Virtuell-virtuell-Block der Fock-Matrix in der PNO-Basis diagonal. Die Kontraktion der Doubles mit $\varepsilon_{\bar{a}_{ij}}$ ist mit $P\,(V^{ij})^2$ ein linear skalierender Schritt. Da der besetzte Orbitalraum durch LMOs beschrieben wird, hat der Besetzt-besetzt-Block der Fock-Matrix auch Außerdiagonalelemente. Die Summe über die LMOs k bei der Kontraktion der Doubles mit F_{ik} ist jedoch beschränkt auf solche, die auch ein Paar mit j bilden. Es sind aber auch nur die LMOs j relevant, die ein Paar mit i bilden. Aufgrund der Lokalität der Elektronenkorrelation müssen demnach sowohl j als auch k in der Nähe von i liegen. Die Anzahl O^{ij} der relevanten LMOs k ist damit für jedes Paar ij unabhängig von der Systemgröße. Für jedes relevante LMO k werden dann die Doubles-Amplituden mit den PNO-Überlapp-Matrizen $S^{ij,kj}_{\bar{a}\bar{b}}$ von der PNO-Basis des Paares kj in die PNO-Basis des Paares ij transformiert. Die Berechnung des E-Terms ist damit ein $\mathcal{N}^1$-Schritt. Der Überlapp $S^{ij,kj}_{\bar{a}\bar{b}}$ wird aus den PNO-Koeffizienten $d^{ij}_{a\bar{a}}$ nach der PNO-Erzeugung berechnet, was aufgrund der Beschränktheit von k ein $\mathcal{N}^2$-Schritt ist.
Nach dem Lösen der CC-Gleichungen für die Amplituden t_{μ_i} werden zur Berechnung von CC-Anregungsenergien die E-Intermediate berechnet, die keine Informationen über den angeregten Zustand haben und als globale Intermediate gespeichert werden können (siehe Tab. 4.4). Das Intermediat E_{ji} besteht zum einen aus dem Besetzt-besetzt-Block der Fock-Matrix und zum anderen aus einem Beitrag, der durch Transformation des J- und G-Terms (kurz: JG-Term) der Vektorfunktion aus der letzten Iteration in der AO-Basis $\Omega^{JG}_{\mu i}$ in die LMO-Basis berechnet wird.
Um das Intermediat E_{ab} zu erhalten, muss zunächst der Virtuell-virtuell-Block der ähnlichkeitstransformierten Fock-Matrix $\hat{F}_{ab}$ berechnet werden. Die dafür benötigen Schritte sind sehr ähnlich zu der Berechnung des J-Terms in der Vektorfunktion. Statt einer Transformation des AO-Index ν mit $\Lambda^h_{\nu i}$ wird dieser mit $C_{\mu b}$ in die virtuelle CMO-Basis transformiert. Die Berechnung von $\hat{F}_{ab}$ hat daher die gleiche $\mathcal{N}^3$-Skalierung wie die Berechnung des J-Terms.

Tabelle 4.4 Berechnung der E-Intermediate für die Rechtstransformation der Versuchsvektoren mit der Jacobi-Matrix σ_{μ_i} in einer $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-CC2-Implementierung.

σ_{μ_i}	Skalierung
$E_{ji} = F_{ji} + C_{\mu j}\,\Omega_{\mu i}^{JG}$	$O^2\,N$
$J_{\mu b} = J_{\mu\nu} C_{\nu b}$	$V\,N_P$
$(Q_j \vert bj) = (Q_j \vert \mu j) C_{\mu b}$	$X^i\,N\,O\,V$
$V_{P_j Q_j}\,C_{bj}^{Q_j} = (P_j \vert bj)$	$(X^i)^2\,O\,V$
$K_{\mu b} = \Big((Q_j \hat{\vert} \mu j) - (Q_j \vert \mu j) \Big)\, C_{bj}^{Q_j}$	$X^i\,N\,O\,V$
$\hat{F}_{ab} = (2\,J_{\mu b} - K_{\mu b})\,\Lambda_{\mu a}^{p}$	$N\,V^2$
$E_{ab} = \hat{F}_{ab} - d_{a\bar{a}}^{ij}\,\tilde{t}_{\bar{a}\bar{c}}^{ij}\,K_{\bar{b}\bar{c}}^{ij}\,d_{b\bar{b}}^{ij}$	$P\,V^{ij}\,V^2$

Lediglich der Vorfaktor ist höher. Der zweite Beitrag zu E_{ab} taucht bereits im CIS(D) auf. Hier erfolgt für jedes Paar eine Kontraktion der Amplituden $\tilde{t}_{\bar{a}\bar{c}}^{ij}$ mit den Zwei-Elektronen-Integralen $K_{\bar{b}\bar{c}}^{ij}$ über den PNO-Index und eine anschließende Rücktransformation in die virtuelle CMO-Basis (siehe Tab. 3.1).

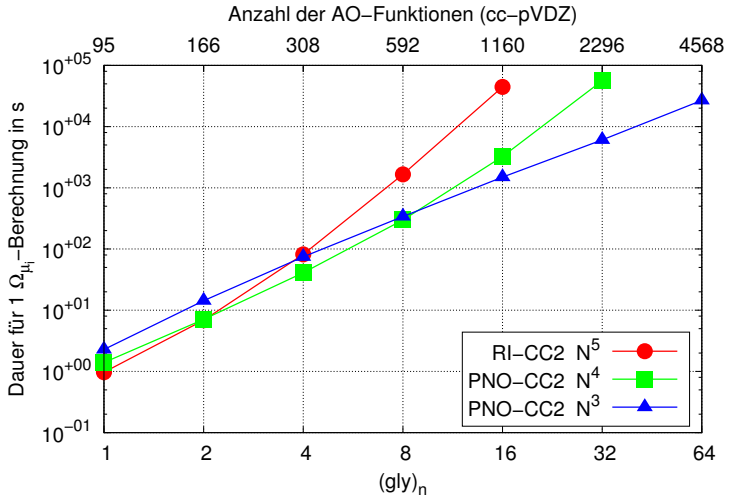
4.1.3 Effizienz der Implementierung

Die Berechnung der CC2-Vektorfunktion Ω_{μ_i} ist für den Grundzustand der zeitbestimmende Schritt. Daher werden die Zeiten für eine Ω_{μ_i}-Berechnung mit dem $\mathcal{N}^5$-skalierenden RI-CC2-Programm[122] und einer $\mathcal{N}^4$-skalierenden[77] bzw. $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-CC2-Implementierung in Abb. 4.1 für die Basissätze DZ und ATZ gezeigt. Die $\mathcal{N}^4$-skalierende PNO-CC2-Implementierung verwendet die hybride OSV-PNO-Näherung[69,77]. Da die OSV-Erzeugung ohne weitere Näherung eine intrinsische $\mathcal{N}^4$-Skalierung besitzt, wird auch für einige Terme bei der Berechnung von Ω_{μ_i} eine $\mathcal{N}^4$-Skalierung in Kauf genommen. Für weitere Details der $\mathcal{N}^4$-skalierenden PNO-CC2-Implementierung sei auf Ref. 77 verwiesen. Die $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-CC2-Implementierung verwendet zusätzlich zur hybriden OSV-PNO-Näherung eine lokale RI-Näherung und eine iterative OSV-Erzeugung. Im vorangegangenen Unterabschnitt wurde gezeigt, dass es durch die lokale RI-Näherung möglich ist, sowohl die Vektorfunktion als auch die Rechtstransformation der Versuchsvektoren mit einer $\mathcal{N}^3$-Skalierung zu berechnen.
Um die Skalierung der Rechenkosten mit der Systemgröße zu untersuchen, wurden CC2-Rechnungen an den neutralen *all-trans*-Glyzin-Ketten mit den Basissätzen DZ und ATZ durchgeführt. Dabei wurden die $1s^2$-Elektronen für Atome der zweiten Periode eingefroren.

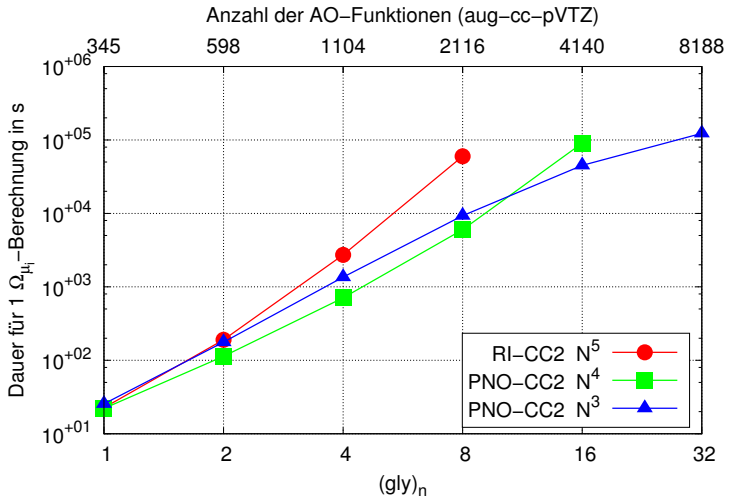
In Abb. 4.1a ist zu erkennen, dass im Basissatz DZ bereits für $(\mathrm{gly})_4$ die Berechnung von Ω_{μ_i} mit beiden PNO-Implementierungen schneller ist als die mit der konventionellen RI-CC2-Implementierung. Ein deutlicher Gewinn an Rechenzeit ist mit der $\mathcal{N}^3$-skalierenden gegenüber der $\mathcal{N}^4$-skalierenden PNO-Implementierung erst für $(\mathrm{gly})_{16}$ zu erkennen. Der Grund dafür ist, dass die Anzahl der lokalen Auxiliarfunktionen erst für Ketten größer als $(\mathrm{gly})_8$ deutlich abnimmt, was in Tab. 3.2 in Abs. 3.8.2 bereits gezeigt wurde. Für die längeren Ketten, d. h. ab $(\mathrm{gly})_{16}$, ist der Effizienzgewinn der $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-Implementierung jedoch deutlich sichtbar. So wurde nach etwa einem Tag (86 400 s) eine CC2-Vektorfunktion für $(\mathrm{gly})_{16}$ mit der $\mathcal{N}^5$-skalierenden RI-CC2-Implementierung, für $(\mathrm{gly})_{32}$ mit der $\mathcal{N}^4$-skalierenden PNO-CC2-Implementierung und für $(\mathrm{gly})_{64}$ mit der $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-CC2-Implementierung berechnet.
Für den Basissatz ATZ, der etwa drei bis vier mal so viele AO-Basisfunktionen enthält wie der Basissatz DZ, ist die Berechnung von Ω_{μ_i} mit den PNO-Implementierungen bereits bei $(\mathrm{gly})_2$ schneller als mit dem RI-CC2-Programm. Ein deutlicher Gewinn an Rechenzeit durch die $\mathcal{N}^3$-skalierende PNO-Implementierung gegenüber der $\mathcal{N}^4$-skalierenden ist jedoch erst bei $(\mathrm{gly})_{16}$ zu erkennen. Grund hierfür ist erneut die relative Größe der lokalen RI-Basis, die durch die vielen difusen Auxiliarfunktionen nur langsam mit der Systemgröße $\mathcal{N}$ abnimmt. Die Verwendung der $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-Implementierung lohnt sich hinsichtlich der Berechnung der Vektorfunktion für den Basissatz ATZ erst ab 3 000 Basisfunktionen. Hingegen spart man für den Basissatz DZ bereits ab 700 Basisfunktionen an Rechenzeit ein. Es sei an dieser Stelle jedoch gesagt, dass im Hinblick auf den methodischen CC2-Fehler für diese Rechnungen ein eher konservativer PNO-Schwellenwert von $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$ verwendet wurde. Mit einem größeren Schwellenwert könnte man ein Effizienzgewinn gegenüber der RI-CC2-Implementierung bei noch kleineren Molekülen beobachtet. Umgekehrt wird man bei Systemen, die in alle drei Raumrichtungen vergrößert werden, einen Effizienzgewinn erst bei größeren Molekülen beobachten können.
Der Beitrag der einzelnen Zwischenschritte zur Gesamtrechenzeit von Ω_{μ_i} ist in Abb. 4.2 für die vier längsten Glyzin-Ketten aus Abb. 4.1a gezeigt. Es ist zu erkennen, dass drei der neun Routinen aus Tab. 4.3 kaum zur Gesamtrechenzeit beitragen. Dabei handelt es sich um die Berechnung des I-Terms Ω^I_{ai} (R1), der Transformationsmatrizen von der AO- in die OSV-Basis $\Lambda^p_{\mu\tilde{a}_i}$ (R7) und des E-Terms $\Omega^E_{\bar{a}i\bar{b}j}$ (R9). Außerdem ist in Abb. 4.2 zu erkennen, dass die $\mathcal{N}^3$-skalierenden Rechenschritte, d. h. R3, R5 und R7, einen deutlich geringeren Anteil (ca. 20 - 30 %) zur Gesamtrechenzeit haben, als die $\mathcal{N}^2$-skalierenden Schritte. Für $(\mathrm{gly})_8$ ist mit ca. 40 % der Gesamtrechenzeit der F-Term (R8) der zeitbestimmende Rechenschritt, wobei das Lösen des Gleichungssystems

$$V_{P_{ij}Q_{ij}}\,\hat{C}^{Q_{ij}}_{\bar{a}_{ij}i} = \hat{I}^{P_{ij}}_{\bar{a}_{ij}i} \tag{4.2}$$

in R8 der rechenintensivste Schritt ist, da dieser quadratisch von der Größe der lokalen RI-Basis für ein Paar abhängt. Mit zunehmender Molekülgröße sinkt jedoch die relative Größe der lokalen RI-Basis im Vergleich zur vollen RI-Basis, sodass für die längste Kette,



(a)



(b)

Abbildung 4.1 Zeit für eine CC2-Vektorfunktion-Berechnung Ω_{μ_i} im Basissatz DZ (a) und ATZ (b) auf einer Intel Xeon E5345 2,33 GHz CPU unter Verwendung der RI- ($\mathcal{N}^5$) und PNO-Näherung ($\mathcal{N}^4$ und $\mathcal{N}^3$, $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$). Als Beispiel dienen die neutralen *all-trans*-Glyzin-Ketten $(\mathrm{gly})_\mathrm{n}$.

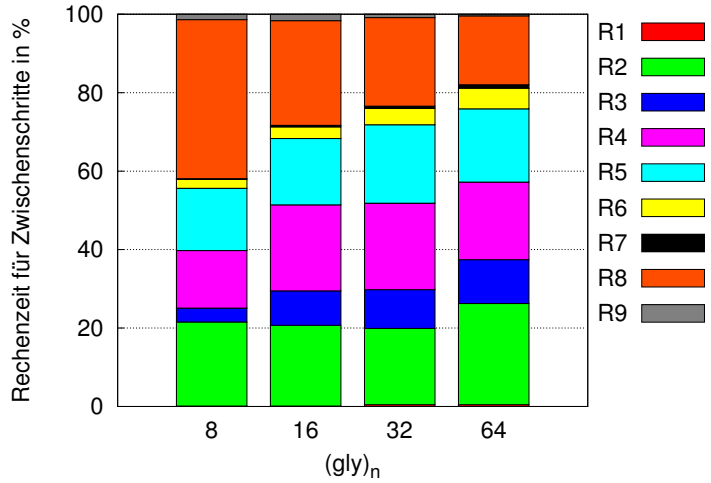


Abbildung 4.2 Der prozentuale Anteil der zeitbestimmenden Schritte zur Rechenzeit einer CC2-Vektorfunktion-Berechnung im Basissatz DZ auf einer Intel Xeon E5345 2,33 GHz CPU mit der $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-Implementierung ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$) am Beispiel der neutralen *all-trans*-Glyzin-Ketten $(\mathrm{gly})_{\mathrm{n}}$ mit $\mathrm{n} = 2^{3,\ldots,6}$.

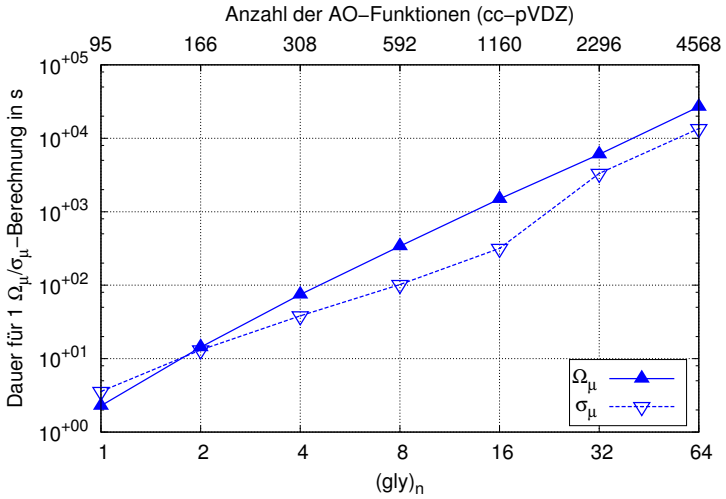


Abbildung 4.3 Dauer einer Berechnung der CC2-Vektorfunktion Ω_{μ_i} und CC2-Jacobi-Matrix-Transformation von rechts σ_{μ_i} gerechnet im Basissatz DZ mit einer $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-CC2-Implementierung ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$). Als Beispiel dienen die neutralen *all-trans*-Glyzin-Ketten $(\mathrm{gly})_{\mathrm{n}}$.

d. h. $(gly)_{64}$, die Berechnung des F-Terms weniger als 20 % der Gesamtrechenzeit ausmacht. Für $(gly)_{64}$ ist die Berechnung der Γ-Intermediate (R2) der zeitbestimmende Schritt, wobei die Transformation des Γ-Intermediats von der PNO- in die AO-Basis und das anschließende Schreiben von $\Gamma_{\mu i}^{Q_i}$ auf die Festplatte die Rechenkosten dominieren.
Bisher wurden lediglich die Rechenkosten für die Vektorfunktion Ω_{μ_i} diskutiert, jedoch nicht die der Transformation der Jacobi-Matrix mit einem Versuchsvektor von rechts zu σ_{μ_i}. In Abb. 4.3 sind daher die Zeiten für die Berechnung von Ω_{μ_i} und σ_{μ_i} (erster angeregter Zustand) für die Glyzin-Ketten im Basissatz DZ mit der $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-CC2-Implementierung gegenüber gestellt. In der Regel sind die Rechenkosten von σ_{μ_i} geringer als die von Ω_{μ_i}, was sich aber durch einen Vergleich der Rechenschritte in den einzelnen Routinen aus Tab. 4.3 nicht pauschalisieren lässt. Der wesentliche Unterschied in den Rechenkosten von Ω_{μ_i} und σ_{μ_i} ist der Größe der PNO-Basis des angeregten Zustands geschuldet, die im Fall der Glyzin-Ketten in der Regel eine Größenordnung kleiner ist als die PNO-Basis des Grundzustands. Die Größe der lokalen RI-Basis ist jedoch für Grund- und angeregten Zustand ähnlich groß (vgl. Tab. 3.2). Dieses erklärt auch, warum in Abb. 4.3 ein ungewöhnlich hoher Anstieg der Rechenzeit für σ_{μ_i} zwischen $(gly)_{16}$ und $(gly)_{32}$ zu beobachten ist. Für $(gly)_{16}$ ist die PNO-Basis des angeregten Zustands noch einen Faktor 14 kleiner als die des Grundzustands. Bei $(gly)_{32}$ hingegen unterschieden sich die beiden PNO-Basen nur noch um einen Faktor 8. Die geringeren Rechenkosten von σ_{μ_i} gegenüber Ω_{μ_i} sollten daher nicht überbewertet werden, da die Anzahl der PNOs des angeregten Zustands, wie bereits Abs. 3.6 gezeigt hat, stark abhängig ist vom Verhältnis der Chromophor- zur Molekülgröße und von der Art der elektronischen Anregung.

4.2 Implementierung von PNO-ADC(2)-x

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, führen PNOs bereits für Methoden zweiter Ordnung zu einer Herabsetzung der Skalierung von $\mathcal{N}^5$ auf $\mathcal{N}^3$ und damit zu einer erheblichen Einsparung an Rechenzeit. Konventionelle Implementierungen von Methoden höherer Ordnung haben mindestens eine $\mathcal{N}^6$-Skalierung. Für solche Methoden kann daher durch die PNO-Näherung sehr viel mehr an Effizienz gewonnen werden als für Methoden zweiter Ordnung, was z. B. beim Vergleich der Rechenzeiten von MP2 und MP3 mit der entsprechenden PNO-Implementierung in Ref. 69 zu sehen ist. Zur Behandlung angeregter Zustände im Formalismus der Antwort-Theorie ist ADC(2)-x unter den Methoden höherer Ordnung konzeptionell die einfachste und daher ein erster Schritt zu einer PNO-Implementierung von CCSD-Anregungsenergien.

4.2.1 Berechnung der transformierten Versuchsvektoren

Aufgrund der nahen Verwandtschaft zum CC2 (siehe Abs. 2.4) ergeben sich für eine PNO-Implementierung des ADC(2)-s nur wenige Änderungen. Der Grundzustand wird für ADC(2) durch die MP1-Amplituden beschrieben. Die Berechnung der MP2-Energie und der MP1-Amplituden in der PNO-Basis des Grundzustands wurde bereits im Abs. 3.2 behandelt. Die Singles-Amplituden t_{ai} sind Null und die Transformationsmatrizen $\Lambda^p_{\mu p}$ und $\Lambda^h_{\mu p}$ gleich den MO-Koeffizienten $C_{\mu p}$ in der AO-Basis. Die Symmetrisierung der Jacobi-Matrix[I] beeinflusst nur den Beitrag $\langle\mu_1|[[H,T_2],\tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle$ im Singles-Singles-Block, sodass sich über das bereits Gesagte hinaus nur Änderungen bei der Berechnung von σ^I_{ai} und σ^0_{ai} ergeben. Die Berechnung von σ^0_{ai} erfolgt analog zum CC2. Nur die E-Intermediate enthalten keine ähnlichkeitstransformierten Integrale und können daher durch Symmetrisierung der E-Intermediate ${}^{(D)}E_{ji}$ und ${}^{(D)}E_{ab}$ der (D)-Korrektur zum CIS aus Tab. 3.1 berechnet werden. Der σ^I_{ai}-Beitrag zum transformierten Versuchsvektor enthält neben dem ω_{gs}-Beitrag aus der (D)-Korrektur, bei dem die Singles-Versuchsvektoren b_{ai} erst mit den Zwei-Elektronen-Integralen $L^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ und dann mit den Amplituden $\tilde{t}^{ij}_{\bar{a}\bar{b}}$ kontrahiert werden, einen weiteren Beitrag, wo die Reihenfolge der Kontraktion vertauscht wird. Die Skalierung der Berechnung des σ^0_{ai}- und σ^I_{ai}-Beitrags wurde bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert und bleibt von den Modifikationen für ADC(2) weitest gehend unverändert.
Im Unterschied zum strikten ADC(2)-s wird für ADC(2)-x der Fock-Operator F durch den Hamilton-Operator $H = F + \Phi$ im Doubles-Doubles-Block der Jacobi-Matrix ersetzt. Die Matrixelemente $\langle\mu_2|[\Phi,\tau_{\nu_2}]|\mathrm{HF}\rangle$ des Fluktuationspotenzials Φ im Doubles-Doubles-Block ergeben zusätzliche Beiträge zum Doubles-Teil der transformierten Versuchsvektoren σ_{μ_2}, die für eine PNO-Implementierung in Tab. 4.5 dargestellt sind. Diese Terme sind völlig analog zu den Intermediaten im PNO-MP3[64,69] mit dem Unterschied, dass statt der MP1-Amplituden $t^{(1)}_{\mu_2}$ die Doubles-Versuchsvektoren b_{μ_2} mit den Zwei-Elektronen-Integralen kontrahiert werden. Ferner wird für die Berechnung von σ_{μ_2} die PNO-Basis des angeregten Zustands verwendet. Die Implementierung des PNO-ADC(2)-x wurde bereits in Ref. 78 vorgestellt.
Bei der Berechnung des A-Terms werden die Doubles-Versuchsvektoren $b^{kl}_{\bar{c}\bar{d}}$ mithilfe des PNO-Überlapps $S^{ij,kl}_{\bar{a}\bar{b}}$ in die PNO-Basis des Paares ij transformiert und mit dem Zwei-Elektronen-Integral $(ki|lj)$ mit vier besetzten Indices multipliziert. Da im asymptotischen Grenzfall die Anzahl der Paare kl, die mit einem Paar ij überlappen, konstant werden, skaliert die Berechnung des A-Terms linear mit der Systemgröße. Die Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale der A- bis D-Terme sind in Tab. 4.6 zusammengestellt. Die Berechnung der Integrale mit vier besetzten Indices $(ki|lj)$ erfolgt wie im Abs. 3.7 beschrieben aus den Drei-Index-Intermediaten B^Q_{ij} durch Verwendung der RI-Näherung. Die Intermediate B^Q_{ij} werden dabei in einem $\mathcal{N}^4$-Schritt berechnet. Anschließend erhält man die Zwei-Elektronen-Integrale unter Ausnutzung des Schwarz-Screenings in einem $\mathcal{N}^3$-Schritt.

[I] Wie im Abs. 2.4 erwähnt, werden die Anregungsenergien durch Diagonalisierung der Säkular-Matrix bestimmt. Der Einfachheit halber wird nicht weiter zwischen Jacobi- und Säkular-Matrix unterschieden.

Tabelle 4.5 Im Vergleich zum CC2 modifizierte und zusätzliche Intermediate für die Rechtstransformation der Versuchsvektoren b_{μ_i} mit der Jacobi-Matrix von ADC(2)-s und ADC(2)-x zu σ_{μ_i}. Eine Tilde oberhalb der Doubles-Amplituden X_{ab}^{ij} bedeutet $\tilde{X}_{ab}^{ij} = 2\,X_{ab}^{ij} - X_{ba}^{ij}$. Der Operator P_{ab} vertauscht die Indexpaare (ab).

ADC(2)-s

$$\bar{C}_{ia} = d_{a\bar{a}}^{ij}\,\tilde{t}_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}\,d_{b\bar{b}}^{ij}\,b_{bj}$$

$$\sigma_{ai}^{I} = \tfrac{1}{2}(d_{a\bar{a}}^{ik}\,\tilde{t}_{\bar{a}\bar{c}}^{ik}\,d_{c\bar{c}}^{ik}\,\bar{F}_{kc} + d_{a\bar{a}}^{ik}\,L_{\bar{a}\bar{c}}^{ik}\,d_{c\bar{c}}^{ik}\,\bar{C}_{kc}) \qquad \bar{F}_{kc} = d_{c\bar{c}}^{kj}\,L_{\bar{c}\bar{b}}^{kj}\,d_{b\bar{b}}^{kj}\,b_{bj},\; L_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} = 2\,K_{\bar{a}\bar{b}}^{ij} - K_{\bar{b}\bar{a}}^{ij}$$

$$E_{ji} = \tfrac{1}{2}({}^{(D)}E_{ji} + {}^{(D)}E_{ij})$$

$$E_{ab} = \tfrac{1}{2}({}^{(D)}E_{ab} + {}^{(D)}E_{ba})$$

ADC(2)-x

$$\sigma_{\bar{a}i\bar{b}j}^{\mathrm{A}} = S_{\bar{a}\bar{c}}^{ij,kl}\,b_{\bar{c}\bar{d}}^{kl}\,S_{\bar{b}\bar{d}}^{ij,kl}(ki|lj)$$

$$\sigma_{\bar{a}i\bar{b}j}^{\mathrm{B}} = b_{\bar{c}\bar{d}}^{ij}\,(\bar{a}\bar{c}|\bar{b}\bar{d})$$

$$\sigma_{\bar{a}i\bar{b}j}^{\mathrm{C}} = -(\tfrac{1}{2} + P_{\bar{a}\bar{b}})\,J_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{kj}}^{ik}\,b_{\bar{b}\bar{c}}^{kj}\,S_{\bar{b}_{kj}\bar{b}_{ij}}^{kj,ij}$$

$$\sigma_{\bar{a}i\bar{b}j}^{\mathrm{D}} = \tfrac{1}{2}(2\,K_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{kj}}^{ik} - J_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{kj}}^{ik})\,\tilde{b}_{\bar{c}\bar{b}}^{kj}\,S_{\bar{b}_{kj}\bar{b}_{ij}}^{kj,ij}$$

Der B-Term Beitrag zu σ_{μ_2} ergibt sich durch die Kontraktion der Doubles-Versuchsvektoren mit den Zwei-Elektronen-Integralen mit vier virtuellen Indices $(\bar{a}\bar{b}|\bar{c}\bar{d})$ für jedes Paar ij. Da die Anzahl der PNOs für ein Paar bei der Vergrößerung des Systems im asymptotischen Grenzfall konstant wird, skaliert auch die Berechnung des B-Terms linear. Jedoch müssen nach der PNO-Erzeugung zunächst die Integrale $(\bar{a}\bar{b}|\bar{c}\bar{d})$ aus den Drei-Index-Integralen $(Q_{ij}|\bar{a}\bar{b})$ in einem $\mathcal{N}^1$-Schritt berechnet werden, wie es in Tab. 4.6 dargestellt ist. Die Berechnung von $(Q_{ij}|\bar{a}\bar{b})$ ist zwar ein $\mathcal{N}^2$-Schritt, hat aber durch die PNO-Basis und die volle AO- bzw. lokale RI-Basis einen hohen Vorfaktor. Daher ist die Berechnung von $(Q_{ij}|\bar{a}\bar{b})$ der zeitbestimmende Schritt in der jetzigen PNO-Implementierung von ADC(2)-x.

Die Berechnung des C- und D-Terms erfolgt gemeinsam durch Kontraktion der Zwei-Elektronen-Integrale mit zwei besetzten und zwei virtuellen Indices, d. h. $K_{ab}^{ij} = (ia|jb)$ und $J_{ab}^{ij} = (ij|ab)$, mit den Doubles-Versuchsvektoren. Dazu werden die Coulomb- $J_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{kj}}^{ik}$ und Austausch-Integrale $K_{\bar{a}_{ij}\bar{c}_{kj}}^{ik}$ vor der iterativen Bestimmung der Anregungsenergien berechnet und abgespeichert. Wie in Tab. 4.6 gezeigt ist, können die Coulomb-Integrale mit $\mathcal{N}^3$- und die Austauschintegrale mit $\mathcal{N}^4$-Kosten berechnet werden. Bei der Berechnung des C- und D-Terms sowie der benötigten Coulomb- und Austausch-Integrale erfolgt für jedes Paar eine Summation über die LMOs k, die mit i und j ein Paar bilden. Die Doubles-Versuchsvektoren für das Paar kj werden daher zum einen mit den PNO-Überlapp für die Paare ij und kj

und zum anderen mit den Integralen des Paares ik kontrahiert. Da die Anzahl der für das Paar ij relevanten LMOs k, d. h. O^{ij}, mit Anwachsen der Systemgröße konstant wird, ist die Berechnung des C- und D-Terms ein linear skalierender Schritt.
Damit sind, sobald die Zwei-Elektronen-Integrale aus Tab. 4.6 erst einmal berechnet worden sind, alle zusätzlichen Beiträge im ADC(2)-x zu den transformierten Versuchsvektoren σ_{μ_2} (A- bis D-Term) auch linear skalierend. Die Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale in Tab. 4.6 haben zum Teil noch eine $\mathcal{N}^4$- bzw. $\mathcal{N}^3$-Skalierung. Die Einführung einer lokalen RI-Basis bei der Berechnung aller Integrale, d. h. auch für die Integrale des A-Terms bzw. C- und D-Terms, würde hier zu einer Verringerung der Skalierung führen, wurde allerdings technisch noch nicht umgesetzt.

4.2.2 Effizienz der Implementierung

Die Effizienz der PNO-Implementierung des ADC(2)-x gegenüber einer konventionellen Implementierung soll am Beispiel der konjugierten *all-trans*-Polyene C_nH_{n+2} untersucht werden. Diese besitzen ein Chromophor, das sich fast über das gesamte Molekül erstreckt, und somit für eine Untersuchung der Skalierung einer Implementierung von PNO-ADC(2)-x für Anregungsenergien mit der Systemgröße $\mathcal{N}$ geeignet sind (siehe Abs. 3.6). Wie man in Abb. 4.4 erkennen kann, ist die Berechnung der transformierten Versuchsvektoren σ_{μ_i} mit der PNO-Implementierung für jedes Alken, selbst für C_2H_4, schneller als die konventionelle Implementierung. Bei der Betrachtung der Rechenzeit von σ_{μ_i} fällt auf, dass bis C_8H_{10} die konventionelle und die PNO-Implementierung eine ähnliche Skalierung mit der Molekülgröße haben. Im Fall der PNO-Implementierung fällt diese jedoch für größere Polyene stark ab. Grund hierfür ist der hohe Vorfaktor der linear skalierenden A- bis D-Terme, die durch den Beitrag von $\langle\mu_2|[\Phi, b_{\mu_2}]|\mathrm{HF}\rangle$ in ADC(2)-x hinzukommen. Für C_8H_{10} machen diese Terme noch 90 % der Rechenzeit von σ_{μ_i} aus, für die längste Polyen-Kette ($C_{64}H_{66}$) nur noch 27 %. Das bedeutet, dass für Moleküle der Größe von $C_{64}H_{66}$ die Berechnung von σ_{μ_i} mit ADC(2)-x fast genau so schnell ist wie mit ADC(2)-s. Die Rechenzeit von σ_{μ_i} ist mit dem Modell ADC(2)-s vergleichbar zu der von CC2 und kann aus den Ergebnissen aus Abb. 4.1 in Abs. 4.1 abgeschätzt werden. Die Kosten der Berechnung von σ_{μ_i} in der kanonischen Implementierung werden für Alkene mit weniger als 600 AOs vom B-Term bestimmt. Dieser wird für gewöhnlich als integraldirekter $\mathcal{N}^4$-Schritt, d. h. $b^{ij}_{\mu\kappa}(\mu\nu|\kappa\lambda)$, unter Verwendung des Schwarz-Screenings[13] implementiert, hat jedoch durch die Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale in der AO-Basis einen hohen Vorfaktor. Für Systeme mit mehr als 600 AOs wird die Berechnung des C- und D-Terms der zeitbestimmende Schritt, der in der kanonischen Implementierung mit O^3V^3 skaliert. Daher werden Rechnungen mit einer kanonischen Implementierung von ADC(2)-x an Molekülen mit über 20 Atomen nicht mehr durchführbar, sofern keine Punktgruppen-Symmetrie oder auch Parallelisierung des Programms vorhanden ist. Diese Einschränkung gilt jedoch nicht für die PNO-Implementierung. Vergleicht man die Rechenzeiten von σ_{μ_i}, können in der gleichen Zeit mit

Tabelle 4.6 Berechnung der zusätzlichen Zwei-Elektronen-Integrale für eine PNO-Implementierung von ADC(2)-x. Bei der Berechnung des C- und D-Terms bezeichnet X entweder das Coulomb- (J) oder Austausch-Integral (K).

Intermediat	Skalierung
A-Term	
$(ik\|jl) = B^Q_{ik}\, B^Q_{jl}$	$O^2\, X$
$B^Q_{ik} = [\mathbf{V}]^{-1/2}_{PQ}\, (P\|ik)$	$O^2\, X^2$
$(P\|ik) = (P\|\mu k)\, C_{\mu i}$	$O^2\, N\, X$
$(P\|\mu k) = (P\|\mu\nu)\, C_{\nu k}$	$O\, N_P\, X$
B-Term	
$(\bar{a}\bar{c}\|\bar{b}\bar{d}) = B^{Q_{ij}}_{\bar{a}\bar{c}}\, B^{Q_{ij}}_{\bar{b}\bar{d}}$	$P\, (V^{ij})^4\, X_{ij}$
$B^{Q_{ij}}_{\bar{a}\bar{c}} = [\mathbf{V}]^{-1/2}_{P_{ij}Q_{ij}}\, (P_{ij}\|\bar{a}\bar{c})$	$P_{ij}\, (V^{ij})^2\, X^2_{ij}$
$(P_{ij}\|\bar{a}\bar{c}) = (P_{ij}\|\mu\bar{c})\, d^{ij}_{\mu\bar{a}}$	$P\, (V^{ij})^2\, N\, X_{ij}$
$(P_{ij}\|\mu\bar{c}) = (P_{ij}\|\mu\nu)\, d^{ij}_{\nu\bar{c}}$	$P\, (V^{ij})\, N_P\, X_{ij}$
C- und D-Term	
$X^{ik}_{\bar{a}_{ij}\bar{b}_{kj}} = X^{ik}_{\bar{a}_{ij}\nu}\, d^{kj}_{\nu\bar{b}}$	$P\, O^{ij}\, N\, (V^{ij})^2$
$X^{ik}_{\bar{a}_{ij}\nu} = X^{ik}_{\mu\nu}\, d^{ij}_{\mu\bar{a}}$	$P\, O^{ij}\, N_P\, V^{ij}$
$J^{ij}_{\mu\nu} = (\mu\nu\|Q)\, C^Q_{ij}$	$N_P\, X\, P\, O^{ij}$
$C^Q_{ij} = [\mathbf{V}]^{-1}_{PQ}\, (P\|ij)$	$X^2\, P\, O^{ij}$
$K^{ij}_{\mu\nu} = (\mu i\|Q)\, C^Q_{\nu j}$	$N^2\, X\, P\, O^{ij}$
$C^Q_{\nu j} = [\mathbf{V}]^{-1}_{PQ}\, (P\|\nu j)$	$X^2\, N\, O$

der jetzigen PNO-Implementierung bereits Moleküle berechnet werden, die vier mal so groß sind wie mit der kanonischen Implementierung.

Trotz der linearen Skalierung der A- bis D-Terme dominiert die Berechnung der für diese Terme benötigten Integrale die Gesamtrechenzeit. Vor allem die Integrale mit zwei $(Q_{ij}|\bar{a}\bar{b})$ bzw. vier PNO-Indices $(\bar{a}\bar{b}|\bar{c}\bar{d})$ bestimmt die Gesamtrechenzeit der aktuellen PNO-Implementierung vom ADC(2)-x. Diese müssen zwar nach der PNO-Erzeugung nur einmal berechnet werden, allerdings sind deren Kosten deutlich höher als die von σ_{μ_i}. Da es sich hinsichtlich der Integral-Transformation nur um eine vorläufige Implementierung handelt,

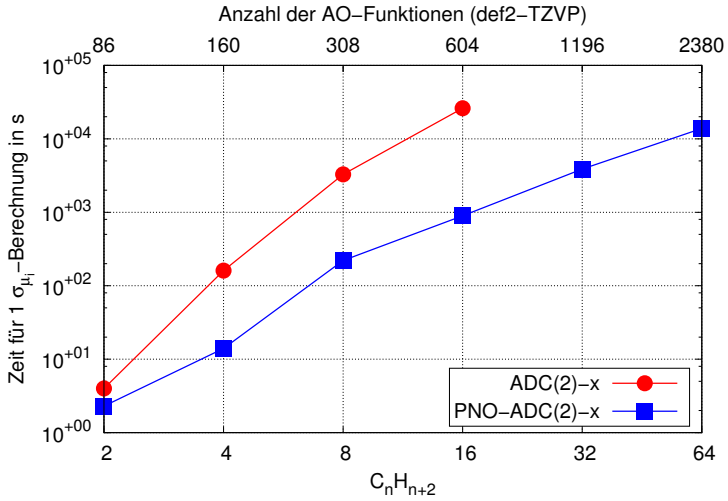


Abbildung 4.4 Dauer einer Versuchsvektor-Transformation σ_{μ_i} für ADC(2)-x mit und ohne PNO-Näherung ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$) auf einer Intel Xeon E5345 2,33 GHz CPU mit dem Basissatz def2-TZVP. Als Beispiel dienen die konjugierten *all-trans*-Polyene $\mathrm{C_nH_{n+2}}$, bei denen die $1s^2$-Elektronen eingefroren wurden.

werden hier für die Alkene keine Rechenzeiten präsentiert. Daher sollte der Schwerpunkt weiterer Arbeiten sein, die Skalierung und den hohen Vorfaktor der Schritte für die Berechnung der Integrale aus Tab. 4.6 zu reduzieren. Die Transformation in die OSV-Basis als Zwischenschritt könnte hier evtl. den Vorfaktor reduzieren.

4.3 Eigenwerte der Jacobi-Matrix in einer PNO-Implementierung

Die Verwendung von PNOs und auch anderer lokaler Methoden [36–39] zur Beschreibung von angeregten Zuständen im Formalismus der Antwort-Theorie führt zu zwei fundamentalen Problemen, die in diesem Abschnitt diskutiert werden sollen. Zum einen müssen die PNOs der angeregten Zustände mit den aktuellen Eigenvektoren $\mathbf{R}$ konsistent gehalten werden. Zum anderen ist eine simultane und gleichzeitig effiziente Bestimmung der Zustände mit zustandsspezifischen PNOs und Standard-Verfahren zur Lösung des Eigenwertproblems nicht ohne Weiteres möglich. Nachdem gängige Methoden zur iterativen Diagonalisierung der Jacobi-Matrix vorgestellt wurden, wird die Problematik der fehlenden Selbstkonsistenz und Eigenwertbestimmung in einer zustandsspezifischen PNO-Implementierung erörtert und verschiedene Lösungsstrategien diskutiert. Am Ende dieses Abschnitts wird die Genauigkeit und Effizienz des gewählten Ansatzes untersucht.

4.3.1 Methoden zur Lösung des Eigenwertproblems

Die tiefsten Eigenwerte der Jacobi-Matrix können simultan mit dem iterativen Davidson-Algorithmus[133] (DA) bestimmt werden, der robust ist und für diagonaldominante Matrizen schnell konvergiert. Die wichtigsten Schritte im DA sind in Abb. 4.5 zur Bestimmung eines einzelnen Eigenpaars gezeigt und werden ggf. im Folgenden noch diskutiert.[II] Unabhängig davon, wie nahe die Startvektoren an den Lösungen der Eigenwertgleichung liegen, konvergiert der DA zu den tiefsten Eigenwerten und deren Eigenvektoren, die durch einen Unterraum (auch reduzierter Raum) von Versuchsvektoren $\mathbf{b}$ aufgespannt werden.[III]

* bestimme Startvektor $\mathbf{b}^1$
loop k
  * $\boldsymbol{\sigma}^k = \mathbf{A}\,\mathbf{b}^k$
  * $A^{\mathrm{red}}_{ik} = (\mathbf{b}^i)^T\,\boldsymbol{\sigma}^k$ und $A^{\mathrm{red}}_{ki} = (\mathbf{b}^k)^T\,\boldsymbol{\sigma}^i$ mit $i = 1, \ldots, k$
  * $S^{\mathrm{red}}_{ik} = (\mathbf{b}^i)^T\,\mathbf{b}^k$ und $S^{\mathrm{red}}_{ki} = (\mathbf{b}^k)^T\,\mathbf{b}^i$ mit $i = 1, \ldots, k$
  * $\mathbf{A}^{\mathrm{red}}\,\mathbf{u}^f = \mathbf{S}^{\mathrm{red}}\,\mathbf{u}^f\,\omega^f$
  * $\mathbf{R}^f = \mathbf{b}^i\,u^f_i$
  * $\boldsymbol{\rho}^f = \boldsymbol{\sigma}^i\,u^f_i - \omega^f\,\mathbf{R}^f$
  if $||\boldsymbol{\rho}^f|| < \varepsilon$ **break**
  * $\mathbf{b}^{k+1} = -(\mathbf{F} - \omega^f)^{-1}\,\boldsymbol{\rho}^f$
end loop

Abbildung 4.5 Schritte bei der Bestimmung ausgewählter Eigenwerte ω^f und rechter Eigenvektoren $\mathbf{R}^f$ der Jacobi-Matrix $\mathbf{A}$ mit dem Davidson-Algorithmus. Bei $\mathbf{A}^{\mathrm{red}}$ und $\mathbf{S}^{\mathrm{red}}$ handelt es sich um die Jacobi- und Metrik-Matrix im reduzierten Raum der Versuchsvektoren $\mathbf{b}^i$ mit $i = 1, \ldots, k$. Die Versuchsvektoren der nächsten Iteration $k + 1$ werden durch Vorkonditionierung der Residuumsvektoren $\boldsymbol{\rho}^f$ mit den Elementen einer Diagonal-Matrix $\mathbf{F}$ erzeugt, die Elemente der Fock-Matrix enthält und eine Näherung an $\mathbf{A}$ darstellt.

Sobald sich die Eigenpaare der aktuellen Iteration in der Nähe des konvergierten Ergebnisses befinden, besteht die Möglichkeit, von einen Algorithmus, der mehrere Eigenpaare simultan bestimmt (Multi-State-Ansatz), zu einem, der einzelne Eigenpaare unabhängig voneinander bestimmt (Single-State-Ansatz), zu wechseln. Eine Möglichkeit ist, die Eigenpaare ähnlich zu den nicht linearen CC-Gleichung des Grundzustands zu bestimmen.[39] Dabei erhält man nach der Berechnung der Rechtstransformation der Jacobi-Matrix mit dem aktuellen rechten Eigenvektor $\mathbf{R}$ zu $\boldsymbol{\sigma}$ die neue Anregungsenergie für den Zustand f durch $\omega = \mathbf{R}^T\,\boldsymbol{\sigma}/(\mathbf{R}^T\,\mathbf{R})$.

[II] Eine Erweiterung für eine gleichzeitige Bestimmung mehrerer Eigenwerte ist zwar trivial, wird aber aufgrund der zu komplizierten Darstellung hier unterlassen.

[III] Dieser Unterraum kann z. B. definiert sein durch die Punktgruppensymmetrie des Moleküls.

Im Anschluss kann der Residuumsvektor $\boldsymbol{\rho} = (\boldsymbol{\sigma} - \omega\mathbf{R})/(\mathbf{R}^T\,\mathbf{R})$ berechnet werden. Wie auch im DA wird der Single-State-Algorithmus beendet, wenn $||\boldsymbol{\rho}^f|| < \varepsilon$ ist. Sonst wird der Residuumsvektor wie in Abb. 4.5 vorkonditioniert und ein neuer rechter Eigenvektor mithilfe der Direct-Inversion-of-the-iterative-Subspace[141,142] (DIIS) erzeugt.
Die Verwendung eines DIIS-artigen Single-State-Algorithmus wurde bereits im Zusammenhang mit den domänenbasierten lokalen Methoden zur Bestimmung von Zuständen verwendet, die durch die Lösung eines partitionierten Eigenwert-Problems mit dem DA vorkonvergiert wurden.[39] Durch eine Partitionierung[126,143] in Gleichungen für die Singles und Doubles

$$A_{\mu_1\nu_1}\,R_{\nu_1} + A_{\mu_1\nu_2}\,R_{\nu_2} = \omega\,R_{\nu_1}, \tag{4.3}$$

$$(A_{\mu_2\nu_2} - \omega\,\delta_{\mu_2\nu_2})\,R_{\nu_2} = -A_{\mu_2\nu_1}\,R_{\nu_1} \tag{4.4}$$

kann das Eigenwertproblem auch getrennt gelöst werden. In diesem Fall müssen die Eigenwerte dann durch eine Diagonalisierung einer effektiven Jacobi-Matrix im Singles-Raum

$$A^{\text{eff}}_{\mu_1\nu_1}(\omega)\,R_{\nu_1} = \left(A_{\mu_1\nu_1} - A_{\mu_1\mu_2}\,(A_{\mu_2\nu_2} - \omega\,\delta_{\mu_2\nu_2})^{-1})\,A_{\nu_2\nu_1}\right)\,R_{\nu_1} = \omega\,R_{\mu_1} \tag{4.5}$$

bestimmt werden, die selbst von den Eigenwerten abhängig ist.[122]

4.3.2 Neubestimmung der PNOs für iterative Methoden

Die Verwendung von abgeschnittenen PNO-Entwicklungen für den Doubles-Teil der Versuchsvektoren b_{μ_2} verlangt eine Modifikation des DAs. Die PNOs der angeregten Zustände werden gebildet mit dem Doubles-Teil der rechten Eigenvektoren

$$R^{ij}_{ab} = -\frac{P_{ia,jb}\,(R_{ci}\,(ac|bj) - R_{ak}\,(ki|bj)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - F_{ii} - F_{jj} - \omega}, \tag{4.6}$$

wobei der virtuelle Orbitalraum durch CMOs oder eine abgeschnittene Pre-PNO-Basis dargestellt wird, siehe Kap. 3. Der Doubles-Teil der rechten Eigenvektoren R_{μ_2} hängt jedoch von den Eigenwerten ω und den Singles-Eigenvektoren R_{μ_1} ab, die erst noch mit dem DA bestimmt werden müssen und zum Zeitpunkt der PNO-Konstruktion für den angeregten Zustand nicht zur Verfügung stehen. Ein Ausweg aus diesem Dilemma ist, das Eigenwertproblem und die PNO-Erzeugung für den angeregten Zustand selbstkonsistent zu lösen. Dazu muss erst der DA an einem bestimmten Punkt abgebrochen und anschließend ein neuer Satz von PNOs mit dem aktuellen Eigenwert ω und dem Singles-Eigenvektor R_{μ_1} erzeugt werden. Bevor der DA jedoch nach der PNO-Erzeugung wieder gestartet werden kann, muss der Doubles-Teil des rechten Eigenvektors in der neuen PNO-Basis R_{μ_2} durch Lösen der linearen Gleichungen (4.4) aus dem partitionierten Eigenwertproblem berechnet werden. R_{μ_2} wird dann zusammen mit den Singles-Eigenvektoren R_{μ_1} als neuer Startvektor $\mathbf{b}^1$ verwendet. Der erste Satz von PNOs wird aus der CIS-Lösung, d. h. $\omega^{(0)}$ und $E^{(0)}_{\mu_1}$, gebildet.

Da PNOs des angeregten Zustands inkonsistent werden, sobald sich ω und R_{μ_1} im Verlauf des DAs ändern, sollte ein Kriterium zur Neuerzeugung der PNOs die Änderung dieser Größen mitberücksichtigen. Für die Anregungsenergien kann der Betrag der Differenz $|\omega - \omega'|$ zwischen aktueller ω und Start-Anregungsenergie ω' als erste Prüfgröße (C1)

$$\mathrm{C1} = |\omega - \omega'| \tag{4.7}$$

zur Neuerzeugung verwendet werden. Hingegen ist die Norm der Differenz

$$||\Delta\,\mathbf{R}|| = ||\mathbf{R}' - \mathbf{R}|| \tag{4.8}$$

aus dem aktuellen $\mathbf{R}$ und Start-Eigenvektor $\mathbf{R}'$ kein geeignetes Maß für die Änderung in den Eigenvektoren, da das Vorzeichen von $\mathbf{R}$ nicht definiert ist und sich im Verlauf des DAs beliebig ändern kann. Besser ist es, den Differenzvektor $\Delta\,\mathbf{R}$ der aktuellen Iteration auf den Start-Eigenvektor zu projizieren und den Betrag als zweite Prüfgröße (C2) zur Neuerzeugung der PNOs zu verwenden, d. h.

$$\mathrm{C2} = |(\mathbf{R}')^T \Delta\mathbf{R}| = 1 - |(\mathbf{R}')^T\,\mathbf{R}|. \tag{4.9}$$

Die Prüfgrößen C1 und C2 aus Gl. (4.7) und (4.9) sind zusammen mit der Differenz von aktueller und konvergierter Anregungsenergie $\Delta\omega$ und der Residuumsnorm $||\boldsymbol{\rho}||$ für die Bestimmung der tiefsten Angeregungsenergie von Pyridazin mit PNO-CC2/TZVP ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$) in Abb. 4.6 gezeigt. Die Start-PNOs wurden dabei entweder mit der CIS-Lösung von S_1 (Abb. 4.6a) oder mit der von S_5 (Abb. 4.6b) erzeugt und nach 20 Iterationen mit dem aktuellen Singles-Eigenvektor R_{μ_1} und der aktuellen Anregungsenergie ω neu berechnet. Startet man von der CIS-Lösung des S_1-Zustands, ändern sich sowohl die Anregungsenergien als auch die Prüfgrößen C1 und C2 nach etwa acht Iterationen kaum noch. Die Genauigkeit für die weiteren Iterationen wird limitiert durch die fehlende Selbstkonsistenz der PNOs und nicht etwa durch die fehlende Konvergenz des DAs, d. h. $||\boldsymbol{\rho}|| > \varepsilon$. Durch die erste Neuerzeugung der PNOs mit ω und R_{μ_1} aus Iteration 20 wird der Fehler in den Anregungsenergien $\Delta\omega$ von 280 $\mu\,\mathrm{E_H}$[IV] (7,6 meV) auf 25 $\mu\,\mathrm{E_H}$ (0,68 meV) um mehr als eine Größenordnung reduziert. Da sich die neue PNO-Basis von der alten unterschiedet, steigt $||\boldsymbol{\rho}||$ nach dem Neustart des DAs wieder an. Zwar wird der Selbstkonsistenz-Fehler durch eine PNO-Neuerzeugung reduziert, diese ist aber nur sinnvoll, solange $\Delta\omega$ oberhalb der Genauigkeit der PNO-Näherung liegt, die nach Abs. 3.4 mit $\sqrt{T_{\mathrm{PNO}}}$ abgeschätzt werden kann. Daher werden die PNOs nur neu erzeugt, wenn mindestens eine der beiden Prüfgrößen aus den Gln. (4.7) und (4.9) größer ist als $||\boldsymbol{\rho}||$ oder $\sqrt{T_{\mathrm{PNO}}}$, d. h.

$$\max(\mathrm{C1}, \mathrm{C2}) > \max(||\boldsymbol{\rho}^f||, \sqrt{T_{\mathrm{PNO}}}). \tag{4.10}$$

[IV] Für die Bestimmung eines Kriteriums für die PNO-Neuerzeugung ist ein Vergleich der Prüfgrößen, die auch Anregungsenergien enthalten, mit der Residuumsnorm erforderlich. Daher werden die Anregungsenergien und deren Unterschiede an dieser Stelle in Mikro-Hartree angegeben.

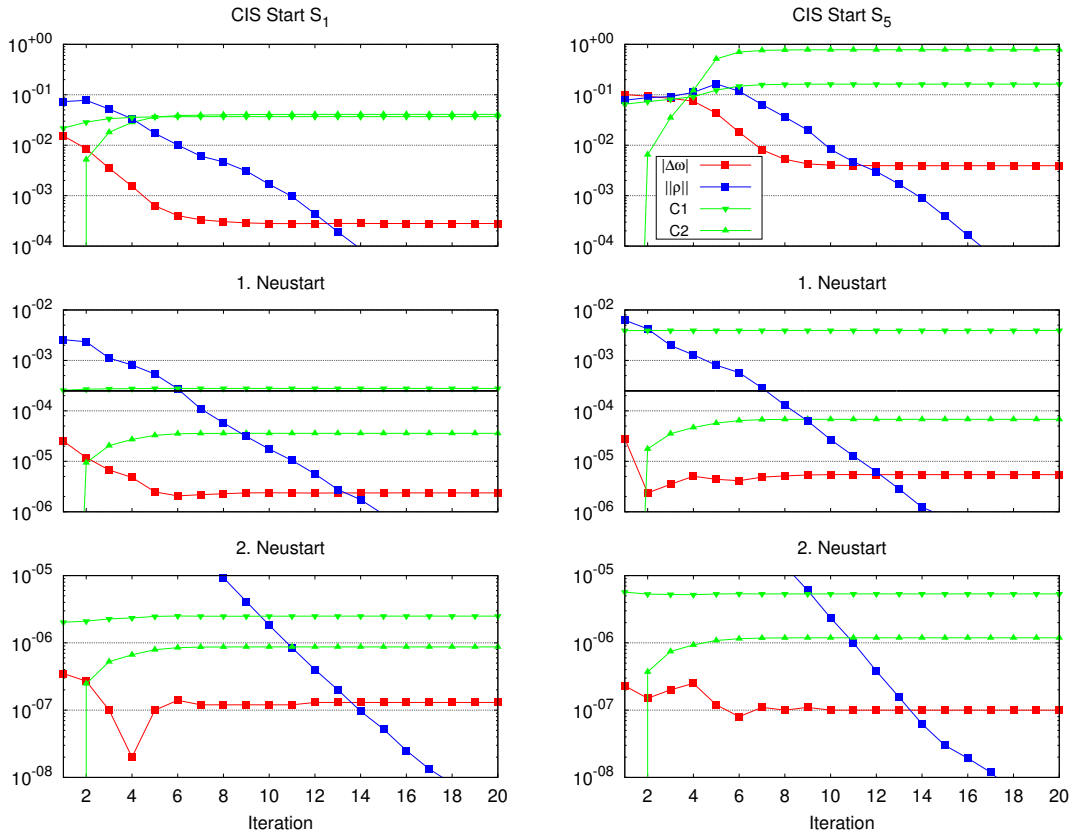


Abbildung 4.6 Konvergenz des absoluten Fehlers in der Anregungsenergie $\Delta\omega$, der Residuumsnorm $||\boldsymbol{\rho}||$ und der Prüfgrößen (C1 und C2) für die Neuerzeugung der PNOs bei der Bestimmung des S_1-Zustands in Pyridazin mit dem Davidson-Algorithmus und der PNO-CC2/TZVP-Methode ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-7}$). Die schwarze durchgezogene Linie gibt den PNO-Abschneidefehler an. Die Struktur ist Ref. 108 entnommen. Die $1s^2$-Elektronen der C- und N-Atome wurden eingefroren. Weitere Informationen findet man im Text.

Jedoch ist eine PNO-Neuerzeugung für diesen Zustand nicht zwingend erforderlich, da man mit den PNOs aus der CIS-Lösung bereits eine Genauigkeit von 280 $\mu\,\mathrm{E_H}$ (7,6 meV) erreicht, die in der gleichen Größenordnung liegt wie der PNO-Abschneidefehler mit 240 $\mu\,\mathrm{E_H}$ (6,5 meV). Erzeugt man jedoch die Start-PNOs aus der CIS-Lösung von S_5 (siehe Abb. 4.6b), ist der Selbstkonsistenzfehler nach 20 Iterationen mit 3 900 $\mu\,\mathrm{E_H}$ (106 meV) deutlich über dem PNO-Abschneidefehler der konvergierten PNO-CC2-Anregungsenergie, die selbstkonsistent bestimmt wurde (240 $\mu\,\mathrm{E_H}$ (6,5 meV)). Eine Neuerzeugung der PNOs ist hier erforderlich, da im Verlauf des DAs der aktuelle Eigenvektor und der Startvektor nahezu orthogonal zueinander sind (C2 ≈ 1). Bereits nach der ersten Neuerzeugung ist der Fehler $\Delta\omega$ von 3 900 $\mu\,\mathrm{E_H}$ (106 meV) auf 28 $\mu\,\mathrm{E_H}$ (0,76 meV) gesunken und ist damit vergleichbar zu $\Delta\omega$ in Abb. 4.6a. Da die Zustände während der Bestimmung der Eigenpaare mit dem DA häufig ihren Charakter und ihre Reihenfolge gegenüber der CIS-Lösung ändern, werden die PNOs nach dem Kriterium in Gl. (4.10) neuerzeugt, um die Selbstkonsistenz der PNOs mit den Eigenwerten ω und Singles-Eigenvektoren R_{μ_1} ausnahmslos zu gewährleisten.

4.3.3 Bestimmung mehrerer angeregter Zustände

Eine weitere Komplikation bei der Verwendung von zustandsspezifischen PNO-Basen, wie die aus Abs. 3.3, taucht bei der simultanen Bestimmung mehrerer angeregter Zustände mit dem DA auf. Die Berechnung einiger Außerdiagonalelemente der Jacobi-Matrix im reduzierten Raum $\mathbf{A}^{\mathrm{red}}$ erfordert es, dass der Doubles-Doubles-Block der Jacobi-Matrix $A_{\mu_2\nu_2}$ von links und von rechts auf unterschiedliche PNO-Räume projiziert wird. Zur Veranschaulichung wird ein Minimalbeispiel betrachtet, wo $\mathbf{A}^{\mathrm{red}}$ im reduzierten Raum von zwei Versuchsvektoren $\mathbf{b}^1$ und $\mathbf{b}^2$ mit zwei unterschiedlichen PNO-Basen berechnet wird

$$\mathbf{A}^{\mathrm{red}} = \begin{pmatrix} (\mathbf{b}^1)^T\mathbf{A}^{11}\mathbf{b}^1 & (\mathbf{b}^1)^T\mathbf{A}^{12}\mathbf{b}^2 \\ (\mathbf{b}^2)^T\mathbf{A}^{21}\mathbf{b}^1 & (\mathbf{b}^2)^T\mathbf{A}^{22}\mathbf{b}^2 \end{pmatrix}. \tag{4.11}$$

Die Diagonalelemente $A^{\mathrm{red}}_{kk} = (\mathbf{b}^k)^T\mathbf{A}^{kk}\mathbf{b}^k = (\mathbf{b}^k)^T\boldsymbol{\sigma}^k$ können einfach aus den transformierten Versuchsvektoren $\boldsymbol{\sigma}^k$ berechnet werden. Zur Berechnung der Außerdiagonalelemente $A^{red}_{kl} = (\mathbf{b}^k)^T\mathbf{A}^{kl}\mathbf{b}^l$ ist es notwendig, transformierte Versuchsvektoren $\boldsymbol{\sigma}^{kl} = \mathbf{A}^{kl}\mathbf{b}^l$, die von zwei PNO-Basen abhängen, zu berechnen. Dies führt zu einer quadratischen Skalierung mit der Anzahl der angeregten Zustände bei der Berechnung von $\mathbf{A}^{\mathrm{red}}$. Es ist daher aus Gründen der Effizienz erforderlich, die gerade geschilderte Berechnung von $\mathbf{A}^{\mathrm{red}}$ bei mehreren angeregten Zuständen zu vermeiden.
Eine Möglichkeit die quadratische Skalierung (mit der Anzahl der zu bestimmenden angeregten Zustände) zu umgehen, ist die Verwendung einer einzigen PNO-Basis für alle angeregten Zustände, die man z. B. durch eine Vereinigung der zustandsspezifischen PNO-Basen erhalten könnte. Jedoch hinge eine solche vereinigte PNO-Basis dann eher von der Anzahl der zu bestimmenden Zustände ab, als vom individuellen Charakter jedes einzelnen Zustands. Diese Strategie der Vereinigung wäre nicht nur unphysikalisch, sondern würde auch v. a.

bei großen Molekülen, wo Anregungen zwischen verschiedenen Chromophoren stattfinden, die PNO-Räume drastisch vergrößern und damit die Kompaktheit der zustandsspezifischen PNO-Räume zerstören.

In den ersten beiden PAO-basierten Implementierungen der CCSD-Anregungsenergien von Crawford und King[36] und Korona und Werner[37] trat das Problem dieser ineffizienten Berechnung von $\mathbf{A}^{\text{red}}$ im Multi-State-DA noch nicht auf. In diesen beiden Pilot-Implementierungen erfolgte ausschließlich der Vorkonditionierungsschritts des DAs in der abgeschnittenen lokalen Basis. Alle anderen Schritte, also auch die Berechnung von $\mathbf{A}^{\text{red}}$, erfolgten mit einer nicht abgeschnittenen MO-Basis. Ein anderes Problem ergab sich jedoch in der Arbeit von Korona und Werner[37], die im Unterschied zu Crawford und King[36] für die Domänen der angeregten Zustände nicht die des Grundzustands verwendeten, sondern zustandsspezifische Domänen aus einer Analyse der CI-Singles-Eigenvektoren konstruierten. Um zu große Fehler in den Anregungsenergien in einer Multi-State-Implementierung des DAs zu umgehen, die z. B. durch das Vertauschen von Zuständen verursacht werden, wurden nur die Eigenvektoren konvergiert, die den größten Überlapp mit den CIS-Referenzvektoren haben. Allerdings können mit diesem Root-Homing-Verfahren nur Zustände gefunden werden, die ähnlich sind zu denen der Referenz-Methode (in Ref. 37 CIS). Das Eigenwertproblem wurde auch in der ersten PAO-basierten lokalen CC2-Implementierung durch Root-Homing gelöst.[38] Im Unterschied zu den Pilot-Implementierungen aus Ref. 36 und 37 wurden für diese ausschließlich abgeschnittene paarspezifische PAO-Basen für den virtuellen Orbitalraum (siehe Kap. 3) verwendet. Daher tauchte hier erstmals das Problem der quadratischen Skalierung mit der Anzahl der Zustände bei der Berechnung $\mathbf{A}^{\text{red}}$ auf. In Ref. 38 konnte dieses Problem einfach durch die Verwendung einer Single-State-Implementierung des DAs umgangen werden, wo ein Zustand nach dem anderen konvergiert wird. Durch das Root-Homing konnte in Ref. 38 vermieden werden, dass höhere Zustände zum tiefsten konvergieren. Das Problem, dass man nur zu den Zuständen konvergiert, die ähnlich sind zu denen des CIS, bleibt allerdings durch das Root-Homing weiterhin bestehen.

Durch eine Partitionierung des Eigenwertproblems in den Singles- und Doubles-Teil kann die quadratische Skalierung ebenfalls vermieden werden, solange keine weiteren Näherungen für den Raum der Singles eingeführt werden.[39] Ein weiterer Vorteil gegenüber den bisher vorgestellten Ansätzen ist, dass durch die Partitionierung die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Eigenpaare möglich ist, auch wenn zustandsspezifische abgeschnittene Basen für den Raum der Doubles verwendet werden und die konvergierten Eigenvektoren sich von den Referenzvektoren stark unterscheiden. Dabei werden die Eigenwerte einer effektiven Jacobi-Matrix im Raum der Singles $\mathbf{A}^{\text{eff}}$ bestimmt (siehe Gl. (4.5)). Eine Invertierung von $(A_{\mu_2\nu_2}-\omega)$ in Gl. (4.5) ist allerdings nur für Methoden zweiter Ordnung möglich, die ausschließlich Elemente der Fock-Matrix in $A_{\mu_2\nu_2}$ enthalten. Verwendet man kanonische MOs, ist $A_{\mu_2\nu_2}$ bereits diagonal und eine Invertierung trivial. Mit LMOs für den besetzten bzw. PAOs oder PNOs für den virtuellen Orbitalraum kann der Nenner $(A_{\mu_2\nu_2}-\omega)^{-1}$ mithilfe der Laplace-Transformation dargestellt werden, was bereits in den Abs. 3.8.4 und 3.9 erörtert wurde. Für

Methoden höherer Ordnung ist die direkte Bestimmung der Eigenwerte aus $\mathbf{A}^{\text{eff}}$ nur möglich, wenn in jeder Iteration die linearen Gleichungen (4.4) für die Doubles R_{μ_2} gelöst werden. Diese Strategie scheint zunächst ineffizient, jedoch kann die Genauigkeit für das Lösen von R_{μ_2} gekoppelt werden an die der iterativen Eigenwertbestimmung in Gl. (4.3). Zudem muss nicht in jeder Iteration der Eigenwertgleichung (4.3) das lineare Gleichungssystem (4.4) gelöst werden. Ferner entsteht bei Verwendung der Laplace-Transformation ein vergleichbarer Rechenaufwand durch die Anzahl der in Gl. (4.5) benötigten Laplace-Stützstellen. Es müsste aber bei solch einem Ansatz geklärt werden, ob einfach und doppelt angeregte Zustände mit einer vergleichbaren Konvergenzrate bestimmt werden können. Dieser Ansatz basierend auf einer Partitionierung könnte auch in einer PNO-Implementierung zur Lösung des Eigenwert-Problems verwendet werden, was bisher aber noch nicht getan wurde.
Die in dieser Arbeit verwendeten Ansätze zur Bestimmung mehrerer Eigenpaare mit zustandsspezifischen abgeschnittenen PNO-Basen für den Doubles-Raum führen jeweils eine weitere Näherung beim Lösen des Eigenwertproblems ein. Ähnlich wie bei der Einführung der OSVs zur Erzeugung einer Pre-PNO-Basis und der lokalen RI-Näherung gilt auch hier, dass der zusätzliche Fehler klein gegenüber dem PNO-Abschneidefehler sein soll und auch mit Abnahme des Schwellenwerts T_{PNO} gegen Null geht. Die erste Näherung zur Lösung des Eigenwertproblems, die in dieser Arbeit erprobt wurde, verwendet bei der Berechnung von $\mathbf{A}^{\text{red}}$ nur transformierte Versuchsvektoren $\boldsymbol{\sigma}^k$, die von einer statt von zwei PNO-Basen ($\boldsymbol{\sigma}^{kl}$) abhängen. Dadurch wird ein Fehler bei der Berechnung einiger Außerdiagonalelemente von $\mathbf{A}^{\text{red}}$ eingeführt. Für das Minimalbeispiel auf Seite 91 erhält man damit folgenden Ausdruck für die approximierte Matrix $\mathbf{A}^{\text{red}}$:

$$\mathbf{A}^{\text{red}} \approx \begin{pmatrix} (\mathbf{b}^1)^T\boldsymbol{\sigma}^1 & (\mathbf{b}^1)^T\mathbf{S}^{12}\boldsymbol{\sigma}^2 \\ (\mathbf{b}^2)^T\mathbf{S}^{21}\boldsymbol{\sigma}^1 & (\mathbf{b}^2)^T\boldsymbol{\sigma}^2 \end{pmatrix}. \tag{4.12}$$

Im Unterschied zu Gl. (4.11) tauchen in der obigen Gleichung der Überlapp

$$\mathbf{S}^{12} = \begin{pmatrix} \delta_{\mu_1\nu_1} & 0_{\mu_1\nu_2} \\ 0_{\mu_2\nu_1} & {}^1d^{ij}_{c\bar{a}}\,{}^2d^{i'j'}_{c\bar{a}'} \end{pmatrix} \tag{4.13}$$

zwischen den Singles- und Doubles-Räumen von Zustand 1 und 2 auf. In Gl. (4.13) sind ${}^1d^{ij}_{c\bar{a}}$ und ${}^2d^{ij'}_{c\bar{a}'}$ die PNO-Koeffizienten der PNO-Basen von Zustand 1 bzw. 2, die sich in der Regel unterscheiden. Der Überlapp $\mathbf{S}^{12}$ wird auch für die Berechnung der Metrik-Matrix im reduzierten Raum benötigt,

$$\mathbf{S}^{\text{red}} = \begin{pmatrix} ||\mathbf{b}^1||^2 & (\mathbf{b}^1)^T\mathbf{S}^{12}\mathbf{b}^2 \\ (\mathbf{b}^2)^T\mathbf{S}^{21}\mathbf{b}^1 & ||\mathbf{b}^2||^2 \end{pmatrix}, \tag{4.14}$$

die ohne weitere Näherungen berechnet werden kann. Die in Gl. (4.12) gemachte Näherung bei der Berechnung von $\mathbf{A}^{\text{red}}$ führt zu Fehlern, die sowohl mit der Anzahl der Zustände, die

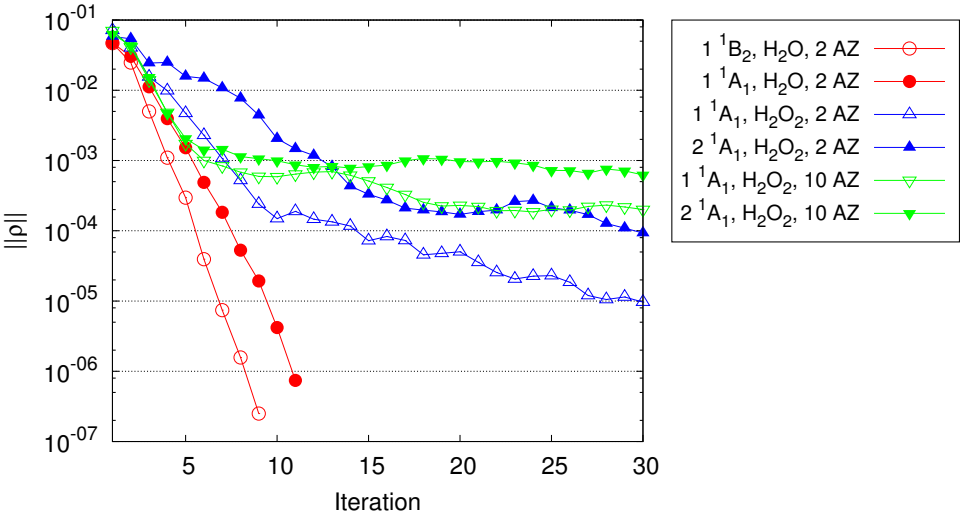


Abbildung 4.7 Konvergenz der Residuen $||\boldsymbol{\rho}||$ in einer genäherten Multi-State-Implementierung des Davidson-Algorithmus für die beiden tiefsten Zustände von H_2O (C_{2v}) und vom unsymmetrischen H_2O_2 (C_1), für das 2 (blau) oder 10 Zustände (grün) im DA simultan bestimmt werden. Die Anregungsenergien wurden mit der PNO-CC2-Methode ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-6}$) im Basissatz def-SV(P)[110,144] berechnet.

simultan konvergiert werden, als auch mit einer Erhöhung des PNO-Schwellenwerts T_{PNO} ansteigen.

Problematisch ist jedoch weniger, dass damit ein zusätzlicher Fehler bei der Berechnung von Anregungsenergien eingeführt wird, sondern eher, dass der DA durch diese Näherung nicht länger stabil ist. Abb. 4.7 zeigt dazu die Konvergenz der Residuumsnorm $||\boldsymbol{\rho}||$ der beiden tiefsten Zustände (PNO-CC2/def-SV(P), $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-6}$) von einem symmetrischen H_2O-Molekül (C_{2v}) und einem unsymmetrischen H_2O_2-Molekül (C_1), bei dem sich die OH-Bindungslängen unterscheiden. Im Fall des symmetrischen H_2O-Moleküls befinden sich die beiden tiefsten Zustände mit dieser Methode in unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen (A_1 und B_2). Dadurch werden sowohl für den exakten aber (mit der Anzahl der Zustände) quadratisch skalierenden Multi-State-DA als auch für den genäherten und (mit der Anzahl der Zustände) linear skalierenden Multi-State-DA die Matrixelemente in $\mathbf{A}^{\mathrm{red}}$ Null, die von zwei unterschiedlichen PNO-Basen abhängen. Da sich die zwei Algorithmen in der Berechnung genau dieser Elemente unterscheiden, konvergieren beide zum gleichen Ergebnis. Anders verhält es sich jedoch, wenn sich beide Zustände in der gleichen irreduziblen Darstellung befinden. Für das nicht symmetrische H_2O_2-Molekül (C_1) konvergiert $||\boldsymbol{\rho}||$ der beiden tiefsten Zustände mit dem approximierten Multi-State-DA nicht gegen Null. Aufgrund der Näherungen bei der Berechnung von $\mathbf{A}^{\mathrm{red}}$ ist es nur möglich, die beiden tiefsten Zustände bis zu einer bestimmten Genauigkeit zu konvergieren. Wie

Abb. 4.7 zeigt, hängt diese von der Anzahl der Zustände ab, die man simultan mit dem DA bestimmen möchte. Ermittelt man die Eigenwerte von 10 statt von 2 Zuständen mit dem DA, können die beiden tiefsten Zustände vom nicht symmetrische H_2O_2-Molekül nur mit einem Fehler ($||\boldsymbol{\rho}||$) bestimmt werden, der etwa einen Faktor 10 höher ist. Ferner ist in Abb. 4.7 zu beobachten, dass sich mit dem approximierten Multi-State-DA $||\boldsymbol{\rho}||$ sogar erhöhen kann. In einem exakten DA ist das aber nur möglich, wenn sich der Charakter eines Zustands während des DAs ändert und die bisherigen Versuchsvektoren $\mathbf{b}$ für diesen Eigenvektor keine geeignete Basis mehr darstellen. Ändert sich der Charakter der Zustände nicht, was in Abb. 4.7 gegeben ist, sollte die Residuumsnorm $||\boldsymbol{\rho}||$ mit jedem weiteren Versuchsvektor gegen Null konvergieren. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass bereits in der domänenbasierten lokalen CCSD-Implementierung aus Ref. 37 Anregungsenergien mit zustandsspezifischen Domänen in einem Multi-State-DA bestimmt wurden und von keinen Konvergenzproblemen berichtet wurde.

Die Konvergenz-Probleme mit dem approximierten Multi-State-DA tauchen jedoch erst bei $||\boldsymbol{\rho}|| \leq 10^{-3}$ auf. Daher könnte dieser Algorithmus zur Voroptimierung der Eigenpaare und Erzeugung von selbstkonsistenten PNOs benutzt werden. Um im Beispiel aus Abb. 4.7 die Lösung des Eigenwertproblems mit einer Genauigkeit von $\varepsilon \leq 10^{-3}$ zu lösen, könnte dann der auf DIIS-basierende Single-State-Algorithmus aus Abs. 4.3.1 verwendet werden. Dieses Verfahren bestehend aus einer Kombination des approximierten Multi-State- und Single-State-DAs wird später noch in Abs. 4.3.4 verwendet.

Aufgrund der fehlenden Stabilität des approximierten Multi-State-DAs ist aber eine solche Strategie zur Lösung des Eigenwertproblems riskant. Zwar tauchen bei geringeren PNO-Schwellenwerten T_{PNO} die Konvergenz-Probleme bei immer kleineren $||\boldsymbol{\rho}||$ auf, wofür eine Abschätzung in Abhängigkeit von T_{PNO} bestimmt werden könnte, allerdings nehmen auch die Fehler in $\mathbf{A}^{\mathrm{red}}$ quadratisch mit der Anzahl der angeregten Zustände zu. Es bleibt somit fraglich, ob eine zweistellige Anzahl von angeregten Zuständen für ein nicht symmetrisches Molekül mit über 50 Atomen unter Verwendung eines genäherten Multi-State-DAs konvergieren würde.

Eine alternative Strategie, welche die quadratische Skalierung bei der Berechnung von $\mathbf{A}^{\mathrm{red}}$ ebenfalls vermeidet, bestimmt mehrere angeregte Zustände nicht gleichzeitig, sondern nacheinander. Aufgrund der zustandsspezifischen abgeschnittenen Basis für den Raum der Doubles ist dieser Single-State-Ansatz gerade für lokale Methoden zur Behandlung angeregter Zustände geeignet. Es wird dadurch zwar das Problem der fehlenden Stabilität des genäherten Multi-State-DAs behoben, ein Single-State-Algorithmus benötigt jedoch in der Regel mehr Iterationen als ein Multi-State-Algorithmus, bei dem mehrere Zustände simultan bestimmt werden. Weiterhin kann die Bestimmung komplexer oder entarteter Eigenwerte problematisch sein. Da der DA immer zum tiefsten Eigenwert in einem Unterraum konvergiert, der durch die Versuchsvektoren aufgespannt wird,[V] müssen die Eigenvektoren der bereits bestimmten Eigenwerte herausprojiziert werden, um eine Konvergenz zu höheren

[V] Dieser Unterraum kann z. B. definiert sein durch die Punktgruppensymmetrie des Moleküls.

Eigenwerten zu erzielen. Dazu wird der tiefste Eigenwert einer modifizierten Jacobi-Matrix

$$\mathbf{A}^k = \mathbf{A} + \mu \sum_f^{k-1} \mathbf{R}^f \left(\mathbf{L}^f\right)^T \tag{4.15}$$

bestimmt, wobei μ ein konstanter Verschiebungsparameter und $\mathbf{L}^f$ und $\mathbf{R}^f$ die konvergierten linken und rechten Eigenvektoren der bereits bestimmten Eigenwerte ω^f sind. Dieses Herausprojizieren tieferer Zustände wird Entwertung (oder auch Deflation) genannt, geht auf Arbeiten von Hotelling[145] und Wielandt[146] zurück und fand im Bereich der Quantenchemie bereits Anfang der 1970er Jahre seine Anwendung bei der Berechnung von Anregungsenergien mit CI-Methoden.[147] Verwendet man die entwertete Jacobi-Matrix aus Gl. (4.15), werden die Eigenwerte ${}^k\omega^f$ von $\mathbf{A}^k$

$${}^k\omega^f = \begin{cases} \omega^f + \mu & f = 1, \ldots, k-1 \\ \omega^f & f = k, \ldots \end{cases} \tag{4.16}$$

um μ aus dem Spektrum geschoben, wenn $f < k$ ist, bleiben aber unverändert für $f \geq k$. Ferner sind die linken und rechten Eigenvektoren der ursprünglichen Jacobi-Matrix $\mathbf{A}$ und der entwerteten $\mathbf{A}^k$ abgesehen von einer Akkumulation der numerischen Fehler identisch. Berechnet man die Eigenwerte von $\mathbf{A}^k$ nach Gl. (4.15), müssen zusätzlich zu den rechten Eigenvektoren $\mathbf{R}^f$ noch die linken $\mathbf{L}^f$ bestimmt werden. Zur Berechnung vertikaler Anregungsenergien sind jedoch nur die Eigenwerte der Jacobi-Matrix erforderlich und es ist ausreichend, diese aus der entwerteten Jacobi-Matrix

$$\mathbf{A}^k = \mathbf{A} + \mu \sum_f^{k-1} \mathbf{R}^f \left(\mathbf{R}^f\right)^T \tag{4.17}$$

zu bestimmen. Im Vergleich zur entwerteten Jacobi-Matrix aus Gl. (4.15) bleiben lediglich die Eigenwerte in Gl. (4.17) erhalten.
Möchte man den Entwertungsansatz zur Bestimmung höherer Eigenwerte in einer PNO-Implementierung verwenden, müssen sowohl die Versuchsvektoren für den aktuellen Zustand $\mathbf{b}^k$ als auch die bereits konvergierten rechten Eigenvektoren $\mathbf{R}^f$ jeweils in ihre eigene PNO-Basis projiziert werden. Daher taucht auch in den Zusatztermen der entwerteten Jacobi-Matrix der Überlapp $\mathbf{S}^{kf}$ zwischen zwei verschiedenen PNO-Basen k und f aus Gl. (4.13) auf. Für die Rechtstransformation der entwerteten Jacobi-Matrix erhält man mit zustandsspezifischen PNOs daher folgenden Ausdruck:

$$\boldsymbol{\sigma}^k = \mathbf{A}\mathbf{b}^k + \mu \sum_f^{k-1} \mathbf{S}^{kf}\mathbf{R}^f \left(\mathbf{R}^f\right)^T \mathbf{S}^{fk}\mathbf{b}^k, \tag{4.18}$$

wobei k und f Indices der zustandsspezifischen PNO-Basis sind und der Verschiebungsparameter μ auf das 1,5-fache der aktuellen Anregungsenergie vor der iterativen Eigenwertbestimmung mit dem DA gesetzt wird. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass durch die

zustandsspezifischen PNOs die strikte Biorthogonalität der Eigenvektoren verloren geht, d. h.

$$(\mathbf{L}^f)^T \mathbf{R}^g \neq \delta_{fg}. \tag{4.19}$$

Daher wird mit dem Deflation-Ansatz und zustandsspezifischen PNOs ein zusätzlicher Fehler eingeführt, der jedoch direkt an die durch T_{PNO} bestimmte Genauigkeit der PNO-Entwicklung gekoppelt ist und damit systematisch verringert werden kann.
Ferner ist zu beachten, dass Gl. (4.18) zunächst nur für die Berechnung von Anregungsenergien geeignet ist, nicht aber für Eigenschaften wie Oszillatorstärken. Bei $\mathbf{R}$ handelt es sich nicht um rechte Eigenvektoren sondern um Schur-Vektoren, die nur für den ersten Zustand mit dem rechten Eigenvektor übereinstimmen. Eigenvektoren können dennoch mit Deflation berechnet werden, wenn in Gl. (4.18) die bereits bestimmten rechten Eigenvektoren $(\mathbf{R}^k)^T$ durch die linken $(\mathbf{L}^k)^T$ ersetzt werden, d. h.

$$\boldsymbol{\sigma}^k = \mathbf{A}\mathbf{b}^k + \mu \sum_f^{k-1} \mathbf{S}^{kf}\mathbf{R}^f \, (\mathbf{L}^f)^T \mathbf{S}^{fk}\mathbf{b}^k. \tag{4.20}$$

Ist man an Eigenschaften wie Übergangsmomenten interessiert, muss dann der linke Eigenvektor $\mathbf{L}^k$ durch die linearen Gleichungen

$$(\mathbf{L}^k)^T(\mathbf{A} - \omega^k \mathbf{1}) = \mathbf{0} \tag{4.21}$$

ermittelt werden, nachdem man ω^k und $\mathbf{R}^k$ für den Zustand k aus dem Single-State-DA erhalten hat. Diese Herangehensweise führt de facto zu keinen höheren Rechenkosten, da für die Übergangsmomente die linken Eigenvektoren eh benötigt werden.

4.3.4 Performance der Eigenwert-Bestimmung

Bei der iterativen Diagonalisierung der Jacobi-Matrix werden neben Fehlern durch die PNO- und lokale RI-Näherung zwei weitere Fehler eingeführt. Einerseits werden PNOs nur bis zu einem bestimmten Punkt konsistent zu den Anregungsenergien ω und Singles-Eigenvektoren R_{μ_1} gehalten (siehe Kriterium (4.10)). Andererseits führt das approximierte Deflation zu weiteren Fehlern in den höheren Anregungsenergien. Beide Fehler sind jedoch gekoppelt an die Genauigkeit der PNO-Näherung, sodass der Gesamtfehler weiterhin vom eigentlichen PNO-Abschneidefehler dominiert werden sollte. Dieses soll anhand des Testsatzes von 142 vertikalen Singulett-Anregungsenergien aus Ref. 108 und 148 gezeigt werden. Dieser Testsatz wurde bereits im Abs. 3.4 verwendet, um die PNO-Abschneidefehler der Doubles-Korrektur $\omega^{(2)}$ zum CIS und der Einzelbeiträge ω_{gs} und ω_{es} zu untersuchen. Hierzu werden die Fehler der PNO-Implementierung der iterativen Methoden CC2 und ADC(2)-x mit der nicht iterativen CIS(D)-Methode verglichen. Für $\omega^{(2)}$ wurde eine Untermenge von 116 (TZVP) und 91 (aug-cc-pVTZ) Zuständen verwendet, bei denen die Anregung im CIS und CC2 Singles-Anregungsvektor E_{μ_1} bzw. R_{μ_1} von den gleichen Orbitalen dominiert wird und die CIS(D)-

und CC2-Anregungsenergie sich um weniger als 1 eV unterscheidet. Nach dem gleichen Kriterium wurde auch eine Untermenge von Zuständen für das ADC(2)-x ausgewählt, was für den Basissatz TZVP 97 Zustände ergab. Die Fehler MAE und MAX wurden für die drei PNO-Methoden mit den Basissätzen TZVP und ATZ bei $-\log_{10}(T_{\mathrm{PNO}})$=6,...,9 für den jeweiligen Testsatz berechnet. Wie Abb. 4.8 zeigt, sinken sowohl MAE als auch MAX mit Abnahme des Schwellenwerts T_{PNO}. Die Fehler MAE und MAX sind ähnlich groß für die beiden Methoden zweiter Ordnung CIS(D) und CC2. Das ist auch der Fall, wenn beide Fehler für CC2 mit der gleichen Untermenge an Zuständen berechnet werden wie für CIS(D). Der einzige signifikante Unterschied zwischen CIS(D) und CC2 kann für MAX von CC2/aug-cc-pVTZ bei $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-9}$ beobachten werden. Dabei handelt es sich um den 4 $^1\mathrm{B}_{3\mathrm{g}}$-Zustand von Tetrazin, für den der PNO-Fehler mit 7,6 meV jedoch nur unwesentlich höher ist als für den tiefsten Zustand (1 $^1\mathrm{B}_{3\mathrm{u}}$) mit 3,5 meV. Dieser Unterschied in den Fehlern ist jedoch nicht sehr groß und es ist fraglich, ob das näherungsweise Deflation für die iterative CC2-Methode tatsächlich die Ursache des höheren Fehlers ist. Aus dem Vergleich von CIS(D) und CC2 kann man demnach festhalten, dass die beiden Fehler durch die nicht vollständige Selbstkonsistenz der PNOs und durch das approximierte Deflation klein gegenüber dem eigentlichen PNO-Abschneidefehler sind.

Einen signifikanten Unterschied in den Fehlern der PNO-Implementierung gegenüber der konventionellen bemerkt man erst beim Vergleich von CIS(D) (bzw. CC2) und ADC(2)-x. Die Fehler MAE und MAX von PNO-ADC(2)-x sind etwa einen Faktor 2 bis 5 größer als die von PNO-CIS(D). Wenn man bedenkt, dass für den Doubles-Teil der Eigenvektoren im ADC(2)-x nur die Elemente der Fock-Matrix bei der PNO-Erzeugung eingehen, ist der erhöhte Fehler noch vergleichsweise gering. Zudem wird der Beitrag ω_{es} der Doubles-Eigenvektoren E_{μ_2} zur Anregungsenergie in dritter Ordnung beschrieben und ist damit in der Regel betragsmäßig größer als der Beitrag ω_{gs} der Doubles-Amplituden des Grundzustands t_{μ_2}, der nur bis zur zweiten Ordnung korrekt ist.[78] Damit liegen für ADC(2)-x auch die PNO-Abschneidefehler der Einzelbeiträge nicht mehr in der gleichen Größenordnung und der Gesamtfehler wird dominiert von ω_{es}. Somit ist zu erwarten, dass für CC-Methoden höherer Ordnung, welche die Beiträge der Doubles-Amplituden vom Grund- und angeregten Zustand zur Anregungsenergie in gleicher Ordnung in der Störung bestimmen, z. B. CCSD oder CC3, die PNO-Abschneidefehler im Vergleich zum ADC(2)-x wieder sinken. PNO-CC3-Anregungsenergien mit einem Schwellenwert von $T_{\mathrm{PNO}} \leq 10^{-9}$ hätten dann immer noch PNO-Fehler, die unterhalb der intrinsischen Genauigkeit von CC3 liegen[75].

Neben der Genauigkeit der PNO-Implementierung für die iterativen Methoden CC2 und ADC(2)-x mit den in den Abs. 4.3.2 und 4.3.3 vorgestellten Verfahren zur Wiederherstellung von selbstkonsistenten PNOs und zur Behandlung von mehreren angeregten Zuständen spielt auch die Anzahl der Iterationen des DAs und der PNO-Neuerzeugungen für eine effiziente PNO-Implementierung eine wichtig Rolle. Daher wurden für Adenin aus dem Testsatz in Ref. 108 die sieben tiefsten Anregungsenergien mit PNO-CC2/TZVP ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$) und dem Single-State-DA und approximierten Multi-State-DA berechnet und für jeden

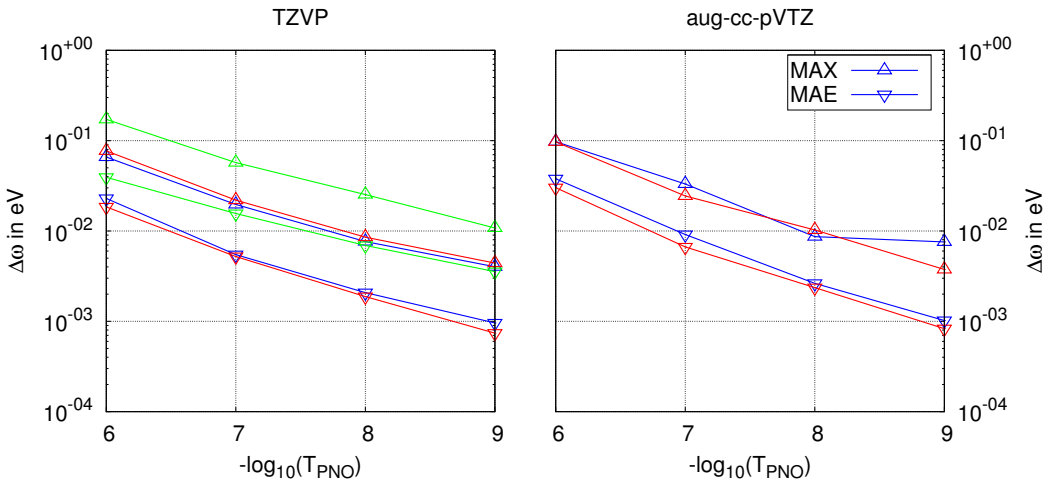
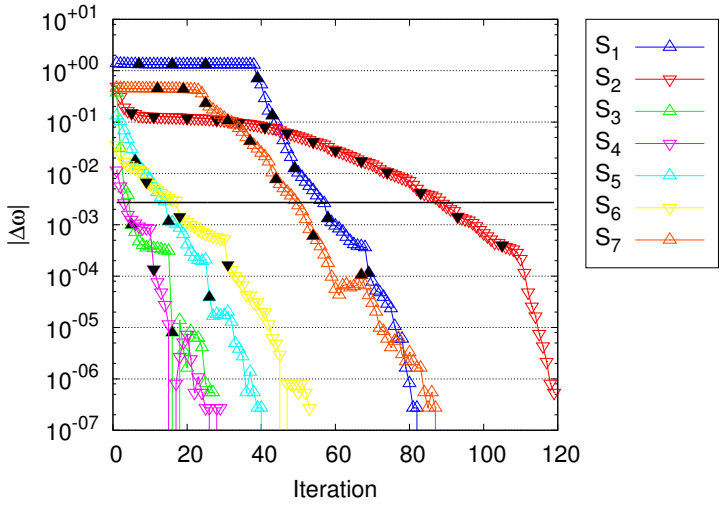
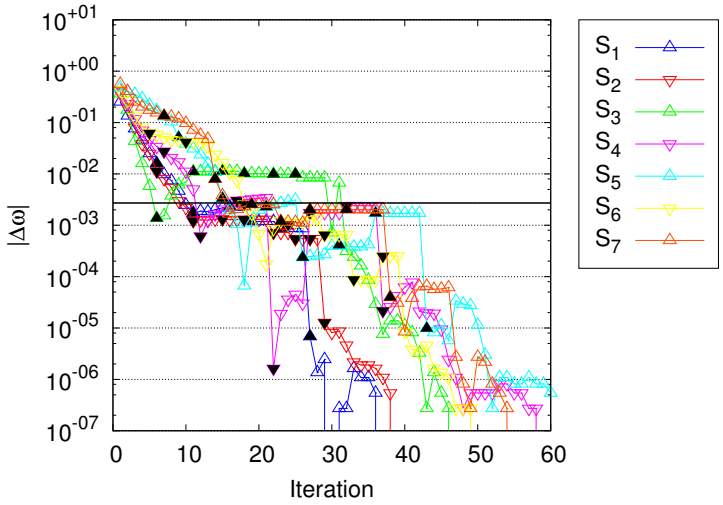


Abbildung 4.8 Mittlerer absoluter (MAE) und maximaler Fehler (MAX) der PNO-Näherung für Anregungsenergien mit den Methoden CIS(D) (rot), CC2 (blau) und ADC(2)-x (grün) in den Basissätzen TZVP (links) und ATZ (rechts) für einen Testsatz von 28 organischen Chromophoren aus Ref. 108. Die $1s^2$-Elektronen der C-, N- und O-Atome wurden eingefroren. Weitere Details sind dem Text zu entnehmen.

Zustand der absolute Fehler zum konvergierten Ergebnis $|\Delta\omega|$ gegen die Iterationen in Abb. 4.9 aufgetragen. Auch die PNO-Neuerzeugungen sind in Abb. 4.9 hervorgehoben (schwarze Dreiecke). Die Gesamtzahl der Iterationen, die bis zur Konvergenz benötigt werden, unterscheidet sich für den Single-State-DA stark. Zustände, die energetisch nah beieinander liegen wie S_1 und S_2 bzw. S_6 und S_7, benötigen mit dem Single-State-DA deutlich mehr DA-Iterationen und PNO-Neuerzeugungen bis zur Konvergenz als Zustände, die energetisch gut separiert sind. Von den Zuständen, die nahe beieinander liegen, benötigt immer der Zustand mehr Iterationen, der zuerst bestimmt wird. Im Fall von S_1/S_2 und S_6/S_7 sind das S_2 und S_7. Der jeweils andere Zustand, d. h. S_1 und S_6, konvergiert schneller, da durch das Deflation die bereits bestimmten Zustände näherungsweise herausprojiziert werden. Gerade S_2, der nur 0,02 eV über S_1 liegt, benötigt 120 Iterationen und 14 PNO-Neuerzeugungen, um den DA mit $||\boldsymbol{\rho}|| < 10^{-5}$ und $|\Delta\omega| < 10^{-5}$ zu konvergieren. Im Gegensatz dazu benötigt der Single-State-DA für S_4 nur 30 Iterationen und eine einzige PNO-Neuerzeugung bis zur Konvergenz. Dieser ist energetisch gesehen mehr als 0,40 eV von den anderen Zuständen entfernt. Des Weiteren wird die Anzahl der Iterationen in solchen Fällen unnötig erhöht, wo der DA zunächst zu einem höher liegenden Zustand konvergiert. Der Grund hierfür liegt meistens darin, dass der höher liegende Zustand in einer anderen irreduziblen Darstellung liegt als der Zustand, zu dem der DA schlussendlich konvergiert. Dies kann man auch in Abb. 4.9 für S_1 (und S_7) beobachten. Die CIS-Lösung von der man startet, befindet sich in der A′-Darstellung. Der DA konvergiert zunächst zum 3 ^{1}A′-Zustand, bevor durch



(a)



(b)

Abbildung 4.9 Konvergenz ($||\boldsymbol{\rho}|| < 10^{-5}$ und $|\Delta\omega| < 10^{-5}$) der sieben tiefsten Anregungsenergien von Adenin aus dem Testsatz in Ref. 108 mit PNO-CC2/TZVP ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$) und dem Single-State- (a) und approximierten Multi-State-DA (b). Die $1s^2$-Elektronen der C- und N-Atome wurden eingefroren. Mit dem Single-State-DA wurden die Zustände in der folgenden Reihenfolge bestimmt: S_2 (5,29 eV), S_3 (5,42 eV), S_1 (5,27 eV), S_4 (5,91 eV), S_5 (6,32 eV), S_7 (6,63 eV), S_6 (6,58 eV). Schwarze ausgefüllte Dreiecke markieren eine PNO-Neuerzeugung und die schwarze durchgezogene Linie die Abschätzung für den PNO-Fehler ($\sqrt{T_{\mathrm{PNO}}}$).

numerisches Rauschen auch Versuchsvektoren mit A″-Symmetrie erzeugt werden und der DA zum tiefsten Zustand ($1\ ^1\mathrm{A}''$) konvergiert. In dem approximierten Multi-State-DA, der mehrere Zustände simultan bestimmt, können diese unnötigen Iterationen verringert bzw. vermieden werden, wie Abb. 4.9b zeigt. So konvergieren mit dem approximierten Multi-State-DA alle Zustände innerhalb von 60 Iterationen. Für den Single-State-DA erreicht man diese Konvergenzrate nur für die Zustände, deren Anregungsenergien von den anderen gut separiert sind.
Dennoch gibt es in allen anderen Fällen kaum überflüssige DA-Iterationen, bei denen der Selbstkonsistenzfehler der PNOs den Fehler $\Delta\omega$ dominiert. Das Kriterium in Gl. (4.10) ist daher gut dafür geeignet, die PNOs der angeregten Zustände neu zu erzeugen, um einen zu großen Selbstkonsistenzfehler zu vermeiden. Es ist mit dem in dieser Arbeit entwickelten Single-State-DA jedoch nicht möglich, die Anzahl der Iterationen weiter zu verringern ohne gleichzeitig etwas von der Genauigkeit aufzugeben. Eine wesentliche Beschleunigung der Konvergenz kann, wie Abb. 4.9b gezeigt hat, nur mit einem Multi-State-DA erreicht werden. Eine Möglichkeit, mehrere Eigenpaare simultan zu bestimmen und ohne dabei die Stabilität des DAs zu riskieren, wäre eine Partitionierung des Eigenwertproblems, was bereits in Abs. 4.3.1 diskutiert wurde. Ob die Anregungsenergien auch für doppelt angeregte Zustände durch eine Partitionierung des Eigenwertproblems effizient bestimmt werden können, ist bis lang noch nicht untersucht worden.

4.4 Zusammenfassung

Mit PNOs und der lokalen RI-Näherung können die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte im CC2, d. h. die Berechnung der Vektorfunktion und Rechtstransformation mit einer $\mathcal{N}^3$-Skalierung berechnet werden. Ein Effizienzgewinn gegenüber der konventionellen RI-CC2-Implementierung kann hinsichtlich dieser Schritte bereits für Moleküle mit über 300 AOs im Basissatz DZ bzw. 600 AOs im Basissatz ATZ beobachtet werden, auch wenn für diese Methode ein eher konservativer Schwellenwert von $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$ gewählt wird. Die Berechnung der Rechtstransformation ist für größere Moleküle in allen bisher untersuchten Fällen deutlich schneller als die der Vektorfunktion, da die PNO-Basis der angeregten Zustände meistens kleiner ist als die des Grundzustands.
Die zusätzlichen Terme aus dem Doubles-Doubles-Block der Jacobi-Matrix führen bei der Berechnung von Anregungsenergien mit PNO-ADC(2)-x für größere Moleküle zu keiner wesentlichen Erhöhung der Rechenkosten für die Rechtstransformation, da diese Schritte linear mit der Systemgröße skalieren. Jedoch wird die Anwendbarkeit der PNO-Implementierung des ADC(2)-x derzeit noch limitiert durch die hohen Kosten bei der Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale mit vier virtuellen Indices. Zwar müssen diese nur nach jeder PNO-Erzeugung einmal berechnet werden, dieses dauert jedoch deutlich länger als eine Rechtstransformation. Ein Schwerpunkt zukünftiger Arbeiten sollte daher sein, die Integral-Transformation zu beschleunigen.

Die Lösung des Eigenwert-Problems mit zustandsspezifischen PNOs verursacht zwei zusätzliche Komplikationen. Die erste entsteht dadurch, dass die PNOs der angeregten Zustände von den Anregungsenergien und den Singles-Eigenvektoren abhängen, diese jedoch erst durch den DA bestimmt werden müssen. Durch eine Neuerzeugung der PNOs mit den aktuellen Anregungsenergien und Singles-Eigenvektoren kann dieses Problem gelöst werden. Für den Zeitpunkt der Neuerzeugung wurde ein Kriterium gefunden, dass die Gesamtzahl der Iterationen möglichst gering hält. Die PNOs der angeregten Zustände werden dadurch zusammen mit den Anregungsenergien und Eigenvektoren konsistent bestimmt. Die zweite Komplikation ist, dass mit zustandsspezifischen PNO-Basen die Berechnung der Jacobi-Matrix im reduzierten Raum quadratisch mit der Anzahl der angeregten Zustände skaliert. In dieser Arbeit wurde das Problem durch die Verwendung eines Single-State-DAs umgangen, der einen Zustand nach dem anderen bestimmt und dabei durch ein genähertes Deflation die bereits bestimmten Schur-Vektoren aus der Jacobi-Matrix herausprojiziert. Der dabei eingeführte Fehler ist vernachlässigbar gegenüber dem PNO-Abschneidefehler, sodass die PNO-Implementierung der störungstheoretischen CIS(D)-Methode und die der iterativen CC2-Methode sehr ähnliche Fehler ergeben. Für PNO-ADC(2)-x beobachtet man Fehler, die etwa zwei bis fünf mal so hoch sind wie für die Methoden zweiter Ordnung PNO-CIS(D) und PNO-CC2. Dafür dass die Fehlerkompensation der Korrelationsbeiträge vom Grund- und angeregten Zustand für ADC(2)-x schwächer ist als für Methoden zweiter Ordnung und die Zusatzterme im Doubles-Doubles-Block der Jacobi-Matrix bei der PNO-Erzeugung nicht mitberücksichtigt werden, sind die erhöhten PNO-Fehler von ADC(2)-x eher moderat.

5 Anwendungen an ausgedehnten Molekülen

5.1 PNP in Wasser

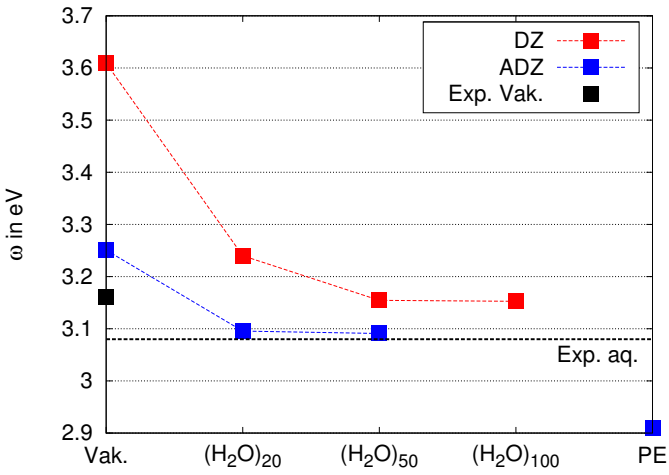
Die in dieser Arbeit entwickelte PNO-Methode zur effizienten und gleichzeitig genauen Berechnung von Anregungsenergien für ausgedehnte Systeme soll hier für eine typische Anwendung verwendet werden - der Einfluss eines Lösungsmittels auf die Anregungsenergien. Das dafür gewählte System ist *p*-Nitrophenolat (PNP) gelöst in Wasser. Gerade für dieses System ist ein erheblicher Unterschied zwischen den Anregungsenergien im Vakuum und im Solvenz zu erwarten, da die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der negativen Ladung des PNPs und den protischen Wassermolekülen besonders stark sind. Das veranlasste Sneskov *et al.*[149] und Schwabe *et al.*[150] dazu, die Solvenzverschiebung, d. h. den Unterschied der Anregungsenergien im Vakuum und in Lösung, der beiden tiefsten Zustände von PNP in Wasser mit einer polarisierbaren Einbettung[151,152] (PE) zu untersuchen. Bei der PE werden das gelöste Molekül quantenmechanisch (QM) und die Solvenzmoleküle mithilfe der klassischen Mechanik (MM) beschrieben. Der Unterschied von PE zu anderen QM/MM-Methoden[153] ist die Behandlung der Wechselwirkung zwischen dem QM- und dem MM-System. In der PE-Methode wird nicht nur der Einfluss des MM-Teils auf den QM-Teil beschrieben, sondern auch die Polarisierung des MM-Teils durch die Wellenfunktion bzw. Elektonendichte des QM-Teils.
Sowohl die PE- als auch die PNO-Methode haben das Ziel, eine hinreichend genaue Näherung für die vollständig quantenmechanische Berechnung von Anregungsenergien des Molekül-Lösungsmittel-Systems zu sein. Um die Genauigkeit beider Ansätze vergleichen zu können, werden PNO-CC2-Anregungsenergien von PNP berechnet, das in Wasser-Clustern $(H_2O)_n$ mit unterschiedlicher Größe gelöst wurde. Mit der Vergrößerung des $(H_2O)_n$-Clusters sollten die Anregungsenergien mit diesem supermolekularen Ansatz zu einem Wert konvergieren, der mit der PE-Methode für RI-CC2 (PERI-CC2[150]) vergleichbar ist. Dazu wurde eine von 100 Konfigurationen des PNP-Wasser-Systems aus Ref. 150 gewählt, deren PERI-CC2-Anregungsenergie dem Mittelwert über alle Konfigurationen am nächsten ist. Für diese Struktur bestehend aus PNP und 232 H_2O-Molekülen wurden Cluster mit 20, 50 bzw. 100 H_2O-Molekülen ausgeschnitten. Es wurden dabei alle H_2O-Moleküle ausgewählt, die vollständig innerhalb einer Kugel mit dem Mittelpunkt im geometrischen Zentrum des PNP-Moleküls liegen. Die PNO-CC2-Anregungsenergien ($T_{PNO} = 10^{-8}$) in den Basissätzen

DZ und aug-cc-pVDZ[111,112] (ADZ) sind für den tiefsten angeregten Zustand von PNP im Vakuum und in den H_2O-Clustern in Abb. 5.1a gezeigt. Für alle hier durchgeführten CC2-Rechnungen wurden die $1s^2$-Elektronen der C-, N- und O-Atome eingefroren. Die tiefste Anregungsenergie mit PERI-CC2/ADZ wurde zusammen mit der Struktur der gewählten Konfiguration von den Autoren von Ref. 150 zur Verfügung gestellt. Die PNO-CC2-Anregungsenergien für S_1 sind mit dem DZ-Basissatz für PNP-$(H_2O)_{50}$ und mit dem ADZ-Basissatz bereits für PNP-$(H_2O)_{20}$ bezüglich der Cluster-Größe konvergiert. Die energetische Absenkung des S_1-Zustands von PNP im Vakuum beträgt für die größten Cluster 0,46 eV mit dem DZ-Basissatz (PNP-$(H_2O)_{100}$) und 0,16 eV mit dem ADZ-Basissatz (PNP-$(H_2O)_{50}$). Sowohl die PNO-CC2-Rechnungen an PNP-$(H_2O)_n$ mit n=0,20,50,100 und dem DZ- und ADZ-Basissatz als auch die PERI-CC2-Rechnung an PNP-$(H_2O)_{232}$ ergeben eine $\pi\pi^*$-Anregung für den S_1-Zustand. Beim S_2-Zustand ($n\pi^*$) sind zum Teil die H_2O-Moleküle an der Anregung beteiligt, sodass die S_2-Anregungsenergien für die hier verwendeten PNP-$(H_2O)_n$-Cluster mit n oszillieren und hier nicht weiter diskutiert werden.

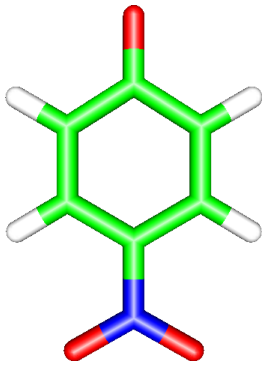
Der Einfluss des Basissatzes auf die Anregungsenergien ist für PNP im Vakuum enorm. Die zusätzlichen difusen Basisfunktionen des ADZ-Basissatzes (1s1p für das H-Atom und 1s1p1d für das C-, N- und O-Atom) im Vergleich zum DZ-Basissatz führen zu einer Absenkung von S_1 um 0,36 eV. Da difuse Basisfunktionen einen erheblichen Beitrag zur Energie von Anionen mit schwach gebundenen Elektronen haben,[111] ist die Empfindlichkeit der Anregungsenergie auf den Basissatz nicht ungewöhnlich. Diese Basissatz-Abhängigkeit wird allerdings drastisch reduziert, sobald das negative geladene PNP-Anion mit dem Wasser-Cluster in Wechselwirkung tritt. Bei PNP-$(H_2O)_{50}$ ist der Unterschied nur noch 0,06 eV. Dies kann einerseits auf die Ladungsabschirmung durch die O-H-Dipole und andererseits auf die Basissatz-Vergrößerung durch die zusätzlichen Wasser-Moleküle zurückgeführt werden.

Es ist für PNP-$(H_2O)_{20}$ mit 1 086 Basisfunktionen noch möglich eine $\mathcal{N}^5$-skalierende RI-CC2-Rechnung durchzuführen und damit die PNO-Fehler in den Anregungsenergien zu vergleichen. In Tab. 5.1 sind die PNO-CC2/ADZ-Anregungsenergien ω_{PNO} der tiefsten fünf Zustände zusammen mit dem PNO-Fehler $\Delta\omega$ dargestellt. Die Fehler sind in einem Bereich von 2 bis 17 meV und damit bis auf den tiefsten Zustand etwas größer als der mit $\sqrt{T_{\mathrm{PNO}}}$ abgeschätzte Fehler (2,7 meV). Man kann anhand der Ergebnisse aus Abs. 3.6 annehmen, dass dieser auch für größere Wasser-Cluster nicht signifikant steigen wird.

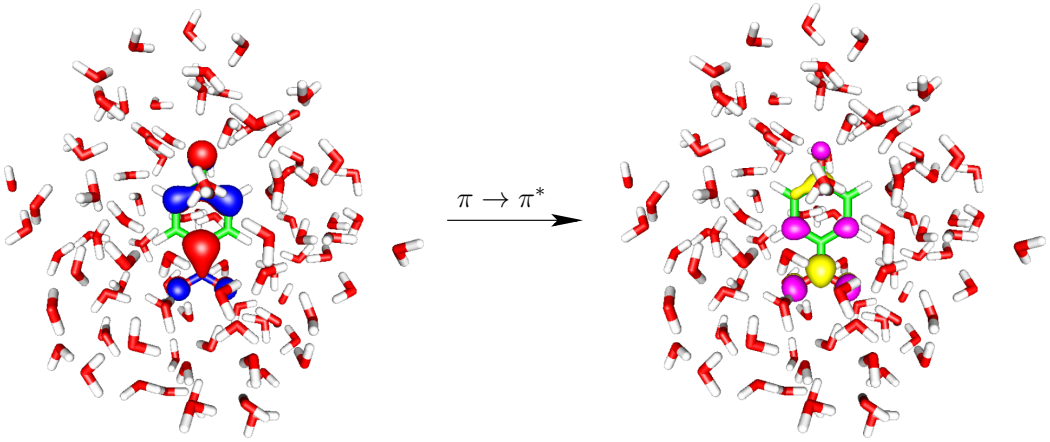
Die PERI-CC2 Anregungsenergie des S_1-Zustands ist mit 0,18 eV deutlich unter dem konvergierten Ergebnis der supermolekularen PNO-CC2-Methode im gleichen Basissatz (ADZ). Damit ist dieser energetische Unterschied deutlich größer als der abgeschätzte PNO-Fehler. Ein direkter Vergleich zwischen den Anregungsenergien aus der supermolekularen und der PE-Methode ist jedoch nur eingeschränkt möglich. Zum einen beschreibt die PE-Methode die Polarisierung der Umgebung, was in einer supermolekularen CC2-Methode im wesentlichen nur unkorreliert erfolgt. Zum anderen ist beim Vergleich mit experimentellen Daten nicht das Ergebnis einer einzelnen Konfiguration entscheidend, sondern die gemittelten Ergebnisse mehrerer Konfigurationen. Die Anregungsenergie mit PERI-CC2 ist für die hier



(a)



(b)



(c)

Abbildung 5.1 PNO-CC2-Anregungsenergien ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$) des S_1-Zustands (a) von *p*-Nitrophenolat (PNP) (b) im Vakuum und solvatisiert mit 20, 50 und 100 Wassermolekülen. Die NTOs des S_1-Zustands sind für PNP-$(H_2O)_{100}$ in (c) gezeigt.

Tabelle 5.1 PNO-CC2-Anregungsenergien ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$) ω_{PNO} und PNO-Abschneidefehler $\Delta\omega$ für die tiefsten 5 angeregten Zustände des PNP-$(H_2O)_{20}$-Clusters mit dem Basissatz ADZ.

S_k	ω_{PNO} in eV	$\Delta\omega$ in meV
1	3,10	-2
2	3,46	17
3	3,91	11
4	4,04	3
5	4,32	-5

untersuchte Konfiguration zwar sehr nah an dem statischen Mittelwert, für die supermolekulare PNO-CC2-Methode wurden aber nur Anregungsenergien einer einzigen Konfiguration berechnet. Ob die Anregungsenergien mit der supermolekulare PNO-CC2-Methode für diese Konfiguration auch in der Nähe des dazugehörigen Mittelwerts liegen, kann nicht vorausgesetzt werden. Nichtsdestotrotz ist der Unterschied in den CC2-Anregungsenergien mit der supermolekularen und der PE-Methode auffällig hoch und die Vermutung liegt nahe, dass die PE-Methode für dieses System weniger geeignet ist und die Solvenzverschiebung überschätzt wird. Eine mögliche Ursache der Überschätzung der Solvenzverschiebung ist die fehlende Beschreibung der Pauli-Repulsion im PE-Modell. Diese verhindert, dass sich zwei Elektronen mit gleichen Spin beliebig nahe kommen. Eine weitere Ursache der Überschätzung könnte die fehlende Dispersionswechselwirkung zwischen QM- und MM-System sein, da im PE-Modell nur Punktpolarisierbarkeiten mit berücksichtigt werden. Allerdings würde man aller Wahrscheinlichkeit nach eine höhere Genauigkeit mit dem PE-Modell erhalten, wenn die H_2O-Moleküle der ersten Solvatations-Schale in der Nähe des negativen Ladungszentrums Teil des QM-Systems wären. Ein weiteres Indiz für die höhere Genauigkeit des supermolekularen Ansatzes gegenüber der PE-Methode ist der Vergleich mit der experimentellen Absorptionsenergie[154], die sich nur um 0,01 eV von der PNO-CC2/ADZ Anregungsenergie von PNP-$(H_2O)_{50}$ unterscheidet. Die gute Übereinstimmung kann jedoch nur das Ergebnis einer günstigen Fehlerkompensation sein. Schon allein der methodische Fehler (MAE) von CC2 liegt in der Größenordnung von 0,2 eV.[73] Es ist auch zu beachten, dass hier kein Schwingungsbeitrag zur Anregungsenergie sowohl für die PERI-CC2 als auch die supermolekularen PNO-CC2-Rechnungen verwendet wurde. Zudem wird ein Vergleich mit dem Experiment dadurch erschwert, dass im Experiment verschiedene Konfigurationen gleichzeitig gemessen werden. Dass *p*-Nitrophenol einen ähnlichen pK_a-Wert (7,15) wie Wasser hat, ermöglicht auch eine Protonierung des PNP-Anions durch die H_2O-Moleküle und erhöht damit die Anzahl der möglichen Protonierungszustände enorm.
Um die Solvenzverschiebung zu berechnen, werden neben den Anregungsenergien in Lösung auch die im Vakuum benötigt. Wie eben gezeigt wurde, ist der Einfluss der zusätzlichen difusen Basisfunktionen zum DZ-Basissatz auf die Anregungsenergie des PNP-Anions im

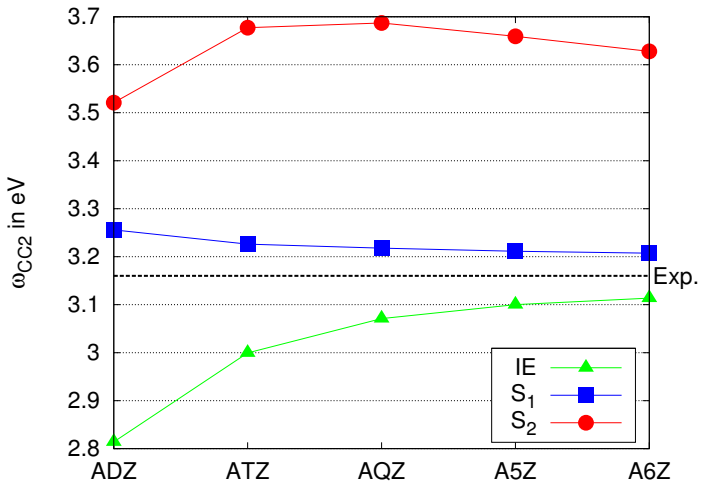


Abbildung 5.2 Ionisierungs- (IE) und Anregungsenergien vom S_1- und S_2- Zustand mit der Methode RI-CC2 und den Basissätzen aug-cc-pVXZ (AXZ), wobei X=D,T,Q,5 oder 6 ist. Der experimentelle Wert ist Ref. 158 entnommen.

Vakuum sehr stark. Die Abhängigkeit der CC2-Ergebnisse von der Größe der difusen Basis ist daher für die beiden tiefsten angeregten Zustände und die Ionisierungsenergie (IE) in Abb. 5.2 gezeigt. Für alle hier präsentierten Basissätze, d. h. aug-cc-pVXZ (AXZ) mit X=D, T, Q[111,112], 5[111,155] oder 6[156,157], bleibt die tiefste IE unter dem S_1-Zustand. Es ist daher nicht klar, ob im Experiment eine Ionisierungs- oder tatsächlich eine Anregungsenergien gemessen wurde. Ferner kommt erschwerend hinzu, dass die Anregungs- bzw. Ionisierungsenergien in Ref. 158 durch Photodissoziation des PNP-Anions in der Gasphase bestimmt wurden, wodurch das Spektrum nur eine geringe Auflösung hat.

Die $\pi\pi^*$-Anregung in den ersten angeregten Zustand erfolgt für alle Wasser-Cluster innerhalb des PNP-Anions. Damit ist die Größe des Chromophors, an der die elektronische Anregung erfolgt, unabhängig von der Größe des $(H_2O)_n$-Clusters. Wie im Abs. 3.6 gezeigt wurde, bleibt für solche Systeme die Anzahl der PNOs des angeregten Zustands unabhängig von der Größe des gesamten Systems. Die Anzahl der PNOs des Grundzustands wächst jedoch linear mit der Größe des Gesamtsystems an. Genau das kann auch für die PNP-Wasser-Cluster in Abb. 5.3 beobachtet werden. In der DZ- und ADZ-Basis wächst die Anzahl der PNOs des Grundzustands immer weiter mit der Wasser-Cluster-Größe. Durch die zusätzlichen difusen Basisfunktionen im ADZ-Basissatz erhält man deutlich mehr PNOs als mit dem DZ-Basissatz. Das führt dazu, dass obwohl man für PNP-$(H_2O)_{50}$ im DZ-Basissatz (1 360 AOs) etwas mehr AOs verwendet als für PNP-$(H_2O)_{20}$ im ADZ-Basissatz (1 086 AOs), die Anzahl der PNOs in der ADZ-Basis ca. dreimal so groß ist wie mit DZ. Auch die Anzahl der PNOs unterscheidet sich für einen bestimmten Cluster mit verschiedenen Basissätzen deutlich. Bei PNP-$(H_2O)_{50}$ sind es über 10^6 PNOs mit der ADZ-Basis aber nur ca. $1{,}5 \cdot 10^5$ mit der DZ-Basis, was fast einer Größenordnung entspricht. Man kann

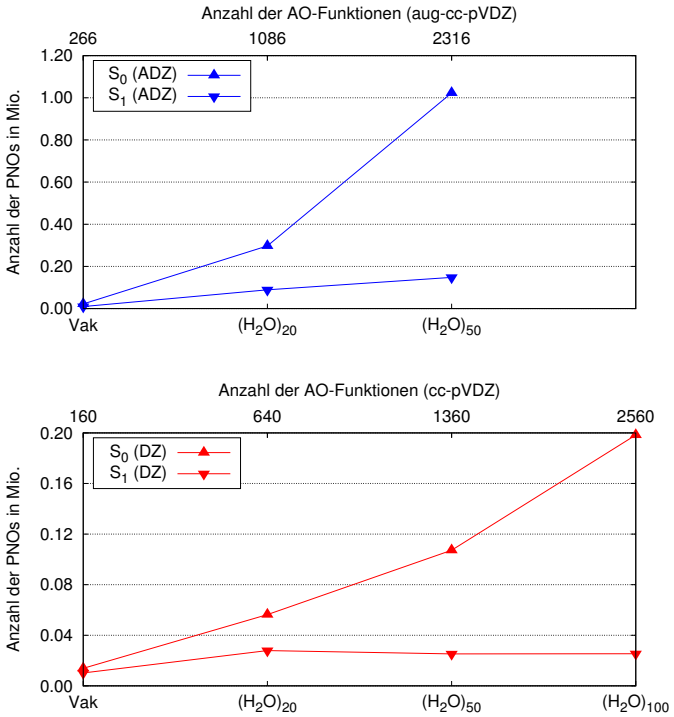


Abbildung 5.3 Anzahl der PNOs für den Grund- (S_0) und ersten angeregten Zustand (S_1) von PNP im Vakuum (Vak.) bzw. $(H_2O)_n$-Cluster (n=20,50,100) mit den Basissätzen DZ und ADZ.

zudem einen deutlichen Unterschied zwischen der Anzahl der PNOs vom Grund- und angeregten Zustand feststellen.[I] Bei den größten Clustern in der DZ- bzw. ADZ-Basis, d. h. PNP-$(H_2O)_{100}$ und PNP-$(H_2O)_{50}$, ist die Anzahl der PNOs von S_1 annähernd zehn mal kleiner als die im Grundzustand S_0. Während im ADZ-Basissatz die Anzahl der PNOs von S_1 bei PNP-$(H_2O)_{50}$ weiterhin leicht zunimmt, ist sie für DZ bereits bei PNP-$(H_2O)_{20}$ konvergiert und ändert sich kaum noch. Die Berechnung eines noch größeren Clusters im DZ-Basissatz wäre daher technisch kein Problem. Zum einen benötigt das Lösen der CC-Gleichungen des Grundzustands nur wenige Iterationen, zum anderen tragen, wie Abs. 4.1 gezeigt hat, die t_{μ_2}-abhängigen Terme σ^0_{ai} und σ^I_{ai} nur marginal zur Gesamtrechenzeit der Rechtstransformation bei. Da die Anregungsenergien mit PNO-CC2/DZ sich von PNP-$(H_2O)_n$ mit n=50,100 kaum unterscheiden, sind Rechnungen an größeren Clustern jedoch nicht sinnvoll. Wichtiger wäre es zu wissen, ob die PNO-CC2/ADZ-Anregungsenergien von PNP-$(H_2O)_{100}$ vergleichbar sind mit denen von PNP-$(H_2O)_{50}$. Mit der jetzigen PNO-CC2-

[I] Die hier gezeigte Anzahl der PNOs von S_1 wurde mit dem CIS-Startvektor bestimmt. Diese hat sich bei den weiteren Neuberechnungen der PNOs von S_1 nur wenig verändert.

Implementierung konnte diese Rechnung mit $T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$ leider nicht mehr erfolgreich durchgeführt werden, da die Festplattenkapazität (1,8 TB) nicht ausreichte. Mit einer Distributed-Memory-Parallelisierung, die derzeit noch nicht zur Verfügung steht, wäre diese Rechnung jedoch problemlos durchführbar.

5.2 Rylendiimide

Perylendiimid[159] (**1** in Abb. 5.4) wird als Farbstoff bzw. Pigment in einer Reihe von Anwendungen wie Farbstoff-Lasern[160], Leuchtdioden[161] oder molekularen Schaltern[162] verwendet.[163] Durch zusätzliche Naphthalin-Einheiten entlang der Molekülachse oder Einführung von Substituenten in der sogenannten Bay-Region (siehe Abb. 5.4) kann der Absorptions- bzw. Emissionsbereich dieser Farbstoffe verändert und für die jeweilige Anwendung eingestellt werden.[163,164] Ausgehend von **1** erhält man durch Einführung einer weiteren und zwei weiterer Naphthalin-Einheiten Terrylendiimid[165] (**2** in Abb. 5.4) bzw. Quaterrylentetracarboxydiimid[166,167] (**3** in Abb. 5.4). Deren Anregungsenergien aus den in Lösung gemessenen Absorptionsspektren sind im Vergleich zu denen von **1** rotverschoben.[165–167] Eine Rotverschiebung der Anregungsenergien konnte auch durch Substitution der H-Atome gegen die Piperidinyl-Reste in den vier Bay-Regionen von **2** zu **2b** experimentell beobachtet werden.[164]
In diesem Abschnitt sollen Anregungsenergien von **1**-**3** bzw. **2b** und **3b** aus Abb. 5.4 mit der PNO-CC2-Methode berechnet und deren elektronische Anregungen analysiert werden. Da für diese Farbstoffe bisher weder Strukturen noch Anregungsenergien publiziert wurden, mussten zuerst Gleichgewichtsstrukturen bestimmt werden. Dazu wurde das B3LYP-Dichtefunktional[136–138] und der Basissatz def2-TZVP[139] verwendet. Die Geometrieoptimierung wurde mit dem Turbomole-Paket[134] durchgeführt. Verschiedene Startstrukturen wurden erzeugt und optimiert. Die Konformere der Rylendiimide mit der tiefsten Energie sind in Abb. 5.4 sowohl mit Blickrichtung senkrecht und parallel zum konjugierten π-System dargestellt. Beim Vergleich der nicht substituierten Rylendiimide **1**-**3** erkennt man, dass das π-System in **1** leicht verdrillt ist (6,3 °) im Unterschied zu **2** (0,7 °) und **3** (0,9 °). Aufgrund des geringeren Abstands der beiden 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppen in **1** (12,1 Å) ist die sterische Hinderung dieser Gruppen größer als in **2** (16,4 Å) und **3** (20,7 Å), sodass eine Verdrillung trotz der Deformation des starren konjugierten π-Systems energetisch günstiger ist. Eine Verdrillung des konjugierten π-Systems ist auch bei den substituierten Rylendiimiden **2b** (49,5 °) und **3b** (52,9 °) zu beobachten, was durch die sterische Hinderung der H-Atome in der Piperidinyl-Gruppen mit den benachbarten H-Atomen des π-Systems bzw. den H-Atomen der nächsten Piperidinyl-Gruppe verursacht wird.

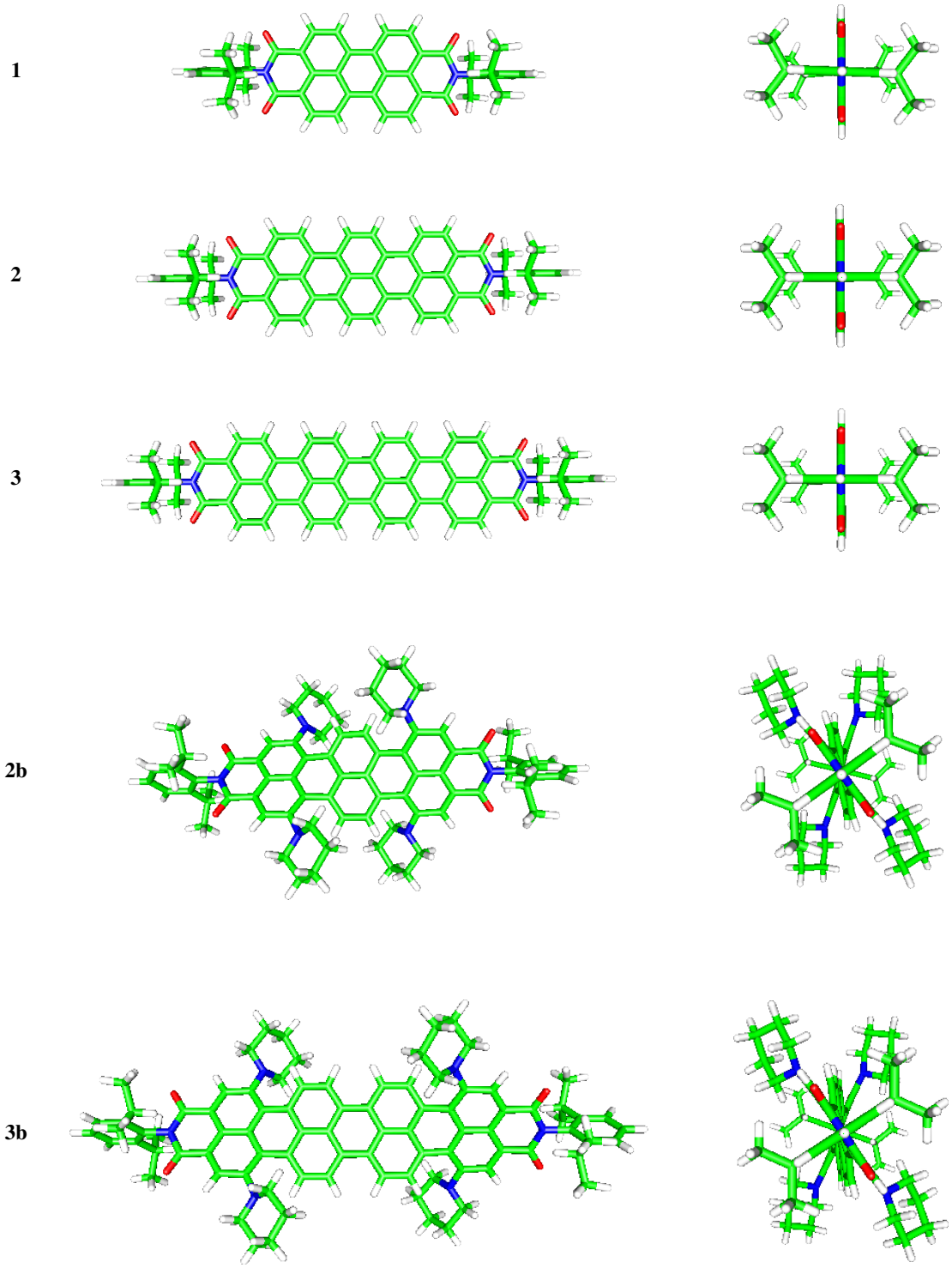


Abbildung 5.4 Optimierte Strukturen (B3LYP/def2-TZVP) der Rylendiimide mit Blickrichtung senkrecht und parallel zum konjugierten π-System: Perylendiimid **1**, Terrylendiimid **2**, Quaterrylentetracarboxydiimid **3** und mit Piperidinyl substituiertes Terrylendiimid **2b** und Quaterrylentetracarboxydiimid **3b**.

Tabelle 5.2 PNO-CC2/DZ Anregungsenergien ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$) in eV für die fünf tiefsten Zustände der Rylendiimide **1-3** und **2-3b**.

Mol.	S_1		S_2		S_3		S_4		S_5	
	ω	Char.	ω	Char.	ω	Char.	ω	Char.	ω	Char.
1	2,69	$\pi\pi^*$	3,42	$n\pi^*$	3,43	$n\pi^*$	3,57	$\pi\pi^*$	3,79	$\pi\pi^*$
2	2,17	$\pi\pi^*$	3,18	$\pi\pi^*$	3,38	$\pi\pi^*$	3,44	$\pi\pi^*$	3,45	$\pi\pi^*$
3	1,84	$\pi\pi^*$	2,68	$\pi\pi^*$	2,92	$\pi\pi^*$	3,09	$\pi\pi^*$	3,31	$\pi\pi^*$
2b	1,68	$\pi\pi^*$	2,53	$\pi\pi^*$	2,56	$\pi\pi^*$	2,59	$\pi\pi^*$	2,64	$\pi\pi^*$
3b	1,52	$\pi\pi^*$	2,30	$\pi\pi^*$	-	-	-	-	-	-

Die vertikalen Anregungsenergien der fünf tiefsten Zustände wurden für die Rylendiimide **1-3** und **2-3b** mit der PNO-CC2-Methode ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$) im Basissatz DZ berechnet und sind in Tab. 5.2 dargestellt. Bei allen CC2-Rechnungen wurden die $1s^2$-Elektronen der C-, N- und O-Atome eingefroren. Beim Vergleich der Anregungsenergien von Perylendiimid **1** mit seinen größeren Homologen **2** und **3** fällt auf, dass die in Tab. 5.2 gezeigten Anregungsenergien mit der Systemgröße kleiner werden, was auf die systematische Vergrößerung des konjugierten π-Systems um jeweils eine Naphthalin-Einheit zurückzuführen ist. Konjugierte π-Systeme können qualitativ mit dem Modell des Teilchens im Kasten mit einem unendlich hohen Potenzial am Kastenrand beschrieben werden.[168] In diesem Modell sinken die Anregungsenergien mit der Kastenlänge. Diese Absenkung der Zustände bei Vergrößerung des π-Systems wirkt sich auch auf den Charakter der tiefsten Zustände von **1-3** aus. Bei dem S_2 und S_3 Zustand von **1** handelt es sich $n\pi^*$-Anregungen aus den freien Elektronenpaaren der beiden O-Atome aus jeweils einer Amid-Gruppe ins konjugierte π-System. Der Übergang in den S_1-, S_4- und S_5-Zustand erfolgt jeweils durch eine $\pi\pi^*$-Anregungen innerhalb des konjugierten π-Systems. Bei den größeren Homologen **2** und **3** findet man keine $n\pi^*$-Anregungen mehr unter den tiefsten Zuständen, da die $\pi\pi^*$-Anregungen aufgrund der Vergrößerung des konjugierten π-Systems um eine Naphthalin-Einheit abgesenkt wurden.

Auch die Substitution der H- gegen die Piperidinyl-Gruppen in den Bay-Regionen führt für die schraubenartigen Rylendiimide **2b** und **3b** zu einer Rotverschiebung der Anregungsenergien um 0,49 bzw. 0,31 eV (siehe Tab. 5.2). Für **2b** wurde diese auch experimentell durch den Vergleich der jeweils intensivsten Bande im Absorptionsspektrum von **2** und **2b** gelöst in $CHCl_3$ bestimmt und beträgt 0,37 eV. Bei **2b** und **3b** sind die freien Elektronenpaare am N-Atom Teil des konjugierten π-Systems, was durch die Verdrillung des Moleküls erreicht wird. Zum einen ist das konjugierte π-System von **2b** und **3b** damit größer als das von **2** und **3**, zum anderen handelt es sich bei der Piperidinyl-Gruppe um einen Elektronen-Donator, der zusammen mit den Amid-Gruppen ein Push-Pull-System bildet. Die Anregungsenergien von **2b** und **3b** könnten dadurch gegenüber denen von **2** und **3** rotverschoben sein. Würde man in **2b** bzw. **3b** die Piperidinyl-Gruppen durch H-Atome ersetzen und mit diesen Struk-

Tabelle 5.3 PNO-CC2-Anregungsenergien des tiefsten angeregten Zustands mit den Basissätzen DZ und ADZ. Das experimentelle Absorptionsspektrum wurde in Lösung gemessen. Die Einheit ist eV. Anmerkungen: * aus Ref. 167 gelöst in CH_2Cl_2, † aus Ref. 165 gelöst in $CHCl_3$.

Mol.	DZ	ADZ	Exp.
1	2,69	2,59	2,42*
2	2,17	2,09	1,91†

turen die Anregungsenergien berechnen, könnte man überprüfen, ob die Rotverschiebung durch die Verdrillung des konjugierten π-Systems und/oder den Elektronen schiebenden Effekt der Piperidinyl-Gruppen hervorgerufen wird. Dieses wurde allerdings noch nicht getan und soll Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Für die Rylendiimide **1**-**2** wurde zudem der tiefste angeregte Zustand mit der PNO-CC2-Methode im Basissatz ADZ berechnet und mit den experimentellen Absorptionsspektren aus Ref. 165 und 167 verglichen, die in den Lösungsmitteln CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ gemessen wurden. Diese sind zusammen mit den PNO-CC2-Anregungsenergien im DZ-Basissatz in Tab. 5.3 dargestellt. Die Verwendung der difuseren Basis (ADZ) verursacht eine Rotverschiebung der Anregungsenergien von bis zu 0,10 eV und ist damit vergleichbar mit der des solvatisierten PNPs (0,06 eV für PNP-$(H_2O)_{50}$). Der Unterschied zu den experimentellen Absorptionsenergien wird dabei geringer und ist mit der ADZ-Basis nicht größer als 0,18 eV. Damit liegen die PNO-CC2-Anregungsenergien mit der ADZ-Basis im Bereich des methodischen Fehlers (MAE) der CC2-Methode[73] (0,2 eV). Allerdings kann der Vergleich der vertikalen Anregungsenergien im Vakuum mit experimentellen Werten nur ein grober Anhaltspunkt sein, da die experimentellen Spektren in den polaren Lösungsmitteln Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Chloroform ($CHCl_3$) gemessen wurden. Der Einfluss der aprotischen Lösungsmittel CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ auf die Anregungsenergien wird aufgrund der schwächeren Wechselwirkung weniger gravierend sein als der von Wasser auf das PNP-Anion. Der Einfluss der Dispersionswechselwirkung zwischen den Lösungsmittel-Molekülen und dem Rylendiimid auf deren Struktur und damit auch auf die Anregungsenergien kann jedoch beim Vergleich mit dem Experiment nicht völlig vernachlässigt werden.

Die Gesamtzahl der PNOs aus den PNO-CC2-Rechnungen ($T_{\mathrm{PNO}} = 10^{-8}$) ist für die nicht substituierten Rylendiimide **1**-**3** in Abb. 5.5 dargestellt.[II] Obwohl an allen Anregungen das konjugierte π-System beteiligt ist, was den Hauptteil des Moleküls ausmacht, ist die Anzahl der PNOs des S_1-Zustands für die DZ-Basis 2–3 mal und für die ADZ-Basis 7–8 mal kleiner als die Anzahl der PNOs des Grundzustands. Dieser Unterschied ist v. a. für die ADZ-Basis unerwartet hoch und genauso groß wie für den S_1-Zustand des PNP-$(H_2O)_{50}$-

[II] Die hier gezeigte Anzahl der PNOs von S_1 wurde mit dem CIS-Startvektor bestimmt. Diese hat sich bei den weiteren Neuberechnungen der PNOs von S_1 nur wenig verändert.

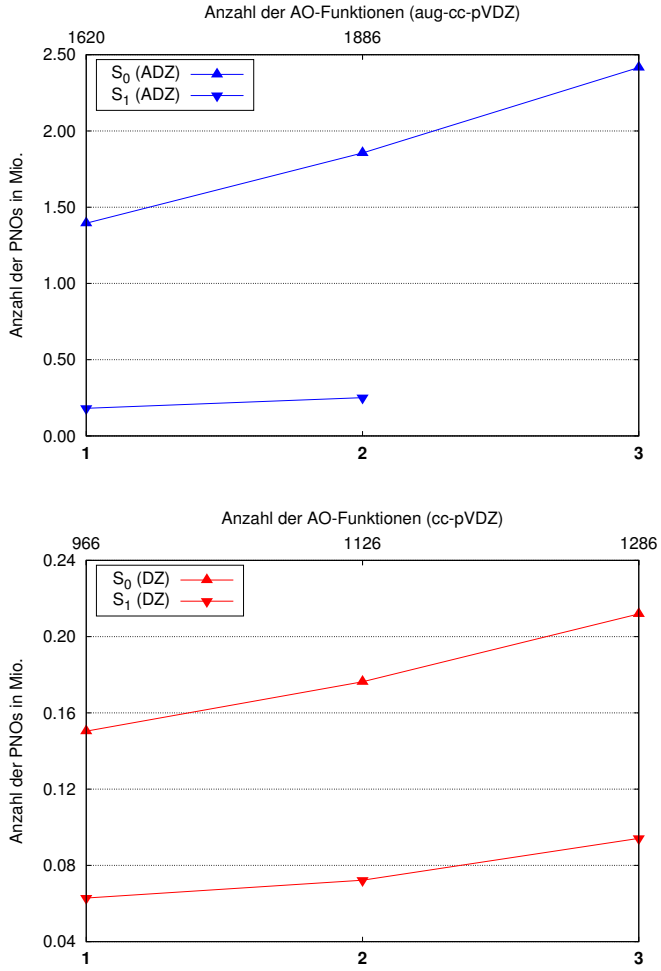


Abbildung 5.5 Anzahl der PNOs ($T_{PNO} = 10^{-8}$) für den Grund- (S_0) und ersten angeregten Zustand (S_1) von **1-3** mit dem Basissatz DZ und ADZ.

Cluster. Das Chromophor der $\pi\pi^*$-Anregung von PNP-$(H_2O)_{50}$ ist jedoch deutlich kleiner als das konjugierte π-System der Rylendiimide **1- 3** (14 Atome in PNP gegen 38 und 64 Atome in **1** und **3**). Auch das Anwachsen der PNO-Basis mit der Basissatzgröße ist für den Grund- und ersten angeregten Zustand unterschiedlich. Für S_0 wächst die Anzahl der PNOs beim Vergleich von DZ und ADZ um einen Faktor 9–12 an. Das ist in der gleichen Größenordnung wie für den PNP-$(H_2O)_{50}$-Cluster. Für den S_1-Zustand der Rylendiimide **1-2** wächst die Anzahl der PNOs nur um einen Faktor 2–4 mit dem Basissatz an. Hingegen ist für den S_1-Zustand von PNP-$(H_2O)_{50}$ die Anzahl der PNOs in der ADZ-Basis sechs mal so groß wie die in der DZ-Basis. Eine mögliche Erklärung wäre, dass langreichweitige und intermolekulare Korrelationseffekte von den H_2O-Molekülen auf das PNP-Chromophor sich

erst bei Verwendung von difusen Basisfunktionen bemerkbar machen. Hingegen können bei den Rylendiimiden langreichweitige und intramolekulare Korrelationseffekte aufgrund des konjugierten π-Systems bereits mit der nicht difusen DZ-Basis beschrieben werden.

5.3 Zusammenfassung

Das erste System, für das in diesem Kapitel Anregungsenergien mit der PNO-CC2-Methode berechnet wurden, ist PNP in Wasser. Ausgehend von PNP im Vakuum werden durch das sukzessive Hinzufügen von H_2O-Molekülen die Anregungsenergien stark abgesenkt, 0,46 eV für den Basissatz DZ und 0,16 eV für ADZ Dabei wird der enorme Unterschied zwischen den S_1-Anregungsenergien mit den Basissätzen DZ und ADZ bei einer Vergrößerung des H_2O-Clusters von ursprünglich 0,36 (PNP im Vakuum) auf 0,06 eV (PNP-$(H_2O)_{50}$) verringert. Die CC2-Anregungsenergie mit einer polarisierbaren Einbettung (QM/MM) liegt mit 0,18 eV deutlich unterhalb der PNO-CC2-Anregungsenergie. Das ist mehr als sechs mal so hoch wie der zu erwartende PNO-Abschneidefehler, sodass die Verwendung der PE-Methode für dieses System problematisch ist. Auch die experimentelle Bestimmung des Solvenzverschiebung ist für dieses System mehr als schwierig. Einerseits liegt im Vakuum die tiefste Ionisierungsenergie unterhalb der tiefsten Anregungsenergie (zumindest mit CC2). Andererseits lassen sich im Wasser aufgrund des pK_a-Wertes von *p*-Nitrophenol (7,15) sowohl die PNP- als auch die OH-Anionen leicht protonieren, wodurch unzählige Protonierungszustände und energetisch günstige Konfigurationen möglich sind. Da die elektronische Anregung für den tiefsten Zustand innerhalb des PNP-Moleküls erfolgt, wächst nur die Anzahl der PNOs des Grundzustands stetig mit jedem weiteren Wassermolekül an. Die Anzahl der PNOs für S_1 wird schnell unabhängig von der Größe des Wasser-Clusters und ist für die größten hier untersuchten Systeme annähernd zehn mal kleiner als die für S_0.
Das zweite System von Molekülen, für das in diesem Kapitel CC2-Anregungsenergien mit der PNO-Methode berechnet wurden, sind die Rylendiimide. Im Einklang mit den Anregungsenergien aus den experimentellen Absorptionsspektren werden die tiefsten CC2-Anregungsenergien bei Vergrößerung des konjugierten π-Systems, in dem die elektronische Anregung in die tiefsten Zuständen stattfindet, rotverschoben. Durch die Einführung von Piperidinyl-Resten in der sogenannten Bay-Region wird das konjugierte π-System verdrillt und vergrößert. Die tiefsten CC2-Anregungsenergien der substituierten Rylendiimide sind im Vergleich zu den nicht substituierten rotverschoben, was auch in den gemessen Absorptionsspektren beobachtet wurde. Obwohl das konjugierte π-System, in dem die elektronische Anregung in die tiefsten Zustände stattfindet, den größten Teil der untersuchten Rylendiimide ausmacht, ist die Größe der PNO-Basis der angeregten Zustände deutlich (bis zu einem Faktor acht) kleiner als die des Grundzustands.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie PNOs für eine effiziente und gleichzeitig genaue Berechnung von Coupled-Cluster-Anregungsenergien im Formalismus der Antwort-Theorie verwendet werden können. Anhand der störungstheoretischen Doubles-Korrektur zum CIS konnte gezeigt werden, dass für angeregte Zustände PNOs völlig analog durch eine Analyse der Doubles-Amplituden der angeregten Zustände erzeugt werden können. Dabei erhält man für Anregungsenergien eine systematische Kompensation der PNO-Fehler, wenn man die Doubles-Amplituden des Grundzustands und die der angeregten Zustände in einer eigenen zustandsspezifischen PNO-Basis entwickelt. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die abgeschnittene PNO-Basis des Grundzustands linear mit der Systemgröße skaliert und die der angeregten Zustände linear mit der Größe der Chromophore, zwischen denen die Anregungen stattfinden. Damit ist die PNO-Basis der angeregten Zustände für ausgedehnte Moleküle deutlich kleiner als die des Grundzustands. Die PNO-Erzeugung hat bei der Verwendung von kanonischen Molekülorbitalen eine intrinsische $\mathcal{N}^5$-Skalierung. Durch die Einführung einer OSV-Basis als Zwischenschritt und einer lokalen RI-Näherung zur Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale können PNOs mit einer $\mathcal{N}^3$-Skalierung berechnet werden. Des Weiteren hat diese Arbeit gezeigt, dass anders als bei der Berechnung der Korrelationsenergien für den Grundzustand die Vernachlässigung der Außerdiagonalelemente der Fock-Matrix bei der PNO-Erzeugung zu deutlich höheren Fehlern bei der Berechnung von Ladungstransfer-Anregungen führen kann. Durch die Verwendung der numerischen Laplace-Transformation bei der PNO-Erzeugung für ausgewählte Paare können diese Fehler jedoch reduziert werden und sind mit PNO-Fehlern von lokalangeregten Zuständen vergleichbar. Damit kann man festhalten, dass auch bei der Berechnung von Anregungsenergien PNOs einen kompakten Satz von virtuellen Orbitalen darstellen, die zudem effizient erzeugt werden können.
Nicht nur die Erzeugung von PNOs sondern auch die Skalierung von Methoden zweiter Ordnung kann durch die PNO- und lokale RI-Näherung auf $\mathcal{N}^3$ reduziert werden. Abhängig von der Basissatzgröße ist die Berechnung der zeitbestimmenden Schritte in der hier entwickelten PNO-CC2-Implementierung bereits für Moleküle mit weniger als 30 Atomen schneller als in der konventionellen (RI-CC2-)Implementierung, selbst wenn dabei ein eher konservativer PNO-Schwellenwert verwendet wird. Bei der einfachsten Methode höherer Ordnung für angeregte Zustände, ADC(2)-x, skalieren die zusätzlichen Terme linear mit der Systemgröße und tragen für ausgedehnte Systeme weit weniger zur Rechenzeit bei, als die von ADC(2). Hingegen dominiert die Berechnung der Integrale mit vier virtuellen Indices die Rechenkosten der derzeitigen Implementierung von PNO-ADC(2)-x. Es wurde

in dieser Arbeit auch gezeigt, dass bei der Eigenwertbestimmung der Jacobi-Matrix mit dem Davidson-Algorithmus durch die Verwendung von zustandsspezifischen PNO-Basen zwei weitere Komplikation auftreten: die fehlende Selbstkonsistenz der PNOs und die quadratische Skalierung beim Berechnen der Jacobi-Matrix im reduzierten Raum. Die fehlende Selbstkonsistenz der PNOs konnte durch die Einführung eines Kriteriums für eine Neuerzeugung der PNOs, das die Iterationen im DA möglichst gering hält, behoben werden. Die quadratische Skalierung mit der Anzahl der Zustände wurde durch die Verwendung eines Single-State-DAs umgangen, der näherungsweise höhere Zustände durch Herausprojizieren der bereits bestimmten Schur-Vektoren aus der Jacobi-Matrix optimiert. Ein Vergleich der PNO-Fehler von der iterativen CC2- und der störungstheoretischen CIS(D)-Methode konnte zeigen, dass die zusätzlichen Fehler für die iterativen Methoden im Vergleich zum PNO-Abschneidefehler vernachlässigbar sind. Für die PNO-Implementierung von ADC(2)-x erhält man Fehler, die ca. 2 bis 5 mal so hoch sind wie die von PNO-CIS(D) und PNO-CC2. Dafür dass die Fehlerkompensation der Korrelationsbeiträge vom Grund- und angeregten Zustand für ADC(2)-x schwächer ist als für Methoden zweiter Ordnung und die Zusatzterme im Doubles-Doubles-Block der Jacobi-Matrix bei der PNO-Erzeugung nicht mitberücksichtigt werden, sind die erhöhten PNO-Fehler von ADC(2)-x eher moderat. Es ist aber davon auszugehen, dass für CC-Methoden höherer Ordnung wie CCSD und CC3, welche die Korrelationsbeiträge vom Grund- und angeregten Zustand in gleicher Ordnung beschreiben, die PNO-Fehler aufgrund einer günstigen Fehlerkompensation wieder sinken.

Mit der $\mathcal{N}^3$-skalierenden PNO-CC2-Implementierung wurden in dieser Arbeit zwei Systeme untersucht, die für die konventionelle CC2-Implementierung aufgrund der steilen $\mathcal{N}^5$-Skalierung außer Reichweite sind. Für das *p*-Nitrophenolat-Anion (PNP) gelöst in Wasser konnte durch PNO-CC2-Rechnungen an PNP-Wasser-Clustern gezeigt werden, dass die Absenkung der Anregungsenergie durch den Einfluss des Lösungsmittels mit einer QM/MM-Methode (PERI-CC2) überschätzt wird. Für die Rylendiimide konnte die experimentell beobachtete Rotverschiebung der Anregungsenergien sowohl bei der Vergrößerung des konjugierten π-Systems als auch bei der Einführung von sterisch anspruchsvollen und Elektronen schiebenden Substituenten bestätigt werden.

Der nächste Schritt wäre an einer effizienten PNO-Implementierung für CCSD-Anregungsenergien zu arbeiten. Neben der Implementierung der zusätzlichen Terme für die CCSD-Vektorfunktion und für die Rechtstransformation der CCSD-Jacobi-Matrix sollten zudem die zwei wesentlichen Schwachstellen der bisherigen Implementierung von CC2 und ADC(2)-x beseitigt werden. Die zum Teil hohe Anzahl an Iterationen im Single-State-DA für Zustände, die energetisch nah beieinander liegen, könnte mit einem Multi-State-DA verringert werden, der z. B. die Eigenwertgleichungen in einen Singles- und einen Doubles-Teil partitioniert. Ein weitaus größeres Hindernis für eine effiziente PNO-CCSD-Implementierung sind jedoch die hohen Rechenkosten der Integraltransformation in die PNO-Basis, was v. a. die Integrale mit vier virtuellen Indices betrifft. Eine mögliche Lösung des Problems wäre die Verwendung von OSVs als Zwischenschritt bei der Integral-Transformation. Ob damit ein Effizienzgewinn

erzielt werden kann, ist aber noch unklar.
Die Kosten sowohl der Integraltransformation als auch der Berechnung der Vektorfunktion und der Rechtstransformation könnten auch verringert werden, wenn man eine kleinere PNO-Basis verwendet, ohne dabei an Genauigkeit einzubüßen. Bereits Adamowicz und Bartlett [101] und Kurashige *et al.* [123] konnten für die Berechnung von Korrelationsenergien in einer abgeschnittenen FNO- bzw. OSV-Basis zeigen, dass durch die Minimierung des Hylleraas-Funktionals durch Ableitung nach den Amplituden und Koeffizienten der abgeschnittenen Orbitalbasis die Abschneidefehler verringert werden. Diese Strategie zur Verbesserung der Genauigkeit, ohne dabei gleichzeitig den Raum der abgeschnitten Orbitalbasis zu vergrößern, wäre auch ohne Weiteres auf PNOs von Grund- und angeregten Zuständen anwendbar. Zu klären wäre aber noch, ob die zusätzlichen Rechenkosten bei der Optimierung der PNOs nicht größer wären als der Effizienzgewinn bei der Integral-Transformation und bei der Berechnung der Vektorfunktion bzw. Rechtstransformation.
Ein langfristiges Ziel wäre, Anregungsenergien mit einer effizienten PNO-Implementierung von Methoden, die approximierte Triples enthalten, z. B. CC3, berechnen zu können. Da die methodischen Fehler dieser Methoden für einfach und doppelt angeregte Zustände nur wenige Hundertstel eV betragen, wäre eine PNO-CC3-Implementierung ein großer Schritt hin zur Vorhersagbarkeit von Anregungsenergien mittelgroßer Moleküle. Eine effiziente PNO-Implementierung für CCSD mit störungstheoretischen Triples [169,170] (CCSD(T)) wurde bereits von Riplinger *et al.* [67] für die Berechnung der Grundzustands-Korrelationsenergie präsentiert und eine Anpassung an die CC3-Methode wäre durchaus möglich.
Mittel- bzw. langfristig begnügt man sich nicht nur mit vertikalen Anregungsenergien, sondern möchte auch Übergangsmomente und Gradienten berechnen können. Diese werden für die Simulation von Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren benötigt.

Abkürzungsverzeichnis

ADC(2) bzw. ADC(2)-s	algebraisch-diagrammatische Konstruktion bis zur zweiten Ordnung
ADC(2)-x	erweiterte ADC(2)
AO	Atomorbital
AXZ	die Basissätze aug-cc-pVXZ mit X=D,T,Q,5,6
DFT	Dichtefunktional-Theorie
CC	Coupled-Cluster
CC2	Coupled-Cluster zweiter Ordnung mit Einfach- und Doppel-Anregungen
CCSD	Coupled-Cluster mit Einfach- und Doppel-Anregungen
CCSD(T)	CCSD mit störungstheoretischen Dreifach-Anregungen
CEPA	Coupled-Electron-Pair-Approximation
CI	Configuration-Interaction, Konfigurationswechselwirkung
CIS	Configuration-Interaction-Singles, Konfigurationswechselwirkung mit Einfach-Anregungen
CIS(D)	CIS mit störungstheoretischer (D)-Korrektur zweiter Ordnung
$CIS(D)_\infty$	CIS mit quasientartete störungstheoretische Korrektur zweiter Ordnung
CMO	kanonisches MO
CSF	Konfigurationszustandsfunktionen
CT	Ladungstransfer-Zustand
DA	Davidson-Algorithmus
DBQ	2,4-Dichloro-6-[p-(N,N-diethylamino)biphenylyl]-1,3,5-triazin
DIIS	Direct-Inversion-of-the-iterative-Subspace
DZ	der Basissatz cc-pVDZ
FCI	Full-Configuration-Interaction
FNO	Frozen-natural-Orbital
FB	Foster-Boys-Lokalisierung
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest-occupied-molecular-Orbital
IE	Ionisierungsenergie
LE	lokalangeregter Zustand
LUMO	Lowest-unoccupied-molecular-Orbital

MAE	mittlerer absoluter Fehler
MAX	maximaler absoluter Fehler
LMO	lokalisiertes MO
MCSCF	Multi-configurational-self-consistent-Field-Methode
MO	Molekülorbital
MP	Møller-Plesset-Störungstheorie
MP1	MP erster Ordnung
MP2	MP zweiter Ordnung
MP3	MP dritter Ordnung
MR	Multi-Reference-Methode
NTO	natürliches Übergangsorbital
OSV	orbitalspezifisches virtuelles Orbital
PAO	projiziertes AO
PE	polarisierbare Einbettung
PERI-CC2	PE-Methode für RI-CC2
PM	Pipek-Mezey-Lokalisierung
PNO	paarspezifisches natürliches Orbital
PNP	*p*-Nitrophenolat
QM/MM	Zerlegung des Systems in einen Teil, der quantenmechanisch (QM) und einen, der mit der klassischen Mechanik (MM) beschrieben wird.
RI	Resolution-of-the-Identity-Näherung
SOS-CC2	Scaled-opposite-spin-CC2
SOS-MP2	Scaled-opposite-spin-MP2
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktional-Theorie
Triade	Phenothiazin-Isoalloxazin-Pyren-Triade
TZVP	Triple-zeta-Valence-Polarization-Basissatz

Literaturverzeichnis

[1] Helgaker, T., Jørgensen, P. & Olsen, J. *Molecular electronic-structure theory* (Wiley, New York, 2000).

[2] Kutzelnigg, W. & Morgan, J. D. Rates of convergence of the partial-wave expansions of atomic correlation energies. *J. Chem. Phys.* **96**, 4484–4508 (1992).

[3] Klopper, W., Schütz, M., Lüthi, H. P. & Leutwyler, S. An ab initio derived torsional potential energy surface for $(H_2O)_3$. II. Benchmark studies and interaction energies. *J. Chem. Phys.* **103**, 1085–1098 (1995).

[4] Helgaker, T., Klopper, W., Koch, H. & Noga, J. Basis-set convergence of correlated calculations on water. *J. Chem. Phys.* **106**, 9639–9646 (1997).

[5] Kutzelnigg, W. r_{12}-Dependent terms in the wave function as closed sums of partial wave amplitudes for large l. *Theor. Chem. Acc.* **68**, 445–469 (1985).

[6] Hättig, C., Klopper, W., Köhn, A. & Tew, D. P. Explicitly correlated electrons in molecules. *Chem. Rev.* **112**, 4–74 (2012).

[7] Koch, H. & Jørgensen, P. Coupled cluster response functions. *J. Chem. Phys.* **93**, 3333–3344 (1990).

[8] Christiansen, O., Jørgensen, P. & Hättig, C. Response functions from Fourier component variational perturbation theory applied to a time-averaged quasienergy. *Int. J. Quantum Chem.* **68**, 1–52 (1998).

[9] Helgaker, T. *et al.* Recent advances in wave function-based methods of molecular-property calculations. *Chem. Rev.* **112**, 543–631 (2012).

[10] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).

[11] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).

[12] Almlöf, J., Fægri, K. & Korsell, K. Principles for a direct SCF approach to LICAO–MO *ab-initio* calculations. *J. Comp. Chem.* **3**, 385–399 (1982).

[13] Häser, M. & Ahlrichs, R. Improvements on the direct SCF method. *J. Comp. Chem.* **10**, 104–111 (1989).

[14] Vahtras, O., Almlöf, J. & Feyereisen, M. Integral approximations for LCAO-SCF calculations. *Chem. Phys. Lett.* **213**, 514–518 (1993).

[15] Schwegler, E. & Challacombe, M. Linear scaling computation of the Hartree–Fock exchange matrix. *J. Chem. Phys.* **105**, 2726–2734 (1996).

[16] Ochsenfeld, C., White, C. A. & Head-Gordon, M. Linear and sublinear scaling formation of Hartree-Fock-type exchange matrices. *J. Chem. Phys.* **109**, 1663–1669 (1998).

[17] Sierka, M., Hogekamp, A. & Ahlrichs, R. Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation. *J. Chem. Phys.* **118**, 9136–9148 (2003).

[18] Sałek, P. *et al.* Linear-scaling implementation of molecular electronic self-consistent field theory. *J. Chem. Phys.* **126**, 114110 (2007).

[19] Runge, E. & Gross, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997–1000 (1984).

[20] Gross, E. K. U. & Kohn, W. Local density-functional theory of frequency-dependent linear response. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2850–2852 (1985).

[21] Dreuw, A. & Head-Gordon, M. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chem. Rev.* **105**, 4009–4037 (2005).

[22] Fink, R. & Staemmler, V. A multi-configuration reference CEPA method based on pair natural orbitals. *Theor. Chim. Acta* **87**, 129–145 (1993).

[23] London, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik* **63**, 245–279 (1930).

[24] Häser, M. Møller-Plesset (MP2) perturbation theory for large molecules. *Theor. Chem. Acc.* **87**, 147–173 (1993).

[25] Ayala, P. Y. & Scuseria, G. E. Linear scaling second-order Møller-Plesset theory in the atomic orbital basis for large molecular systems. *J. Chem. Phys.* **110**, 3660–3671 (1999).

[26] Lambrecht, D. S., Doser, B. & Ochsenfeld, C. Rigorous integral screening for electron correlation methods. *J. Chem. Phys.* **123**, 184102 (2005).

[27] Doser, B., Lambrecht, D. S. & Ochsenfeld, C. Tighter multipole-based integral estimates and parallel implementation of linear-scaling AO-MP2 theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3335–3344 (2008).

[28] Stoll, H. The correlation energy of crystalline silicon. *Chem. Phys. Lett.* **191**, 548–552 (1992).

[29] Friedrich, J., Hanrath, M. & Dolg, M. Fully automated implementation of the incremental scheme: Application to CCSD energies for hydrocarbons and transition metal compounds. *J. Chem. Phys.* **126**, 154110 (2007).

[30] Ziółkowski, M., Jansík, B., Kjærgaard, T. & Jørgensen, P. Linear scaling coupled cluster method with correlation energy based error control. *J. Chem. Phys.* **133**, 014107 (2010).

[31] Pulay, P. Localizability of dynamic electron correlation. *Chem. Phys. Lett.* **100**, 151–154 (1983).

[32] Saebø, S. & Pulay, P. Local treatment of electron correlation. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **44**, 213–236 (1993).

[33] Hampel, C. & Werner, H.-J. Local treatment of electron correlation in coupled cluster theory. *J. Chem. Phys.* **104**, 6286–6297 (1996).

[34] Schütz, M. & Werner, H.-J. Local perturbative triples correction (T) with linear cost scaling. *Chem. Phys. Lett.* **318**, 370–378 (2000).

[35] Schütz, M. & Werner, H.-J. Low-order scaling local electron correlation methods. IV. Linear scaling local coupled-cluster (LCCSD). *J. Chem. Phys.* **114**, 661–681 (2001).

[36] Crawford, T. D. & King, R. A. Locally correlated equation-of-motion coupled cluster theory for the excited states of large molecules. *Chem. Phys. Lett.* **366**, 611–622 (2002).

[37] Korona, T. & Werner, H.-J. Local treatment of electron excitations in the EOM-CCSD method. *J. Chem. Phys.* **118**, 3006–3019 (2003).

[38] Kats, D., Korona, T. & Schütz, M. Local CC2 electronic excitation energies for large molecules with density fitting. *J. Chem. Phys.* **125**, 104106 (2006).

[39] Kats, D. & Schütz, M. A multistate local coupled cluster CC2 response method based on the Laplace transform. *J. Chem. Phys.* **131**, 124117 (2009).

[40] Mata, R. A. & Stoll, H. An incremental correlation approach to excited state energies based on natural transition/localized orbitals. *J. Chem. Phys.* **134**, 034122 (2011).

[41] Ledermüller, K., Kats, D. & Schütz, M. Local CC2 response method based on the Laplace transform: Orbital-relaxed first-order properties for excited states. *J. Chem. Phys.* **139**, 084111 (2013).

[42] Hohenstein, E. G., Parrish, R. M. & Martínez, T. J. Tensor hypercontraction density fitting. I. Quartic scaling second- and third-order Møller-Plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.* **137**, 044103 (2012).

[43] Hohenstein, E. G., Kokkila, S. I. L., Parrish, R. M. & Martínez, T. J. Quartic scaling second-order approximate coupled cluster singles and doubles via tensor hypercontraction: THC-CC2. *J. Chem. Phys.* **138**, 124111 (2013).

[44] Hohenstein, E. G., Kokkila, S. I. L., Parrish, R. M. & Martínez, T. J. Tensor hypercontraction equation-of-motion second-order approximate coupled cluster: Electronic excitation energies in time. *J. Phys. Chem. B* **117**, 12972–12978 (2013).

[45] Jung, Y., Lochan, R. C., Dutoi, A. D. & Head-Gordon, M. Scaled opposite-spin second order Møller-Plesset correlation energy: An economical electronic structure method. *J. Chem. Phys.* **121**, 9793–9802 (2004).

[46] Rhee, Y. M. & Head-Gordon, M. Scaled second-order perturbation corrections to configuration interaction singles: Efficient and reliable excitation energy methods. *J. Phys. Chem. A* **111**, 5314–5326 (2007).

[47] Winter, N. O. C. & Hättig, C. Scaled opposite-spin CC2 for ground and excited states with fourth order scaling computational costs. *J. Chem. Phys.* **134**, 184101 (2011).

[48] Winter, N. O. C. & Hättig, C. Quartic scaling analytical gradients of scaled opposite-spin CC2. *Chem. Phys.* **401**, 217–227 (2012).

[49] Edmiston, C. & Krauss, M. Pseudonatural orbitals as a basis for the superposition of configurations. I. He_2^+. *J. Chem. Phys.* **45**, 1833–1839 (1966).

[50] Meyer, W. Ionization energies of water from PNO-CI calculations. *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 341–348 (1971).

[51] Meyer, W. PNO-CI Studies of electron correlation effects. I. Configuration expansion by means of nonorthogonal orbitals, and application to the ground state and ionized states of methane. *J. Chem. Phys.* **58**, 1017–1035 (1973).

[52] Hay, P. J. On the calculation of natural orbitals by perturbation theory. *J. Chem. Phys.* **59**, 2468–2476 (1973).

[53] Meyer, W. PNO-CI and CEPA studies of electron correlation effects. *Theor. Chem. Acc.* **35**, 277–292 (1974).

[54] Ahlrichs, R. & Driessler, F. Direct determination of pair natural orbitals-New method to solve multi-configuration Hartree-Fock problem for 2-electron wave-functions. *Theor. Chim. Acta* **36**, 275–287 (1975).

[55] Ahlrichs, R., Lischka, H., Staemmler, V. & Kutzelnigg, W. PNO-CI (pair natural orbital configuration interaction) and CEPA-PNO (coupled electron pair approximation with pair natural orbitals) calculations of molecular systems. I. Outline of the method for closed-shell states. *J. Chem. Phys.* **62**, 1225–1234 (1975).

[56] Ahlrichs, R., Driessler, F., Lischka, H., Staemmler, V. & Kutzelnigg, W. PNO-CI (pair natural orbital configuration interaction) and CEPA-PNO (coupled electron pair approximation with pair natural orbitals) calculations of molecular systems. II. The molecules BeH_2, BH, BH_3, CH_4, CH_3^-, NH_3 (planar and pyramidal), H_2O, OH_3^+, HF and the Ne atom. *J. Chem. Phys.* **62**, 1235–1247 (1975).

[57] Ahlrichs, R., Keil, F., Lischka, H., Kutzelnigg, W. & Staemmler, V. PNO-CI (pair natural-orbital configuration interaction) and CEPA-PNO (coupled electron pair approximation with pair natural orbitals) calculations of molecular systems. III. The molecules MgH_2, AlH_3, SiH_4, PH_3 (planar and pyramidal), H_2S, HCl, and the Ar atom. *J. Chem. Phys.* **63**, 455–463 (1975).

[58] Meyer, W. & Rosmus, P. PNO-CI and CEPA studies of electron correlation effects. III. Spectroscopic constants and dipole moment functions for the ground states of the first-row and second-row diatomic hydrides. *J. Chem. Phys.* **63**, 2356–2375 (1975).

[59] Ahlrichs, R., Lischka, H., Zurawski, B. & Kutzelnigg, W. PNO-CI (pair-natural-orbital configuration interaction) and CEPA-PNO (coupled electron pair approximation with pair natural orbitals) calculations of molecular systems. IV. The molecules N_2, F_2, C_2H_2, C_2H_4, and C_2H_6. *J. Chem. Phys.* **63**, 4685–4694 (1975).

[60] Meyer, W., Hariharan, P. C. & Kutzelnigg, W. Refined ab initio calculation of the potential energy surface of the He–H_2 interaction with special emphasis to the region of the van der Waals minimum. *J. Chem. Phys.* **73**, 1880–1897 (1980).

[61] Staemmler, V. & Jaquet, R. CEPA calculations on open-shell molecules. I. Outline of the method. *Theor. Chim. Acta* **59**, 487–500 (1981).

[62] Taylor, P. R. A rapidly convergent CI expansion based on several reference configurations, using optimized correlating orbitals. *J. Chem. Phys.* **74**, 1256–1270 (1981).

[63] Feyereisen, M., Fitzgerald, G. & Komornicki, A. Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations. *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359–363 (1993).

[64] Neese, F., Wennmohs, F. & Hansen, A. Efficient and accurate local approximations to coupled-electron pair approaches: An attempt to revive the pair natural orbital method. *J. Chem. Phys.* **130**, 114108 (2009).

[65] Neese, F., Hansen, A. & Liakos, D. G. Efficient and accurate approximations to the local coupled cluster singles doubles method using a truncated pair natural orbital basis. *J. Chem. Phys.* **131**, 064103 (2009).

[66] Riplinger, C. & Neese, F. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method. *J. Chem. Phys.* **138**, 034106 (2013).

[67] Riplinger, C., Sandhoefer, B., Hansen, A. & Neese, F. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. *J. Chem. Phys.* **139**, 134101 (2013).

[68] Tew, D., Helmich, B. & Hättig, C. Local explicitly correlated second-order Møller-Plesset perturbation theory with pair natural orbitals. *J. Chem. Phys.* **135**, 074107 (2011).

[69] Hättig, C., Tew, D. P. & Helmich, B. Local explicitly correlated second- and third-order Møller-Plesset perturbation theory with pair natural orbitals. *J. Chem. Phys.* **136**, 204105 (2012).

[70] Krause, C. & Werner, H.-J. Comparison of explicitly correlated local coupled-cluster methods with various choices of virtual orbitals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7591–7604 (2012).

[71] Tew, D. P. & Hättig, C. Pair natural orbitals in explicitly correlated second-order Møller-Plesset theory. *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 224–229 (2013).

[72] Schmitz, G., Helmich, B. & Hättig, C. A $\mathcal{O}(N^3)$ scaling PNO–MP2 method using a hybrid OSV–PNO approach with an iterative direct generation of OSVs. *Mol. Phys.* **111**, 2463–2476 (2013).

[73] Sauer, S. P. A., Schreiber, M., Silva-Junior, M. R. & Thiel, W. Benchmarks for electronically excited states: A comparison of noniterative and iterative triples corrections in linear response coupled cluster methods: CCSDR(3) versus CC3. *J. Chem. Theory Comp.* **5**, 555–564 (2009).

[74] Christiansen, O., Koch, H. & Jørgensen, P. The 2nd-order approximate coupled-cluster singles and doubles model CC2. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 409–418 (1995).

[75] Koch, H., Christiansen, O., Jørgensen, P., de Merás, A. S. & Helgaker, T. The CC3 model: An iterative coupled cluster approach including connected triples. *J. Chem. Phys.* **106**, 1808–1818 (1997).

[76] Helmich, B. & Hättig, C. Local pair natural orbitals for excited states. *J. Chem. Phys.* **135**, 214106 (2011).

[77] Helmich, B. & Hättig, C. A pair natural orbital implementation of the coupled cluster model CC2 for excitation energies. *J. Chem. Phys.* **139**, 084114 (2013).

[78] Helmich, B. & Hättig, C. A pair natural orbital based implementation of ADC(2)-x: Perspectives and challenges for response methods for singly and doubly excited states in large molecules. *Comput. Theor. Chem.* (2014). In Druck, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.03.004.

[79] Schirmer, J. Beyond the random-phase approximation: A new approximation scheme for the polarization propagator. *Phys. Rev. A* **26**, 2395–2416 (1982).

[80] Trofimov, A. B. & Schirmer, J. An efficient polarization propagator approach to valence electron excitation spectra. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 2299–2324 (1995).

[81] Coester, F. & Kümmel, H. Time dependent theory of scattering of nucleons by nuclei. *Nucl. Phys.* **9**, 225–236 (1958–1959).

[82] Coester, F. & Kümmel, H. Short-range correlations in nuclear wave functions. *Nucl. Phys.* **17**, 477–485 (1960).

[83] Čížek, J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *J. Chem. Phys.* **45**, 4256–4266 (1966).

[84] Purvis, G. D. & Bartlett, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.* **76**, 1910–1918 (1982).

[85] Van Voorhis, T. & Head-Gordon, M. Benchmark variational coupled cluster doubles results. *J. Chem. Phys.* **113**, 8873–8879 (2000).

[86] Koch, H., de Merás, A. S., Helgaker, T. & Christiansen, O. The integral-direct coupled cluster singles and doubles model. *J. Chem. Phys.* **104**, 4157–4165 (1996).

[87] Olsen, J. & Jørgensen, P. *Time-dependent response theory with applications to self-constistent field and multiconfigurational self-consistent field wave functions*, 857–990 (World Scientific, Singapore, 1995).

[88] Langhoff, P. W., Epstein, S. T. & Karplus, M. Aspects of time-dependent perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.* **44**, 602–644 (1972).

[89] Kutzelnigg, W. Stationary perturbation theory. *Theor. Chem. Acc.* **83**, 263–312 (1992).

[90] Sambe, H. Steady states and quasienergies of a quantum-mechanical system in an oscillating field. *Phys. Rev. A* **7**, 2203–2213 (1973).

[91] Helgaker, T. & Jørgensen, P. Configuration-interaction energy derivatives in a fully variational formulation. *Theor. Chem. Acc.* **75**, 111–127 (1989).

[92] Head-Gordon, M., Oumi, M. & Maurice, D. Quasidegenerate second-order perturbation corrections to single-excitation configuration interaction. *Mol. Phys.* **96**, 593–602 (1999).

[93] Hättig, C. Structure optimizations for excited states with correlated second-order methods: CC2, CIS(D_∞), and ADC(2). *Adv. Quant. Chem.* **50**, 37–60 (2005).

[94] Roos, B. A new method for large-scale CI calculations. *Chem. Phys. Lett.* **15**, 153–159 (1972).

[95] Head-Gordon, M., Rico, R. J., Oumi, M. & Lee, T. J. A doubles correction to electronic excited-states from configuration-interaction in the space of single substitutions. *Chem. Phys. Lett.* **219**, 21–29 (1994).

[96] Fliegl, H., Hättig, C. & Klopper, W. Coupled-cluster response theory with linear-r_{12} corrections: The CC2-R12 model for excitation energies. *J. Chem. Phys.* **124**, 044112 (2006).

[97] Starcke, J. H., Wormit, M., Schirmer, J. & Dreuw, A. How much double excitation character do the lowest excited states of linear polyenes have? *Chem. Phys.* **329**, 39–49 (2006). Electron Correlation and Multimode Dynamics in Molecules (in honour of Lorenz S. Cederbaum).

[98] Trofimov, A. B., Stelter, G. & Schirmer, J. Electron excitation energies using a consistent third-order propagator approach: Comparison with full configuration interaction and coupled cluster results. *J. Chem. Phys.* **117**, 6402–6410 (2002).

[99] Krauter, C. M., Pernpointner, M. & Dreuw, A. Application of the scaled-opposite-spin approximation to algebraic diagrammatic construction schemes of second order. *J. Chem. Phys.* **138**, 044107 (2013).

[100] Barr, T. L. & Davidson, E. R. Nature of the configuration-interaction method in ab initio calculations. I. Ne ground state. *Phys. Rev. A* **1**, 644–658 (1970).

[101] Adamowicz, L. & Bartlett, R. J. Optimized virtual orbital space for high-level correlated calculations. *J. Chem. Phys.* **86**, 6314–6324 (1987).

[102] Sosa, C., Geertsen, J., Trucks, G. W., Bartlett, R. J. & Franz, J. A. Selection of the reduced virtual space for correlated calculations. An application to the energy and dipole moment of H_2O. *Chem. Phys. Lett.* **159**, 148–154 (1989).

[103] Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*, 227–229 (John Wiley & Sons, 1999).

[104] Foster, J. M. & Boys, S. F. Canonical configurational interaction procedure. *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300–302 (1960).

[105] Pipek, J. & Mezey, P. G. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. *J. Chem. Phys.* **90**, 4916–4926 (1989).

[106] Yang, J., Kurashige, Y., Manby, F. R. & Chan, G. K. L. Tensor factorizations of local second-order Møller-Plesset theory. *J. Chem. Phys.* **134**, 044123 (2011).

[107] Yang, J., Chan, G. K.-L., Manby, F. R., Schütz, M. & Werner, H.-J. The orbital-specific-virtual local coupled cluster singles and doubles method. *J. Chem. Phys.* **136**, 144105 (2012).

[108] Schreiber, M., Silva-Junior, M. R., Sauer, S. P. A. & Thiel, W. Benchmarks for electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD, and CC3. *J. Chem. Phys.* **128**, 134110 (2008).

[109] Schäfer, A., Huber, C. & Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **100**, 5829–5835 (1994).

[110] Weigend, F., Häser, M., Patzelt, H. & Ahlrichs, R. RI-MP2: Optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency. *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143–152 (1998).

[111] Kendall, R. A., Dunning, T. H. & Harrison, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796–6806 (1992).

[112] Weigend, F., Köhn, A. & Hättig, C. Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations. *J. Chem. Phys.* **116**, 3175–3183 (2002).

[113] Koch, H., Christiansen, O., Jørgensen, P. & Olsen, J. Excitation energies of BH, CH2 and Ne in full configuration interaction and the hierarchy CCS, CC2, CCSD and CC3 of coupled cluster models. *Chem. Phys. Lett.* **244**, 75–82 (1995).

[114] Luzanov, A. V., Sukhorukov, A. A. & Umanskii, V. É. Application of transition density matrix for analysis of excited states. *Theor. Exp. Chem.* **10**, 354–361 (1976).

[115] Martin, R. L. Natural transition orbitals. *J. Chem. Phys.* **118**, 4775–4777 (2003).

[116] Lambrecht, D. S. & Ochsenfeld, C. Multipole-based integral estimates for the rigorous description of distance dependence in two-electron integrals. *J. Chem. Phys.* **123**, 184101 (2005).

[117] Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989).

[118] Whitten, J. L. Coulombic potential energy integrals and approximations. *J. Chem. Phys.* **58**, 4496–4501 (1973).

[119] Dunlap, B. I., Connolly, J. W. D. & Sabin, J. R. On the applicability of LCAO-Xα methods to molecules containing transition metal atoms: The nickel atom and nickel hydride. *Int. J. Quantum Chem.* **12**, 81–87 (1977).

[120] Bernholdt, D. E. & Harrison, R. J. Large-scale correlated electronic structure calculations: the RI-MP2 method on parallel computers. *Chem. Phys. Lett.* **250**, 477–484 (1996).

[121] Weigend, F. & Häser, M. RI-MP2: First derivatives and global consistency. *Theor. Chem. Acc.* **97**, 331–340 (1997).

[122] Hättig, C. & Weigend, F. CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. *J. Chem. Phys.* **113**, 5154–5161 (2000).

[123] Kurashige, Y., Yang, J., Chan, G. K.-L. & Manby, F. R. Optimization of orbital-specific virtuals in local Møller-Plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.* **136**, 124106 (2012).

[124] Schmitz, G. *Implementierung und Anwendung einer niedrig skalierenden PNO-MP2 Methode.* Master's thesis, Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Theoretische Chemie (2012).

[125] Werner, H.-J., Manby, F. R. & Knowles, P. J. Fast linear scaling second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) using local and density fitting approximations. *J. Chem. Phys.* **118**, 8149–8160 (2003).

[126] Löwdin, P.-O. Quantum theory of cohesive properties of solids. *Adv. Phys.* **5**, 1–171 (1956).

[127] Weigend, F. & Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297–3305 (2005).

[128] Hellweg, A., Hättig, C., Höfener, S. & Klopper, W. Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn. *Theor. Chem. Acc.* **117**, 587–597 (2007).

[129] Goerigk, L. & Grimme, S. Assessment of TD-DFT methods and of various spin scaled CIS(D) and CC2 versions for the treatment of low-lying valence excitations of large organic dyes. *J. Chem. Phys.* **132**, 184103 (2010).

[130] Almlöf, J. Elimination of energy denominators in Møller-Plesset perturbation theory by a Laplace transform approach. *Chem. Phys. Lett.* **181**, 319–320 (1991).

[131] Häser, M. & Almlöf, J. Laplace transform techniques in Møller-Plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.* **96**, 489–494 (1992).

[132] Wilson, A. K. & Almlöf, J. Møller–Plesset correlation energies in a localized orbital basis using a Laplace transform technique. *Theor. Chim. Acta* **95**, 49–62 (1997).

[133] Davidson, E. R. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.* **17**, 87–94 (1975).

[134] TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from
`http://www.turbomole.com.` (2013).

[135] Dreuw, A., Weisman, J. L. & Head-Gordon, M. Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange. *J. Chem. Phys.* **119**, 2943–2946 (2003).

[136] Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).

[137] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652 (1993).

[138] Becke, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372–1377 (1993).

[139] Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057–1065 (2006).

[140] Shen, Z. *et al.* Towards modelling light processes of blue-light photoreceptors. Pyrene-isoalloxazine (flavin)-phenothiazine triad: Electrochemical, photophysical, investigations and quantum chemical calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3257–3269 (2003).

[141] Pulay, P. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration. *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393–398 (1980).

[142] Pulay, P. Improved SCF convergence acceleration. *J. Comp. Chem.* **3**, 556–560 (1982).

[143] Löwdin, P.-O. Studies in perturbation theory XIII. Treatment of constants of motion in resolvent method, partitioning technique, and perturbation theory. *Int. J. Quantum Chem.* **2**, 867–931 (1968).

[144] Schäfer, A., Horn, H. & Ahlrichs, R. Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **97**, 2571–2577 (1992).

[145] Hotelling, H. Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *J. Educ. Psychol.* **24**, 417–441 (1933).

[146] Wielandt, H. Beiträge zur mathematischen Behandlung komplexer Eigenwertprobleme, Teil V: Bestimmung höherer Eigenwerte durch gebrochene Iteration. Tech. Rep., Aerodynamische Versuchsanstalt Göttingen (1944). Bericht B 44/J/37.

[147] Shavitt, I., Bender, C., Pipano, A. & Hosteny, R. The iterative calculation of several of the lowest or highest eigenvalues and corresponding eigenvectors of very large symmetric matrices. *J. Comput. Phys.* **11**, 90–108 (1973).

[148] Silva-Junior, M. R., Sauer, S. P., Schreiber, M. & Thiel, W. Basis set effects on coupled cluster benchmarks of electronically excited states: CC3, CCSDR(3) and CC2. *Mol. Phys.* **108**, 453–465 (2010).

[149] Sneskov, K., Schwabe, T., Christiansen, O. & Kongsted, J. Scrutinizing the effects of polarization in QM/MM excited state calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18551–18560 (2011).

[150] Schwabe, T. *et al.* PERI–CC2: A polarizable embedded RI-CC2 method. *J. Chem. Theory Comp.* **8**, 3274–3283 (2012).

[151] Olsen, J. M., Aidas, K. & Kongsted, J. Excited states in solution through polarizable embedding. *J. Chem. Theory Comp.* **6**, 3721–3734 (2010).

[152] Sneskov, K., Schwabe, T., Kongsted, J. & Christiansen, O. The polarizable embedding coupled cluster method. *J. Chem. Phys.* **134**, 104108 (2011).

[153] Warshel, A. & Levitt, M. Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme. *J. Mol. Biol.* **103**, 227–249 (1976).

[154] Abe, T. Electronic spectra of polynitrophenols and their anions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 318–322 (1962).

[155] Hättig, C. Optimization of auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations: Core-valence and quintuple-ζ basis sets for H to Ar and QZVPP basis sets for Li to Kr. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 59–66 (2005).

[156] Wilson, A. K., van Mourik, T. & Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **388**, 339–349 (1996).

[157] Hättig, C. Nicht veröffentlichter Auxiliarbasissatz aug-cc-pV6Z für RI-MP2 und RI-CC2 (2014).

[158] Suhr Kirketerp, M.-B. *et al.* Absorption spectra of 4-nitrophenolate ions measured in vacuo and in solution. *ChemPhysChem* **10**, 1207–1209 (2009).

[159] Graser, F. & Hädicke, E. Kristallstruktur und Farbe bei Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)-Pigmenten. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994–2011 (1980).

[160] Reisfeld, R. & Seybold, G. Solid-state tunable lasers in the visible, based on luminescent photoresistant heterocyclic colorants. *Chimia* **44**, 295–297 (1990).

[161] Kalinowski, J., Di Marco, P., Fattori, V., Giulietti, L. & Cocchi, M. Voltage-induced evolution of emission spectra in organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **83**, 4242–4248 (1998).

[162] O'Neil, M. P. *et al.* Picosecond optical switching based on biphotonic excitation of an electron donor-acceptor-donor molecule. *Science* **257**, 63–65 (1992).

[163] Weil, T., Vosch, T., Hofkens, J., Peneva, K. & Müllen, K. The rylene colorant family—tailored nanoemitters for photonics research and applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 9068–9093 (2010).

[164] Nolde, F. *et al.* Synthesis and modification of terrylenediimides as high-performance fluorescent dyes. *Chem.-Eur. J.* **11**, 3959–3967 (2005).

[165] Holtrup, F. O. *et al.* Terrylenimides: New NIR fluorescent dyes. *Chem.-Eur. J.* **3**, 219–225 (1997).

[166] Quante, H. & Müllen, K. Quaterrylentetracarbonsäurediimide. *Angew. Chem.* **107**, 1487–1489 (1995).

[167] Quante, H. & Müllen, K. Quaterrylenebis(dicarboximides). *Angew. Chem. Int. Ed.* **34**, 1323–1325 (1995).

[168] Arnold, D. *Photochemistry: An introduction*, 40–42 (Academic Press, 1974).

[169] Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A. & Head-Gordon, M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479–483 (1989).

[170] Bartlett, R. J., Watts, J., Kucharski, S. & Noga, J. Non-iterative fifth-order triple and quadruple excitation energy corrections in correlated methods. *Chem. Phys. Lett.* **165**, 513–522 (1990).