

---

**Beschreibung angeregter Molekülzustände  
in komplex strukturierter Umgebung  
durch einen effizienten, individuell selektierenden  
MRCI-Algorithmus gekoppelt an ein  
molekularmechanisches Kraftfeld**

**Paul Franz Strodel**

---



München 2003



---

**Beschreibung angeregter Molekülzustände  
in komplex strukturierter Umgebung  
durch einen effizienten, individuell selektierenden  
MRCI-Algorithmus gekoppelt an ein  
molekularmechanisches Kraftfeld**

**Paul Franz Strodel**

---

Dissertation  
an der Fakultät für Physik  
der Ludwig–Maximilians–Universität  
München

vorgelegt von  
Paul Franz Strodel  
aus München

München, den 15.1.2003

Erstgutachter: Prof. Dr. Tavan

Zweitgutachter: Prof. Dr. Netz

Tag der mündlichen Prüfung: 4.7.2003

# Kurzfassung

Quintessenz dieser Arbeit ist die Entwicklung und exemplarische Validierung eines quantenchemisch/molekülmechanischen Verfahrens (QM/MM), mit dem sich photochemische Prozesse in komplexer Umgebung beschreiben lassen. Während für Reaktionen in Grundzuständen derartige Methoden bereits erarbeitet sind, muß hinsichtlich des quantenmechanischen Teilverfahrens für dieses Vorhaben erst eine genügend genaue, aber auch effiziente Methode bereitgestellt werden. Diese ist dann in ein QM/MM-Schema zu integrieren. Für die Beschreibung angeregter Zustände hat sich die Methode der Multi-Referenz-Konfigurationswechselwirkung (MRCI) bewährt. Ihr Aufwand läßt sich durch individuelle Selektion im Konfigurationsraum (IS/MRCI) den Bedürfnissen anpassen.

Das erste Projekt innerhalb dieser Arbeit umfaßt eine weitreichende Verbesserung eines derartigen IS/MRCI-Verfahrens von Tavan und Schulten (1980), welches auf dem Verfahren der Symmetrischen Gruppe fußt. Dabei war das Ziel, bei der Berechnung der Hamiltonschen Matrix deren schwache Besetzung algorithmisch auszunutzen, was für die Effizienz unabdingbar ist, aber mit dem Konzept der individuellen Selektion erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Die Lösung des Problems gelang durch die Entwicklung einer Baumstruktur, welche einerseits zur Speicherung der Elemente des Variationsraums dient und mit der andererseits eine Baumwanderungsprozedur operiert, die nur jene Matrixelemente ansteuert, welche nicht verschwinden.

Bei der Hinführung zum neuen Verfahren wird in dieser Arbeit auch deutlich gemacht, wie bereits existierende Alternativverfahren funktionieren und inwiefern diese ungeeignet oder suboptimal im Rahmen von IS/MRCI sind.

Durch Analyse des Skalierungsverhaltens und systematische Testrechnungen wurde im folgenden nachgewiesen, daß das neue Verfahren um Größenordnungen effizienter arbeitet als das alte und dem niedrigst möglichen Aufwand nahe kommt. Damit öffnet sich das Tor zur Behandlung erheblich größerer elektronischer Systeme als es bislang möglich war. Eine erste Anwendung des neuen Algorithmus beinhaltet die Untersuchung der  $\pi/\pi^*$ -Anregungen des Farbstoffs Annin.

Mit dem Ziel, den immer noch beträchtlichen Rechenaufwand der IS/MRCI-Methode weiter zu reduzieren, wurde der optimierte IS/MRCI-Algorithmus an das MNDO97-Programm (Thiel 1997) gekoppelt. Dieses SCF-Programm beruht auf effektiven Valenzschalenmodellen. Kombinationen aus solchen Modellen und CI-Verfahren sind zwar gelegentlich schon früher etabliert worden, aber wegen fehlender Berücksichtigung der Orthogonalisierungseffekte in den bis dato benutzten Modellen sind sie bei der Beschreibung elektronisch angeregter Molekülzustände ohne Erfolg geblieben. Mit den neuen Modellen OM1 und OM2, welche in MNDO97 implementiert sind und gerade jene Orthogonalisierungseffekte einbeziehen, war eine substantielle Verbesserung zu erwarten.

Diese Prognose galt es anhand eines relevanten Beispiels zu erhärten. Dazu wurden die drei energetisch niedrigsten elektronischen Zustände von *trans*-Butadien gewählt. Obgleich dieses Molekül das kleinste Polyen darstellt, ist neben der experimentellen auch die theoretische Beschreibung der Anregungen in den  $1^1B_u$ - bzw.  $2^1A_g$ -Zustand alles andere als einfach, wie durch ausführliche Betrachtung der zahlreichen Publikationen auf diesem Sektor dargestellt wird. In dieser Arbeit wurde die OM2/IS/MRCI-Methode auf dieses Problem unter geringem Aufwand angewandt und gab die experimentelle Situation sehr gut wieder, was auf ihre breite Anwendbarkeit zur Beschreibung von Chromophorspektren großer Systeme schließen läßt.

Der wichtige letzte Schritt auf dem Weg zu einer QM/MM-Methode zur Beschreibung angeregter elektronischer Zustände ist die Kombination von OM2/IS/MRCI mit einem MD-Programm. Hier wurde auf das bereits existierende QM/MM-Verfahren von Eichinger et al. (1999), CPMD/EGO, zurückgegriffen und dessen Konzept zur QM-MM-Kopplung genutzt. Wichtigstes Anliegen bei der Anbindung von OM2/IS/MRCI an EGO war es, die Darstellung der Umgebungselektrostatik im EGO-Programm, welche durch die Wechselwirkungen von Multipolen mit Potentialen, Feldern und Feldgradienten bewerkstelligt wird, in die effektiven Valenzschalenmodelle zu integrieren.

Als eine erste Anwendung wurden QM/MM-Rechnungen an einem System bestehend aus dem Kation einer kleinen Schiffchen Base MBMH<sup>+</sup> in einer isotonischen Wasserumgebung durchgeführt. Dabei wurden vertikale Anregungsenergien als Schnappschüsse entlang eines Satzes von MD-Trajektorien berechnet.

Damit ist der Weg offen für eine Anwendung der OM2/IS/MRCI/EGO-Methode auf komplexere biologischer Prozesse. Als wichtige Beispiele seien hier die Photozyklen des Bakteriorhodopsins, des grün fluoreszierenden Proteins oder des photoaktiven gelben Proteins genannt, deren realistische theoretische Beschreibung mit der Entwicklung dieser Arbeit möglich wird.

„Il est démontré, disait-il,  
que les choses ne peuvent être autrement:  
car, tout étant fait pour une fin,  
tout est nécessairement pour la meilleure fin“  
*Candide*



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>3</b>
1.1	Photochemie in biologischen Systemen . . . . .	3
1.2	Einige Untersuchungsmethoden für biochemische Reaktionswege . . . . .	4
1.2.1	Statische Fragestellungen . . . . .	4
1.2.2	Theoretische Beschreibung photochemischer Reaktionen in komplexen Systemen . . . . .	7
1.2.3	Dynamik in angeregten Zuständen . . . . .	9
1.3	Ziele und Gliederung dieser Arbeit . . . . .	10
<b>II</b>	<b>QM-Beschreibung angeregter Zustände</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>CI und andere quantenmechanische Verfahren</b>	<b>15</b>
2.1	Überblick . . . . .	15
2.2	Das Hartree-Fock-Verfahren . . . . .	17
2.2.1	Von Hartree-Fock zu Post-Hartree-Fock-Methoden . . . . .	20
2.3	Das Konfigurationswechselwirkungsverfahren . . . . .	22
2.3.1	Generelle Methodik . . . . .	22
2.3.2	Bildung von Elektronenkonfigurationen . . . . .	23
2.3.3	Notationen für Konfigurationen . . . . .	24
2.3.4	Matrixelementformel und Grundaufgaben für CI-Verfahren . . . . .	25
2.3.5	Diagonalisierung der $H$ -Matrix . . . . .	27
2.4	Spinadaption der Konfigurationen . . . . .	28
2.4.1	Determinantenbasiertes CI . . . . .	29
2.4.2	Spinadaption mit dem „Ansatz der symmetrischen Gruppe“ . . . . .	31
2.4.3	Spinadaption mit dem „Ansatz der unitären Gruppe“ . . . . .	33
2.5	Beschränkung des CI-Raums . . . . .	34
2.5.1	Wahl des CI-Orbitalraums . . . . .	34
2.5.2	Anregungsgrad-trunkiertes CI ( $\nu$ -CI) . . . . .	34
2.5.3	Volles MRCI . . . . .	35
2.5.4	Individuelle Selektion im vollen MRCI-Raum . . . . .	37

2.6	Das CI-Programm von Tavan und Schulten . . . . .	39
2.6.1	Funktionalität . . . . .	39
2.6.2	SGA-Formalismus und Algorithmus . . . . .	40
2.6.3	Notwendigkeit algorithmischer Verbesserung . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Algorithmen zur Lösung des Problems der schwachen Besetzung</b>	<b>43</b>
3.1	Präzisierung des Problems . . . . .	43
3.1.1	Ursache für die schwache Besetzung der $H$ -Matrix . . . . .	43
3.1.2	Aufgabenstellung . . . . .	45
3.2	Lösungen für $\nu$ -CI und MRCI . . . . .	47
3.2.1	Verwendung des Konfigurationsgraphen . . . . .	47
3.2.2	Spinadaption und der Konfigurationsgraph . . . . .	51
3.3	Lösung des SB-Problems durch An- und Abregungen aus Referenzkonfigurationen . . . . .	53
3.4	Lösung des Problems der schwachen Besetzung in SGA-IS/MRCI . . . . .	55
3.4.1	Eine Strategie zur Lösung des SB-Problems für IS/MRCI . . . . .	55
3.4.2	Der DIESEL-Algorithmus . . . . .	56
3.5	Lösung des Problems der Schwachen Besetzung in SGA/S . . . . .	57
3.5.1	Die Suche von Konfigurationen mittels Konfigurationsbaum . . . . .	58
3.5.2	Ein effizienterer Algorithmus . . . . .	63
3.5.3	Weitere Verwendungsmöglichkeiten für den SB/B-Algorithmus . . . . .	64
3.6	Skalierungsverhalten und Zeitbedarf des IS/MRCI-Algorithmus . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Verwendung von SCF mit semiempirischen Methoden als MO-Quellen</b>	<b>69</b>
4.1	Existierende Verfahren und Probleme . . . . .	70
4.1.1	Überblick . . . . .	70
4.1.2	Neuere Effektive Valenzschalenhamiltonoperatoren: OM1 und OM2 . . . . .	72
4.2	Kopplung an IS/MRCI . . . . .	73
4.2.1	Berechnung und Verwendung von Dichtematrizen . . . . .	75
4.2.2	Potentialkurven aus OM2/IS/MRCI-Rechnungen . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>83</b>
5.1	Hemicyanin-Farbstoff: Annin . . . . .	83
5.2	Butadien . . . . .	89
5.2.1	Experimentelle Erkenntnisse . . . . .	89
5.2.2	Semiempirische Rechnungen . . . . .	90
5.2.3	<i>Ab-initio</i> und TDDFT-Rechnungen . . . . .	91
5.2.4	MNDO97/MRCI-Rechnungen . . . . .	94
5.2.5	Ergebnisse mit OM2 . . . . .	96

<b>III Chromophor in komplex strukturierter Umgebung: Das QM/MM-Modell</b>	<b>107</b>
<b>6 Weiterentwicklung des CPMD/EGO QM/MM-Verfahrens</b>	<b>109</b>
6.1 Klassische Molekuldynamik mit EGO . . . . .	109
6.2 Die Behandlung des QM-Fragments . . . . .	112
6.2.1 Übersicht . . . . .	112
6.2.2 Behandlung der Umgebungselektrostatik in CPMD . . . . .	115
6.2.3 Modifikationen für MNDO/IS/MRCI/EGO . . . . .	116
6.2.4 Realisierung externer Elektrostatik in MNDO/IS/MRCI/EGO . .	118
6.2.5 Technische Anmerkungen . . . . .	119
6.3 Verarbeitung der QM-Ergebnisse in der MD-Rechnung . . . . .	120
<b>7 Anwendung: Die Schiffische Base MBMH<sup>+</sup> in Wasser</b>	<b>121</b>
7.1 Vorarbeiten . . . . .	121
7.2 Elektronische Zustände von MBMH <sup>+</sup> und Butadien . . . . .	123
7.3 Ergebnisse aus QM/MM-Rechnungen . . . . .	126
7.3.1 Zielsetzung . . . . .	126
7.3.2 Durchführung der Rechnungen . . . . .	126
7.3.3 Die kurze QM/MM-Trajektorie . . . . .	127
7.3.4 Die 4 ps-Trajektorie . . . . .	128
7.3.5 Fazit . . . . .	130
<b>IV Anhang</b>	<b>133</b>
<b>A Allgemeine MNDO/IS/MRCI-Parameter</b>	<b>135</b>
<b>B Algorithmische Details zur Lösung des SB-Problems</b>	<b>137</b>
B.1 Der Konfigurationsbaum . . . . .	137
B.2 Listenstruktur zur Speicherung von SACs . . . . .	139
B.3 Implementierung des SB/B-Algorithmus . . . . .	140
<b>C Extrapolation der Butadien-Anregungsenergien</b>	<b>143</b>
<b>D Numerische Ergebnisse von Testrechnungen</b>	<b>145</b>
D.1 Verifikation der analytischen IS/MRCI-Gradienten . . . . .	145
D.2 Verifikation der Behandlung einer externen Punktladung . . . . .	146
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>164</b>



# **Teil I**

## **Einleitung**



# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

### 1.1 Photochemie in biologischen Systemen

Entscheidende biologische Prozesse sind mit Lichtabsorption verbunden, wie etwa der Primärprozeß der Photosynthese oder die Elementarreaktion des Sehvorgangs. Ein Ziel biochemischer Grundlagenforschung ist es, diese Vorgänge auf molekularer Ebene zu verstehen. Dazu gehört neben der Aufklärung der komplexen makromolekularen Strukturen auch eine detaillierte Kenntnis über die Vorgänge nach der Absorption von Lichtquanten. Diese Vorgänge umfassen die Dynamik der reaktiven chemischen Gruppen zusammen mit ihren Substraten, welche das aktive Zentrum des biologischen Komplexes ausmachen, sowie deren Interaktionen mit ihrer Protein- und Wasserumgebung und der dadurch ausgelösten Sekundärprozesse. Ein sehr wichtiges Beispiel für eine solche Fragestellung ist das Bakteriorhodopsin [1, 2], ein Proteinkomplex, der in der Membran des *Halobacterium halobium*s lokalisiert ist. Durch Umwandlung absorbierter Lichtquanten in chemische Energie kann das Bakteriorhodopsin in seinem Reaktionszyklus Protonen von der Membranninnenseite des Bakteriums nach außen transportieren. Das aktive Zentrum stellt das *all-trans*-Retinal dar (siehe Abbildung 1.1). Ein Isomer des Retinals, *11-cis*-Retinal, ist auch im Membranproteinkomplex der Photorezeptorzellen enthalten, welche für die Lichtdetektion im Sehvorgang verantwortlich sind. Deshalb ist Bakteriorhodopsin als Forschungsobjekt allgemein von großem Interesse. Neuere Beispiele für biologische Chromophore sind ferner das „green fluorescent protein“ (GFP) [4] und das „photoactive yellow protein“ (PYP) [5].

Das Verständnis biochemischer Vorgänge wird durch die Größe der Strukturen stark erschwert. Diese beinhaltet vor allem die Komplexität des Vielteilchenproblems mit mehreren tausend Atomen. Selbst wenn die eigentliche Reaktion im wesentlichen auf den Chromophor und seine nähere Umgebung beschränkt ist und in vielen Fällen von photochemischen Reaktionen sogar nur unimolekular verläuft, sorgt die Proteinumgebung

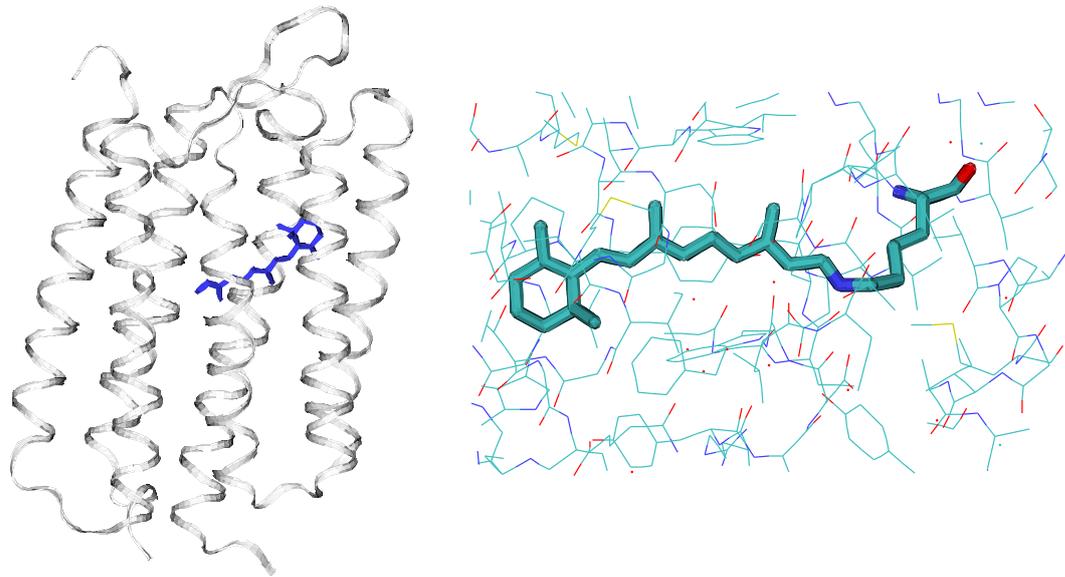


Abbildung 1.1: Links: Struktur des Bakteriorhodopsinkomplexes mit Retinal im Zentrum [3]. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des aktiven Zentrums mit Retinal in der *all-trans*-Konfiguration.

durch sekundäre chemische Wechselwirkungen für eine entscheidende spezifische Modifikation der elektronischen Struktur des Chromophors. Diese Wechselwirkungen sind elektrostatischer Natur und vom *van-der-Waals*-Typ. So verschiebt sich im Fall des Retinals das Maximum der Lichtabsorption beim Übergang von Methanol als Lösungsmittel in die Proteinumgebung stark bathochrom („Opsin-shift“). Darüberhinaus muß auch noch dem Gesamtmedium bestehend aus ionenhaltigem Wasser Rechnung getragen werden. Im folgenden soll exemplarisch dargelegt werden, welche experimentellen und theoretischen Methoden zur Verfügung stehen, um photobiologische Prozesse aufzuklären, zu welchen Fragestellungen die Theorie relevante Beiträge leisten kann und wo Entwicklungsarbeit notwendig ist.

## 1.2 Einige Untersuchungsmethoden für biochemische Reaktionswege

### 1.2.1 Statische Fragestellungen

Ausgangspunkt molekularer Modelle von biochemischen Reaktionen mit oder ohne Beteiligung von elektronisch angeregten Zuständen ist die Kenntnis der jeweiligen Konfor-

mationen des aktiven Zentrums und seiner Umgebung. Dreidimensionale Strukturen von Proteinkomplexen im Ruhezustand erhält man durch Röntgenbeugungsexperimente oder Kernmagnetresonanzspektren. Der Theorie kommt hierbei die Aufgabe zu, die oftmals unvollständigen Strukturmodelle zu komplettieren, also fehlende Atome zu ergänzen und verspannte Konformationen, wie sie häufig aus der Auswertung von Experimenten resultieren, zu Gleichgewichtsgeometrien relaxieren zu lassen. Das geschieht durch die Anwendung molekülmechanischer Modelle („molecular mechanics“, MM), bei denen die Wechselwirkungen im Gesamtsystem auf **atomarer** Ebene behandelt werden [6] (siehe auch Kapitel 6).

### QM/MM-Methoden

Ein wichtiges Werkzeug zur Verifikation der Konformation des Chromophors und seiner Umgebung ist die Interpretation von Infrarot- bzw. Raman-Schwingungsspektren. Durch den Einsatz von Techniken wie Differenzspektroskopie oder mehrdimensionaler Methoden lassen sich diese spezifisch auf das aktive Zentrum beschränken. Die Schwingungsmoden des Chromophors sind sehr sensitiv auf dessen molekulare Umgebung. Der Vergleich experimenteller Spektren mit theoretisch berechneten bietet eine Verifikationsmöglichkeit für das molekulare Modell, d.h. die in den Simulationen angenommenen Konformationen des aktiven Zentrums.

Theoretische Verfahren von ausreichender Genauigkeit zur Simulation solcher Spektren sind erst in den letzten Jahren erarbeitet worden. Sie erfordern die Anwendung quantenmechanischer (QM-) Methoden zumindest auf das Chromophor [7]. Da in solchen Methoden die Freiheitsgrade durch die Elektronen gegeben sind, ist der Rechenaufwand in jedem Fall viel höher als mit „klassischen“ Methoden, wie der MM oder klassischen Molekulardynamik (MD-) Simulationen, in der nur **ganze Atome** berücksichtigt werden. Die molekularen Kraftfelder, die letzteren zugrundeliegen, sind aber im allgemeinen zu ungenau, um zum Beispiel Spektren mit ihnen berechnen zu können.

Mit der Entwicklung von QM-Methoden, die linear mit der Systemgröße skalieren [8,9], rückt die Möglichkeit näher, zumindest auch Systeme mit etwa tausend Atomen quantenmechanisch zu behandeln. Ein Beispiel für eine solche Anwendung findet sich bei Tittmus et al. [10]. Dieses Vorgehen erscheint jedoch aus zwei Gründen im allgemeinen nicht als opportun: Zum einen stoßen diese Methoden bei der Behandlung sehr großer Systeme auch heute noch an die Grenzen ihrer Machbarkeit. Zum anderen erreichen diese Verfahren über alle Atome hinweg die gleiche, mittlere Genauigkeit. Diese ist aber unausgewogen, was bedeutet: nicht genau genug für die Beschreibung des aktiven Zentrums, aber für weiter entfernt liegende Atome präziser als nötig.

Aus diesem Grund ist eine hierarchische Behandlung des Systems naheliegender. Hierbei werden genaue QM-Methoden für das aktive Zentrum, d.h. die reaktiven Spezies, ein-

gesetzt und die elektrostatischen Effekte auf dieses mittels der Ladungen der umgebenden, MM-repräsentierten Atome, berücksichtigt. Solches leisten QM/MM-Hybridmodelle [11, 12, 13, 14, 15]. Im Fall von Bakteriorhodopsin würde man das Retinal als QM-Fragment wählen und die umgebenden Protein- und Lösungsmittelatome als MM-Atome (vgl. Abbildung 1.1). Mit der Kombination einer schnellen Dichtefunktional-QM-Methode, dem *Car-Parinello Molecular Dynamics*- (CPMD-) Programm [16] und dem klassischen MD-Programm EGO [17]<sup>1</sup>, welches sich durch eine effiziente, hierarchische Behandlung der rechenaufwendigen Coulombwechselwirkung auszeichnet, liegt ein geeignetes QM/MM-Hybridmodell vor [18, 19]. Mit diesem ist für das Problem der Behandlung von Wechselwirkungen zwischen QM- und MM-Atomen eine hervorragende Lösung erreicht worden (siehe Kapitel 6), die den Fall einschließt, daß man eine kovalente Bindung zwischen dem QM- und dem MM-Fragment zu berücksichtigen hat. Dazu bedient man sich eines *Link*-Atomkonzepts.

Das CPMD/EGO-Modell hat sich verschiedentlich bewährt, wie zum Beispiel bei der Verifikation verschiedener Modelle für Retinal in Bakteriorhodopsin. Hier wurden für verschiedene Strukturmodelle bestimmte Schwingungsmoden berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen [19].

### **Dynamische Aspekte**

Mit der Möglichkeit in MD-Simulationen, die Atome gemäß Newtonscher Mechanik zu propagieren, eröffnen sich weitere Erkenntnisse bezüglich der Eigenschaften einer biochemischen Reaktion. Durch Betrachtung der Trajektorien kann man Konformationsänderungen zeitlich verfolgen und durch statistische Analyse der Daten thermodynamische Größen berechnen. Einen Überblick darüber findet sich zum Beispiel bei Frenkel [20]. Ein großes Problem stellt dabei allerdings die Zeitskala dar, auf der biochemische Reaktionszyklen verlaufen: Sie ist im allgemeinen zu lang, als daß man sie vollständig theoretisch berechnen kann. Das gilt erst recht für QM/MM-Simulationen. Realistisch sind gegenwärtig Zeiträume für Trajektorien im Pico- und Nanosekundenbereich.

Die vorwiegenden Einsatzmöglichkeiten für dynamische QM/MM-Methoden sind deshalb die Beschreibung wichtiger Elementarschritte enzymatischer Reaktionen. Aktuelle Beispiele hierfür finden sich bei Diaz et al. [21] oder Berweger et al. [22]. Des Weiteren tastet man mit diesen Methoden den Konfigurationsraum ab, um Konfigurationen zu gewinnen, die dann Ausgangspunkt zur Berechnung der Schwingungsmoden im QM-Fragment zu verschiedenen Zeitpunkten sind. Auf diese Weise gelang es Mathias [23] mit dem CPMD/EGO-Programm virtuelle, zeitaufgelöste IR- bzw. Ramanspektren eines Modellkations für das Retinal, das N-(1-(3-Methyl)-2-butenyl)-N-methyl-iminium-

---

<sup>1</sup>Neue Bezeichnung: „multiple scale molecular dynamics“ (MSMD)

Ion ( $\text{MBMH}^+$ ) in einer ionenhaltigen Wasserumgebung (siehe Abbildung 1.2) zu berechnen [23]. Mit dem Satz an resultierenden Spektren konnten die experimentellen Ergebnis-

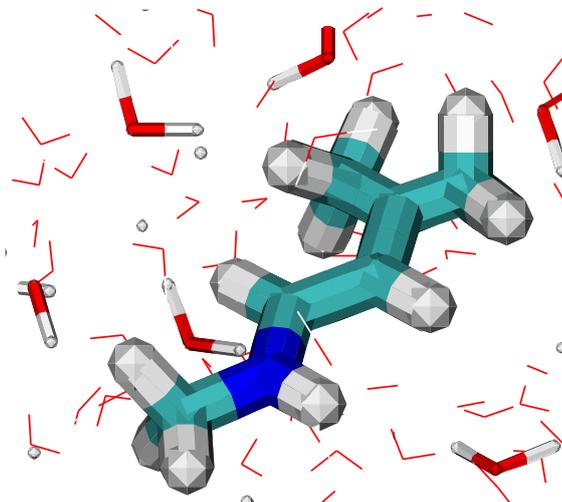


Abbildung 1.2: Das Kation  $\text{MBMH}^+$  einer Schiff'schen Base in einer Wasserumgebung. Das protonierte Stickstoffatom ist hierbei dunkel gezeichnet.

se, die im Fall einer Vergleichsverbindung vorliegen, erfolgreich nachgebildet werden.

Während für die Beschreibung biochemischer Reaktionswege ohne Lichtabsorption die bisherigen QM/MM-Methoden grundsätzlich ausreichen, soll im folgenden verdeutlicht werden, daß bei lichtinduzierten Prozessen noch einige methodische Lücken zu schließen sind, wofür diese Arbeit einen Beitrag leisten soll.

### 1.2.2 Theoretische Beschreibung photochemischer Reaktionen in komplexen Systemen

Die theoretische Beschreibung photochemischer Vorgänge im aktiven Zentrum bedarf auf jeden Fall quantenmechanischer Methoden, da elektronisch angeregte Zustände des Chromophors involviert sind [24]. In ähnlicher Vorgehensweise wie bei der Simulation von IR-Spektren lassen sich mit Hilfe geeigneter QM-Methoden aus den vertikalen (Franck-Condon)-Anregungsenergien virtuelle UV/VIS-Spektren generieren und damit zum Beispiel virtuelle, zeitaufgelöste Absorptionsspektren darstellen. Schon deutlich aufwendiger, aber prinzipiell auch denkbar, ist eine entsprechende Fluoreszenzspektroskopie. Zur Berechnung der hier beobachteten Energien der 0-0 Übergänge muß in der theoretischen Beschreibung die relaxierte Geometrie des Chromophors im elektronisch angeregten Zustand bestimmt werden, was noch rechenaufwendiger ist als die quantenmechanische Beschreibung des Grundzustands.

Überhaupt ist die Frage nach der quantenmechanischen Rechenmethode für angeregte elektronische Zustände wesentlich prekärer als bei der Beschreibung von Grundzuständen. Bei letzteren hat man mit den Dichtefunktional- (DFT-) Methoden (Nobelpreis 1999 für Kohn; für eine Übersicht konsultiere man zum Beispiel [25, 26]) eine in Vergleich zu *ab-initio*-Methoden ökonomische und genaue Methode zur Hand, wie sie auch in CPMD realisiert ist.

Möchte man angeregte Zustände behandeln, kann man auf die jüngeren *zeitabhängigen* DFT-Verfahren [27, 28] („time-dependent DFT“, TDDFT) zurückgreifen. Diese haben zwar, ähnlich wie DFT, auch ein relativ günstiges Skalierungsverhalten und werden zusehends in Standardprogramme wie GAUSSIAN [29] oder TURBOMOLE [30] integriert. Doch geben hier drei Gründe zur Vorsicht Anlaß: Zum einen existiert bei diesen Methoden ein Zoo an Approximationen, welcher zu einer deutlichen Bandbreite der Ergebnisse führt (siehe zum Beispiel [31]) und damit beim gegenwärtigen Stand der Theorie Voraussagen erschwert. Ferner sind die Austausch- und Korrelationsfunktionale, welche hier Verwendung finden, für Zustände mit diffuser Elektronenverteilung ungeeignet [32]. Häufig sind angeregte Zustände, wie zum Beispiel Rydberg-Zustände [33], aber gerade von dieser Art. Schließlich ist eine Beschreibung multikonfigurativer Zustände (dieser Begriff wird in Kapitel 2.5.3 erklärt) mit TDDFT inhärent schwierig.

Eine weitere Variante von DFT-Methoden zur Behandlung angeregter Zustände, das „restricted open shell kohn sham“ (ROKS)-Verfahren von Frank et al. [34], ist in CPMD implementiert. Die ROKS-Methode trägt allerdings empirischen Charakter und eignet sich zudem in ihrem momentanen Entwicklungsstand nur für die Beschreibung von angeregten Zuständen mit HOMO-LUMO-Charakter. So liefert die Anwendung von ROKS auf Anregungen in Retinal Ergebnisse, welche die experimentellen Befunde nicht richtig wiedergeben [35].

Traditionell ist die Behandlung angeregter Zustände Aufgabe wellenfunktionsbasierter QM-Verfahren. Einen praxisnahen Überblick darüber bietet der Artikel von Cave [33]. Hier ist an erster Stelle die Methode der Konfigurationswechselwirkung („configuration interaction“, CI) zu nennen. Sie hat den Vorteil ohne empirische Näherungen auszukommen und eine Variationsmethode zu sein. Ihr großer Nachteil ist der enorme Rechenaufwand, der durch die Dimension des erforderlichen Variationsraums bedingt ist. Das wird in Kapitel 3.6 noch genauer diskutiert. Allerdings kann man diesem Umstand durch systematische Trunkierungen des Variationsraums begegnen, auch wenn dadurch neue Probleme evoziert werden. Neben solchen algorithmischer Natur sind derartige CI-Rechnungen etwa nicht mehr *größenextensiv*<sup>2</sup>. Mit einer weiter entwickelten CI-Methode, dem individuell selektierenden Multireferenz- (IS/MRCI-) Verfahren, welches im Programm von

---

<sup>2</sup>Damit ist die Tatsache gemeint, daß die *l*-fache Energie eines Systems nicht gleich der Gesamtenergie des *l*-fachen Systems ist. Die *l* Komponenten des Gesamtsystems dürfen dabei nicht wechselwirken.

Tavan und Schulten [36, 37, 38, 39] realisiert wurde, ist es möglich, den Rechenaufwand äußerst flexibel zu halten, ohne wesentlich an Genauigkeit einzubüßen. Das Prinzip derartiger CI-Verfahren wird in Kapitel 2.5 erklärt.

Es gibt noch viele andere Verfahren, welche für angeregte Zustände routinemäßig eingesetzt und auch immer noch weiter verfeinert werden. Häufig verwendet werden hier das „multi-configuration self consistent field“- (MCSCF-) [40] sowie das „complete active space self consistent field“- (CASSCF-) [41]) Verfahren. Ferner sind zu nennen: Multireferenz- (MR-) Störungstheorie in verschiedensten Varianten, wie etwa CASPT2 [42], oder dessen zustandsspezifische Erweiterung [43] ebenso wie Lineare-Antwort- („linear response“) [44] Theorie. Als letztes sind noch Varianten von „Coupled-Cluster“- (CC-) Verfahren anzuführen: Hier gibt es diejenigen vom Multireferenz- [45] oder „equation-of-motion“-Typus [46].

Vorteil der gerade erwähnten Methoden ist ihr geringerer Rechenaufwand und ihre Größenextensivität. Allerdings kann man sich exemplarisch anhand der vertikalen Anregungsenergien der ersten beiden angeregten Zustände von Butadien (Kapitel 5.2.3) ein Bild davon machen, welche Schwierigkeiten praktisch alle *ab-initio*- und TDDFT- Methoden haben, den experimentellen Ergebnissen zu entsprechen. Die besten Ergebnisse liefern CI-Rechnungen. Vor allem diejenigen, welche auf effektiven Valenzschalenmodellen beruhen, schneiden dabei am besten ab. Daher erscheint hinsichtlich der Verlässlichkeit der Ergebnisse die Verwendung der robusten CI-Methode fast zwingend.

Die zuletzt erwähnten *semiempirischen* Verfahren [47, 48, 49] bieten eine weitere, wichtige Möglichkeit, den QM-Teil effizienter werden zu lassen. Der Gewinn an Rechenzeit wird durch eine Beschränkung auf die Valenzelektronen und minimale Orbitalräume erreicht. Die inhärenten Parameter dieser Methoden sind mit dem Ziel gewählt, Grundzustandseigenschaften wiederzugeben. Derartige Methoden sind an MM-Programme gekoppelt worden (siehe etwa die Arbeit von Field et al. [50]). Sie werden zur Aufklärung von Reaktionen in Grundzuständen mit Erfolg verwendet, beispielsweise bei der Erforschung der Peptidhydrolyse durch Thermolysin [51].

### 1.2.3 Dynamik in angeregten Zuständen

Während die klassische Propagation aller Atome in QM/MM-Simulationen für die Fälle ausreicht, bei denen der gesamte Reaktionsablauf im Grundzustand abläuft, wird es bei der lichtinduzierten Dynamik des Chromophors für die Theorie schwieriger. Neben den Relaxationsvorgängen im angeregten Zustand können mit rein Newtonscher Dynamik Vorgänge wie der Übergang von einer Potentialfläche zur anderen nicht korrekt untersucht werden, wie überhaupt nicht-adiabatische Dynamik in elektronisch angeregten Zuständen. Die detaillierte experimentelle Beschreibung der Dynamik von biologischen

Chromophoren mit Hilfe von Anreg-Abtastspektren („pump-probe“) geht somit über das hinaus, was normale QM/MM-Verfahren leisten können und bedarf methodischer Erweiterungen, die in dieser Arbeit allerdings nicht vorgenommen werden sollen. Jedoch kann eine QM/MM-Methode immerhin Potentialflächen für die angeregten Zustände generieren, welche auch in vielen der Verfahren erforderlich sind, die dynamische Prozesse auf Potentialflächen angeregter Zustände zu behandeln. Diese reinen QM-Verfahren sind momentan nur für Vakuumrechnungen gemacht und stoßen aufgrund der Systemgrößen schnell an ihre Grenzen. Erste Ansätze zur Berechnung nicht-adiabatischer Quantenmolekulardynamik, basierend auf TDDFT, sind in das CPMD-Programm integriert worden [52, 53]; ihr breiter Einsatz läßt allerdings noch auf sich warten.

Ein Forschungsgebiet, bei dem klassische MD-Simulationen zum Verständnis photochemischer Prozesse beitragen können, sind Relaxationsvorgänge nach dem Übergang des Chromophors vom angeregten in den Grundzustand. Spörlein et al. [54] untersuchten experimentell und theoretisch ein zyklisches Modellpeptid, bei dem durch eine integrierte Azogruppe lichtinduziert eine *cis-trans*-Konformationsänderung schaltbar ist. Dabei konnte die beobachtete Dissipation der Energie unmittelbar nach dem optischen Prozeß mittels EGO-MD-Rechnungen verifiziert werden.

### 1.3 Ziele und Gliederung dieser Arbeit

Das erste Ziel dieser Arbeit ist die Bereitstellung eines geeigneten CI-Verfahrens, welches auch mit großen Chromophorsystemen eingesetzt werden kann. Im Prinzip ist mit dem bereits erwähnten IS/MRCI-Programm von Tavan und Schulten eine geeignete Methode gegeben. Der vorliegende Algorithmus hatte allerdings noch die Schwäche, daß darin das sogenannte „Problem der schwachen Besetzung“ (Kapitel 3) nicht gelöst war und dem Verfahren deshalb insgesamt ein deutliches Limit für die Anwendbarkeit gesetzt war. Um Lösungsstrategien zu diesem Problem verständlich machen zu können, wird in Kapitel 2 zuerst noch eine Zusammenfassung über die Methodik von CI an sich vorgeschaltet. Eine Analyse des resultierenden Rechenzeitgewinns findet sich am Ende des ersten Teils dieser Arbeit.

Als erste Anwendung des resultierenden Programms, basierend auf der ursprünglich integrierten Pariser-Pople-Parr- (PPP-)  $\pi$ -Elektronenmethode, wird eine Bestimmung der niedrigsten  $\pi/\pi^*$ -Elektronenanregungen des Farbstoff Annin (Kapitel 5.1) durchgeführt.

Die zweite Maßnahme zur Reduktion des Kostenaufwands von CI-Rechnungen beinhaltet die Verwendung von Orbitalen aus Hartree-Fock-(HF-) Rechnungen mit effektiven Valenzschalenhamiltonoperatoren. Wie in Kapitel 4.1 ausgeführt wird, hatten sich die ursprünglichen Modelle wie MNDO [55] oder AM1 [56] hierbei nicht bewährt. Mit der Bereitstellung der neueren OM1- bzw. OM2-Methoden im Programm MNDO97 [57] lie-

gen aber nun erfolgversprechende Neuentwicklungen vor. Die zweite wichtige Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht also darin, das neue IS/MRCI-Programm an MNDO97 zu koppeln.

Es ist klar, daß die resultierende Kombination aus HF und MRCI auf ihre praktische Eignung zu testen ist. Als relevantes Anwendungsbeispiel dient dazu *trans*-Butadien. Wie in Kapitel 5.2 anfangs dargelegt wird, stellt dieses kleinste konjugierte System an die Quantenchemie eine große Herausforderung dar. Es wird sich zeigen, daß die OM2/IS/MRCI-Methode Ergebnisse liefert, die die experimentelle Situation sehr gut widerspiegeln kann.

Mit der Etablierung eines effizienten QM-Verfahrens zur Behandlung elektronisch angeregter Zustände ist noch ein letzter methodologischer Schritt möglich (Kapitel 6): die Integration dessen in ein QM/MM-Modell. Dazu steht das bereits erwähnte CPMD/EGO-Verfahren als Ausgangspunkt bereit. Als Kernaufgabe verbleibt, die spezifische Darstellung der Elektrostatik des EGO-Programmteils in den QM-Rechnungen konsistent zu verwenden. Wegen des empirischen Charakters der MNDO97-Methoden ist diese Aufgabe involvierter als die bloße Ersetzung von CPMD durch MNDO97/IS/MRCI.

An Ende der Arbeit sollen schließlich noch QM/MM-Testrechnungen vorgestellt werden. Deren Ziel ist die Berechnung von vertikalen Anregungsenergien des Iminiumions  $\text{MBMH}^+$  in einer isotonischen MM-Wasserumgebung entlang einer Trajektorie. Dem entspricht experimentell die Aufnahme eines zeitaufgelösten Absorptionsspektrums.



## **Teil II**

# **QM-Beschreibung angeregter Zustände**



## Kapitel 2

# CI und andere quantenmechanische Verfahren

Ziel dieses Kapitels ist, als Vorbereitung zur Lösung des Problems der schwachen Besetzung im nächsten Kapitel, eine Einführung in die Methode der Konfigurationswechselwirkung zu geben. Dies beinhaltet eine kurze Darstellung der Ansätze zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung beginnend beim Hartree-Fock-Verfahren. Anschließend wird die Methodik von CI vorgestellt und deren Grundaufgaben erklärt. Dabei wird auf die Möglichkeiten zur Berücksichtigung des Elektronenspins eingegangen. Am Ende dieses Kapitels wird eine CI-Variante, Multireferenz-CI, motiviert, welche in Kombination mit *individueller Selektion* in vielen Fällen ein effizientes, aber immer noch präzises CI ermöglicht. Nach diesen Präliminarien wird schließlich das IS/MRCI-Programm von Tavan und Schulten charakterisiert und verdeutlicht, welches algorithmische Problem es hier zu lösen gilt.

### 2.1 Überblick

Für die quantenmechanische Beschreibung eines atomaren, molekularen oder auch ionischen Systems aus  $n$  Elektronen und  $M$  Atomkernen mit den Kernladungen  $Z_\alpha$ ,  $\alpha = 1, \dots, M$  definiert sich der elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}$  in der Born-Oppenheimer-Näherung (siehe Sutcliffe [58] oder auch Kutzelnigg [59], Kapitel 2) wie folgt (in Einheiten von  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$  und  $m_e = 1$ ):

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} + \hat{G} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_\alpha^M \sum_i^n \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\end{aligned}\quad (2.1)$$

Die einzelnen Anteile beschreiben dabei die kinetische Energie der Elektronen ( $\hat{T}$ ), deren Coulomb-Wechselwirkung mit den Atomkernen ( $\hat{V}$ ) sowie ihre gegenseitige Coulombrepulsion ( $\hat{G}$ ). Dabei sind die Kern- und Elektronenkoordinaten mit  $\mathbf{R}_\alpha$  bzw.  $\mathbf{r}_i$  bezeichnet. Dieser Hamiltonoperator wird in die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung eingesetzt,

$$\hat{H}|\Phi^m\rangle = \mathcal{E}^m|\Phi^m\rangle, \quad (2.2)$$

Die Lösung dieser Gleichung liefert die elektronischen Molekülzustände  $\{|\Phi^m\rangle\}$ , die von den Koordinaten der  $n$  Elektronen explizit abhängen, aber aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung nur eine parametrische Abhängigkeit von den Kernkoordinaten aufweisen. Der Wert  $m = 0$  adressiert den elektronischen Grundzustand und  $m > 1$  bezeichnet die angeregten elektronischen Zustände. Die Eigenwerte  $\mathcal{E}^m(\{\mathbf{R}_\alpha\})$  sind die diskreten Zustandsenergien bei fester Konfiguration der  $M$  Atomkerne  $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ . Letztere parametrische Abhängigkeit wird im folgenden weggelassen.

Außer für wenige Fälle sind keine analytischen Lösungen der partiellen Differentialgleichung (2.2) greifbar (siehe zum Beispiel [60]). Direkte numerische Verfahren wie Finite-Elemente-Methoden sind wegen der vielen  $n$  Freiheitsgrade oder der Coulomb-Singularitäten der Atomkerne kaum anwendbar, allenfalls für Atome oder diatomare Moleküle [61].

Die Verfahren, die sich auf diesem Gebiet als gangbar erwiesen haben, basieren auf der Anwendung des Variationsprinzips auf die Schrödinger-Gleichung. Kernaussage des Variationsprinzips ist [62]:

$$\begin{aligned} &\text{Hat man einen Satz } L_2\text{-orthonormierter Versuchswellenfunktionen } \{|\Phi^m\rangle\}, \\ &\text{so sind deren Erwartungswerte } E^m \text{ stets größer oder gleich den wahren} \\ &\text{elektronischen Zustandsenergien } \mathcal{E}^m, \\ &E^m = \langle \Phi^m | \hat{H} | \Phi^m \rangle \geq \mathcal{E}^m. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Auf diesem Prinzip basierte Methoden werden darauf abzielen, möglichst gute Versuchswellenfunktionen zu finden und diese gegebenenfalls iterativ zu verbessern. Die *ab-initio*-Verfahren gehören in diese Gruppe und zeichnen sich dadurch aus, daß sie approximative Lösungen für das gesamte  $n$ -Elektronenproblem suchen. Einen Einstieg vermittelt das Buch von Szabo und Ostlund [63]. Im Laufe der Zeit haben sich jedoch auch Verfahren etabliert, die nur Valenzelektronen behandeln wie zum Beispiel die Pseudopotentialverfahren [64] oder die Gruppe von *effektiven Valenzschalen-Hamiltonoperatoren*, welche später noch kurz beschrieben werden (Kapitel 4.1)

Ist man nur an einer Beschreibung des Grundzustands und seiner Energie interessiert, dann bieten sich, wie bereits in der Einleitung erwähnt, DFT-Methoden an. Hier tritt an

die Stelle der Wellenfunktion die elektrostatische Elektronendichte  $\varrho(\mathbf{r})$ . Wie von Hohenberg und Kohn gezeigt [65], lassen sich die quantenmechanischen Erwartungswerte des Elektronensystems (bei fehlender Entartung) auch als Funktionale von  $\varrho$  bestimmen. Damit hat man für  $n > 1$  eine deutliche Dimensionsreduktion bei der Lösung des elektronischen Problems erreicht.

Mit der Entwicklung der zeitabhängigen DFT (TDDFT), eingeläutet durch Runge und Gross [66], haben Entwicklungen eingesetzt, mittleres DFT angeregte Zustände zu beschreiben; die Ära praktischer Anwendungen startete allerdings erst Mitte der neunziger Jahre durch Bauernschmitt und Ahlrichs [28, 67]. Obwohl die Methodik auch schon in kommerziellen Programmen wie etwa Gaussian98 [29] integriert wurde, ist ihre Eignung gerade für Zustände, die schon in *ab-initio*-Methoden aufwendiger Beschreibungen bedürfen wie etwa multikonfigurationale oder solche mit diffuser Elektronenverteilung (Rydberg-Zustände), unstritten [32]. Bedenken rühren hier etwa aus dem Charakter der verwendeten TDDFT-Verfahren als „linear response“-Theorien, welche in manchen Fällen eine zu grobe Näherung darstellt. Neuere theoretische Erkenntnisse von Görling [68, 69] oder Furche [70] sind noch nicht allgemein verfügbar.

## 2.2 Das Hartree-Fock-Verfahren

Ausgangspunkt für verfeinerte, auf dem Variationsprinzip basierende Verfahren zur Lösung des elektronischen Problems (2.2) ist das Hartree-Fock-(HF)-Verfahren. Hierbei setzt man als Versuchswellenfunktion für den Grundzustand  $|\Phi^0\rangle \approx |\Psi^{M_S,0}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)\rangle$  eine Slaterdeterminante  $|\Psi^{M_S,0}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)\rangle$  als antisymmetrische  $n$ -Elektronenfunktion an. Diese wird aus  $n$  Eielektronenfunktionen, den Spinmolekülorbitalen  $\{|\chi_{\lambda_i}(\mathbf{x}_i)\rangle\}$ , gebildet. Die Koordinate  $\mathbf{x}$  eines Spin-MOs setzt sich aus der räumlichen Variable  $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$  und der des Spins  $\omega$  zusammen. Ein Spin-MO  $\chi_i$  ist jeweils Produkt aus einer räumlichen Funktion, dem Molekülorbital (MO)  $\psi_i(\mathbf{r}) \in \mathbb{C}$  und einer Spinfunktion  $\sigma_i(\omega)$ , welche lediglich die beiden Werte  $\alpha(\omega)$  oder  $\beta(\omega)$  annimmt<sup>1</sup>:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \\ \psi_i(\mathbf{r})\beta(\sigma) \end{cases} \quad (2.4)$$

Die Spin-MOs sind Eigenfunktionen zu den Einteilchen-Spinoperatoren  $\hat{s}^2$  und  $\hat{s}_z$ :

$$\hat{s}^2|\chi_i(\mathbf{x})\rangle = s(s+1)|\chi_i(\mathbf{x})\rangle \quad (2.5)$$

$$\hat{s}_z|\chi_i(\mathbf{x})\rangle = m_s|\chi_i(\mathbf{x})\rangle \quad (2.6)$$

<sup>1</sup>In quantenchemischen Verfahren ist es meistens üblich, reellwertige  $\psi_i(\mathbf{r})$ -Funktionen zu verwenden

Dabei kann  $s$  einen Wert von  $\frac{1}{2}$  und  $m_s$  entweder  $+\frac{1}{2}$  oder  $-\frac{1}{2}$  annehmen. Der Wertebereich beider Indizes  $i$  und  $\lambda_i$  in den Spinorbitalen der  $|\Psi^{M_S,0}\rangle$ -Determinante reicht dabei von 1 bis  $n$ . Unter Verwendung des Permutationsoperators  $\hat{p}$  der Permutation  $p$  der Permutationsgruppe  $\mathcal{S}_n$  und  $\text{sgn}(p)$  als dem Vorzeichen von  $p$  läßt sich  $|\Psi^{M_S,0}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)\rangle$  wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} |\Psi^{M_S,0}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)\rangle &= (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_{\lambda_1}(\mathbf{x}_1) & \chi_{\lambda_2}(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_{\lambda_n}(\mathbf{x}_1) \\ \chi_{\lambda_1}(\mathbf{x}_2) & \chi_{\lambda_2}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_{\lambda_n}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_{\lambda_1}(\mathbf{x}_n) & \chi_{\lambda_2}(\mathbf{x}_n) & \cdots & \chi_{\lambda_n}(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \\ &= (n!)^{-1/2} \sum_{p \in \mathcal{S}_n} \text{sgn}(p) \prod_{i=1}^n \chi_{\lambda_{p(i)}}(\mathbf{x}_i) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Hierbei sind die Zeilen der  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminante durch die Elektronen bezeichnet und die Spalten durch die Spin-MOs. Folglich ist das Austauschen der Koordinaten zweier Elektronen gleichbedeutend mit dem Vertauschen von zwei Zeilen dieser Determinante. Es ist gebräuchlich, für die Slaterdeterminante eine Kurzschreibweise einzuführen, in der bereits der Normierungsfaktor enthalten ist und die nur die Diagonalelemente der Determinante aufführt:

$$|\Psi^{M_S,0}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)\rangle = |\chi_{\lambda_1}(\mathbf{x}_1)\chi_{\lambda_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_{\lambda_n}(\mathbf{x}_n)\rangle$$

Wird stets die kanonische Reihenfolge der Elektronenkoordinaten  $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n\}$  gewählt, so läßt sich noch kürzer schreiben

$$|\Psi^{M_S,0}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)\rangle = |\chi_{\lambda_1}\chi_{\lambda_2} \cdots \chi_{\lambda_n}\rangle \quad (2.8)$$

Die Aufgabe besteht nun darin, einen Satz an Spinorbitalen  $\{\chi_{\lambda_i}\}$  zu finden, so daß die Slaterdeterminante, die von diesen Spinorbitalen gebildet wird, die bestmögliche Approximation des elektronischen Grundzustands der  $n$  Elektronen ist. Gemäß dem Variationsprinzip sind diejenigen Spinorbitale hierfür am besten geeignet, die die Grundzustandsenergie minimieren. Deshalb variiert man die Spinorbitale unter der Nebenbedingung ihrer Orthonormalität,  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta(i, j)$ , so daß die Energie  $E^{M_S,0}$  minimal wird. Die Prozedur führt dann auf die kanonischen Hartree-Fock- (HF)-Gleichungen (Eine Herleitung findet sich zum Beispiel bei Szabo und Ostlund, Kapitel 3.2):

$$\hat{f}(\mathbf{x}_i)|\chi_i(\mathbf{x}_i)\rangle = \epsilon_i|\chi_i(\mathbf{x}_i)\rangle \quad i = 1, \dots, n \quad (2.9)$$

Diese müssen durch die Spin-MOs erfüllt werden<sup>2</sup>. Die resultierenden Spin-MOs sind Eigenfunktionen des Fock-Operators  $\hat{f}$  mit den MO-Energien  $\epsilon_i$ . An Gleichung (2.9) läßt sich der Charakter der Hartree-Fock-Theorie als *effektive Einteilchentheorie* erkennen: Die Minimierung der Grundzustandsenergie des  $n$ -Elektronenensembles mit der Slaterdeterminante als elektronische Grundzustandsapproximation führt zu Gleichungen für *jedes einzelne* Spinorbital.

Für die in dieser Arbeit ausschließlich behandelten Fälle geschlossenschaliger Grundzustände, bei denen die Restriktion angewendet wird, daß sich jeweils zwei Elektronen entgegengesetzten Spins das selbe räumliche MO teilen ("Restricted Hartree-Fock", RHF), stellt sich  $\hat{f}$  für das  $i$ -te Elektron nach Integration über die Spinfreiheitsgrade wie folgt dar:

$$\begin{aligned}\hat{f}(\mathbf{r}_i) &= \hat{t} + \hat{v} + \hat{g} \\ &= \frac{1}{2}\Delta_i + \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \sum_j^{n/2} 2\hat{J}_j(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_i)\end{aligned}\quad (2.10)$$

Die ersten beiden Summanden repräsentieren die kinetische Energie des Elektrons und seine Coulomb-Wechselwirkung mit den Atomkernen. Der Operator  $\hat{g}$  beschreibt die Coulomb- und Austauschwechselwirkung des Elektrons mit den anderen in Form einer Summe über die  $n/2$  Beiträge  $2\hat{J}_j$  bzw.  $\hat{K}_j$  der anderen Elektronen in den doppelt besetzten Orbitalen. Durch diese Summierung hängt  $\hat{f}$  nur von der Koordinate  $\mathbf{r}_i$  eines einzelnen Elektrons ab. Der Coulomboperator  $\hat{J}_j(\mathbf{r}_i)$  und der Austauschoperator  $\hat{K}_j(\mathbf{r}_i)$  enthalten selber Integrale über MOs, wie man an ihren Erwartungswerten ablesen kann:

$$\langle \psi_i(\mathbf{r}_i) | \hat{J}_j(\mathbf{r}_i) | \psi_i(\mathbf{r}_i) \rangle = \iint \int dr_i dr_j \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_j) \quad (2.11)$$

$$\langle \psi_i(\mathbf{r}_i) | \hat{K}_j(\mathbf{r}_i) | \psi_i(\mathbf{r}_i) \rangle = \iint \int dr_i dr_j \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_j) \quad (2.12)$$

Gleichung (2.11) läßt sich interpretieren als die Couloumbrepulsion zweier Ladungsverteilungen  $|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2$  und  $|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2$ . Das bedeutet, daß das Elektron „im Orbital“  $\psi_i$  nur die mittlere Ladungsverteilung des Elektrons im Orbital  $\psi_j$  sieht<sup>3</sup>. Somit ist die HF-Methode eine „mean-field“-Methode.

Das Auftreten von MOs im Fock-Operator führt dazu, daß die HF-Gleichungen iterativ bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden müssen („self consistent field“, SCF). Dies ist auch

<sup>2</sup>Die hier angegebene, übliche Form der HF-Gleichung unterschlägt, daß das auftretende Spin-MO nicht ungedingt den selben Index  $i$  tragen muß wie die Elektronenkoordinate. Besser sollte man in (2.9)  $|\chi_{\lambda_i}(\mathbf{x})\rangle$  schreiben, wobei der Indexbereich von  $\{\lambda_i\}$  beliebig groß ist.

<sup>3</sup>Der Erwartungswert (2.12) des Austauschoperators hat keine *klassische* Interpretation

ausführlich bei Szabo und Ostlund [63] beschrieben (Kapitel 3.4).

Die unzureichende Beschreibung der instantanen Elektronenrepulsion zugunsten einer solchen, welche auf gemittelten Ladungsverteilungen beruht, führt zu einer Überschätzung der Elektronendichte zwischen den Atomen und damit zur Überbindung. Ebenso versagt die Methode eklatant bei Systemen, die nicht durch eine einzelne Slaterdeterminante zu beschreiben sind, wie etwa dissoziative Zustände (siehe auch Kapitel 2.3.1). Doch in Hinblick auf angeregte Zustände dient sie immerhin als Ausgangspunkt, wie wir jetzt sehen werden.

## 2.2.1 Von Hartree-Fock zu Post-Hartree-Fock-Methoden

Die Integro-Differentialgleichung (2.9) zur Bestimmung der MOs  $\{|\psi_i\rangle\}$  werden im allgemeinen auch nicht durch „direkte“ numerische Methoden gelöst. Stattdessen ist es üblich, jedes MO  $|\psi_i(\mathbf{r})\rangle$  als Linearkombination eines Satzes von  $K$  analytisch bekannten Basisfunktionen  $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}_1^K$  anzusetzen:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, K \quad (2.13)$$

Anstelle der HF-Molekülorbitale sind jetzt nunmehr die Koeffizienten  $\{C_{\mu i}\}$  zu bestimmen. Da mindestens  $n/2$  räumliche MOs zur Darstellung der Slaterdeterminante (2.7) gebraucht werden, sind mindestens ebensoviele Basisfunktionen anzusetzen. Gemäß chemischer Intuition, nach der ein Molekül aus Atomen aufgebaut ist, verwendet man als Basisfunktionen zumeist Atomorbitale (AOs), d.h. Funktionen, welche jeweils an einem Kernort  $\mathbf{R}_{\alpha}$  zentriert sind und dort atomare Orbitale repräsentieren. Dieses Vorgehen sichert deren Verwendbarkeit für alle möglichen Moleküle. Es hat aber zur Folge, daß man praktisch immer mehr als  $n/2$  AOs braucht, Das bedeutet aber, daß der MO-Index  $i$  in (2.13) bzw.  $\lambda_i$  in späteren Gleichungen mindestens einen Wertebereich von  $1 \dots K \geq n/2$  annehmen darf. Für eine korrekte Beschreibung braucht man mindestens soviele AOs, wie in konstitutiven Atomen besetzt sind. Eine solche Menge an AOs (AO-Basis) nennt sich *minimal*. Diejenigen quantenchemischen Verfahren, welche nur Valenzschalen behandeln, verwenden entsprechend verkleinerte AO-Basissätze. Die für die *ab-initio*- (und DFT-) Verfahren entwickelten AO-Basissätze (STO-3G, 6-31G\*, ...) sind jedoch zumeist deutlich größer als die minimalen.

Schließlich lassen sich durch den Ansatz (2.13) die HF-Gleichungen zu den Roothan-Gleichungen umformulieren, die im Matrixschreibweise lauten:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad \mathbf{F}, \mathbf{C}, \epsilon, \mathbf{S} \in \mathbb{R}^{K \times K} \quad (2.14)$$

In dieser Gleichung findet sich neben der Diagonalmatrix  $\epsilon$  mit den MO-Energien auch die Fockmatrix  $F$  und die Überlappmatrix  $S$  („Metrik“) mit den Elementen

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{f} | \phi_\nu \rangle \text{ bzw. } S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (2.15)$$

Im allgemeinen sind die Atomorbitale nicht orthonormal, was zu  $S \neq 1$  führt. Einfacher als (2.14) ist in numerischen Rechnungen allerdings das korrespondierende kanonische Eigenwertproblem zu lösen, was man durch Transformation der gegebenen AO-Basis in eine orthonormale erreicht. Die semiempirischen Methoden (Kapitel 4.1) gehen von vorneherein davon aus, daß die AOs orthonormiert sind. Wichtig in Hinblick auf Post-Hartree-Fock-Methoden ist, daß das Ergebnis einer HF-Rechnung neben den  $n/2 =: n_h$  besetzten, also zum die Aufbau von  $|\Psi^{M_S,0}\rangle$  verwendete MOs, auch  $K - n/2 =: n_p$  unbesetzte, *virtuelle* Orbitale generiert. Abbildung 2.1 skizziert die Situation und erklärt die Begriffe HOMO und LUMO. Die Einteilung der MOs in besetzte und virtuelle ist

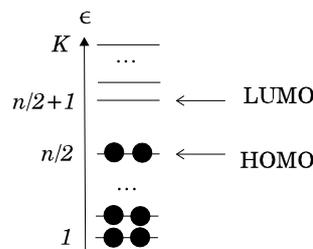


Abbildung 2.1: Ergebnis einer Hartree-Fock-Rechnung:  $n/2$  besetzte und  $K - n/2$  virtuelle MOs. HOMO: highest occupied (höchstes besetztes) MO. LUMO: lowest unoccupied (niedrigstes unbesetztes) MO.

nicht nur ein Spezifikum des HF-Verfahrens. Auch kompliziertere SCF-Verfahren, welche inhärent schon über den „mean-field-Ansatz“ hinausgehen, liefern entsprechende orthonormierte MOs und können von vielen Post-HF-Verfahren anstelle der HF-MOs verwendet werden. Als Beispiele seien die bereits in der Einleitung zitierten Verfahren MCSCF- [40] und das CASSCF- [41] Verfahren genannt. Auch die von Lee und Head-Gordon entwickelte Prozedur zur Bestimmung minimaler MO-Basen in einem geeignet modifizierten SCF-Verfahren [71, 72] gehört dazu. Manche Post-HF-Verfahren sind auch invariant gegenüber separaten orthogonalen Transformationen des Unterraums der besetzten oder der virtuellen MOs für sich. Dazu zählen etwa die Verfahren zur Lokalisierung der MOs und solche, welche die virtuellen Orbitale geeignet optimieren sollen, wie etwa das Verfahren von Chambaud et al. [73]. Sehr oft kommen auch *natürliche* Orbitale (NOs) zum Einsatz [74].

## 2.3 Das Konfigurationswechselwirkungsverfahren

### 2.3.1 Generelle Methodik

Grundsätzliche Idee des Konfigurationswechselwirkungsverfahrens ist es, den  $m$ -ten Elektronenzustand durch eine Linearkombination von  $n$ -Elektronenfunktionen zu approximieren:

$$|\Phi^m\rangle = \sum_a v_{ma} |\Psi_a\rangle \quad (2.16)$$

Die Menge  $\{|\Psi_a\rangle\}$  soll dabei eine Orthonormalbasis eines  $n$ -Elektronenfunktionsraums, des CI-Raums  $\mathcal{V}$ , mit der Dimension  $n_{\mathcal{V}}$  bilden. Mit  $a$  und später auch  $b$  sind die Indizes gemeint, die jeden Basisvektor  $|\Psi\rangle \in \mathcal{V}$  eindeutig kennzeichnen. In Kapitel 3 werden wir auch schreiben:  $a = r(|\Psi_a\rangle)$  bzw.  $b = r(|\Psi_b\rangle)$ . Dabei ist  $r$  eine Indexfunktion.

Die Beschreibung elektronischer Zustände mit der Basisentwicklung (2.16) ermöglicht zum einen die Darstellung multikonfigurativer Zustände, d.h. von Zuständen, bei denen für gegebenes  $m$  **mehrere**  $v_{ma}$ -Koeffizienten signifikant von Null verschieden sind (*statische Korrelation* [75]). Solche Fälle treten auch schon in manchen elektronischen Grundzuständen auf (wie zum Beispiel bei dem  $\text{H}_2$ -Dissoziationsproblem) und machen eine physikalisch korrekte Beschreibung durch eine einzelne Slaterdeterminante unmöglich. Erst recht haben viele angeregte Zustände multikonfigurativen Charakter.

Zum anderen wird mit dem Ansatz auch die *Elektronenkorrelation*<sup>4</sup> stärker berücksichtigt. Die Näherung einer gemittelten Elektron-Elektron-Repulsion des HF-Verfahrens wird zugunsten einer präziseren Beschreibung aufgehoben, dadurch daß ein größerer Teilraum ( $n_{\mathcal{V}} > 1$ ) des  $n$ -Elektronenraums verwendet wird. Dadurch wird die instantane (und damit stärkere) Repulsion, die *dynamische Korrelation* [77], zwischen den Elektronen präziser erfaßt. Eine allgemeine Übersicht über die Behandlung der Elektronenkorrelation findet sich zum Beispiel bei Löwdin [78].

Nach der Generierung des CI-Raums, die in den folgenden Abschnitten beleuchtet wird, ist die zentrale Aufgabe des CI-Verfahrens, die Koeffizienten  $\{v_{ma}\}$  zu bestimmen. Dazu bemüht man das Variationsprinzip: Setzt man die Entwicklung (2.16) in den Ausdruck (2.3) ein (unter der Bedingung normierter Zustände,  $\sum_a |v_{ma}|^2 = 1$ ), so resultiert ein  $n_{\mathcal{V}} \times n_{\mathcal{V}}$ -dimensionales Eigenwertproblem:

$$\mathbf{H}\mathbf{v} = \mathbf{E}\mathbf{v} \quad (2.17)$$

Darin ist  $\mathbf{v}$  die Koeffizientenmatrix. Die Diagonalmatrix  $\mathbf{E}$  enthält die Zustandsenergien. Die Hamiltonsche Matrix  $\mathbf{H}$  ist die Darstellung des  $\hat{H}$ -Operators im gegebenen CI-Raum.

---

<sup>4</sup>Einen qualitativen Einstieg zu dem Thema findet sich bei Summerfield [76]

Für den Fall, daß der HF-Grundzustand in der Entwicklung inbegriffen ist, bezeichnet der niedrigste Eigenwert,  $E^0$ , die Grundzustandsenergie. Die Energieabsenkung  $\Delta E_{corr} = E^0 - E^{M_s,0}$ , die der Grundzustand durch die Korrelationsbehandlung gegenüber der HF-Energie  $E^{M_s,0}$  erfährt, wird *Korrelationsenergie* genannt. Sie ist abhängig von der Größe der MO-Basis.

Die höheren Eigenwerte sind die Energien der angeregten Zustände. Von diesen sind allerdings nur die niedrig-energetischen von Interesse, denn nur sie liegen wenige eV über dem Grundzustand und sind (UV/VIS-)spektroskopisch zugänglich. Deshalb ist eine vollständige Diagonalisierung der  $H$ -Matrix im allgemeinen nicht notwendig.

### 2.3.2 Bildung von Elektronenkonfigurationen

Der erste Schritt, die Bildung des CI-Raums, vollzieht sich unter Verwendung der MOs aus einer vorgeschalteten, orbital-generierenden Rechnung wie zum Beispiel HF. Der Einfachheit halber ohne Berücksichtigung des Spins ist die Vorgehensweise in Abbildung 2.2 veranschaulicht. Sukzessive erhält man aus dem HF-Grundzustand durch das Entfernen

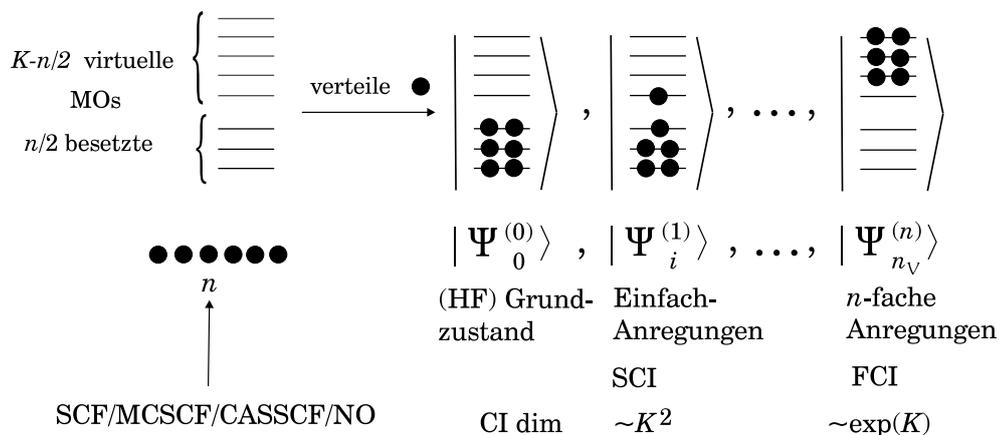


Abbildung 2.2: Systematischer Aufbau von Konfigurationen aus einem Satz von  $K$  MOs mit  $n/2$  besetzten und  $K - n/2$  virtuellen. Die Elektronen sind als schwarze Kreise gekennzeichnet. Dabei ist kein Bezug auf den Spin gegeben.

von Elektronen aus den besetzten MOs (Lochbildung) und Plazieren derselben in virtuellen MOs *angeregte* (Elektronen-) Konfigurationen, welche  $\nu$ -fache Anregungen aus dem Grundzustand ( $\nu = 0$ ) darstellen. Werden die Konfigurationen noch jeweils mit geeigneten Spinfunktionen versehen (siehe Kapitel 2.4), bilden sie die orthonormalen Basisvek-

toren<sup>5</sup> eines CI-Raums  $\mathcal{V}$ .

Beschränkt man den so gebildeten CI-Raum jeweils auf alle  $\nu$ -fachen Anregungen ( $\nu$ -CI), so spricht man von *single* (S), *double* (D), *triple* (T), *quadruple* (Q), ... CI für  $\nu = 1, 2, 3, 4$  etc. Simple Kombinatorik erlaubt, die Größe dieser CI-Räume abzuschätzen: Sie beträgt  $o(K^2)$ ,  $o(K^4)$ ,  $o(K^6)$  und  $o(K^8)$  für die gerade zitierten Beispiele. Exakte Formeln für die Größe bloßer Konfigurationsräume und für die Größe der CI-Räume nach Spinadaption gibt zum Beispiel Endmann [79] für einige Fälle an. Das Skalierungsverhalten in Abhängigkeit von  $K$  ist dabei von der gewählten Spinadaption unabhängig.

Der Raum aus allen angeregten  $n$ -Elektronenfunktionen ist der volle CI-Raum („full CI“, FCI). Er ist innerhalb der gewählten CI-MO-Basis und der Spinquantenzahl der maximale. Für Singulett-Zustände enthält er  $\binom{K}{n}$  Konfigurationen [80].

Zusammen mit dem Umstand, daß die Dimension der zum CI-Raum  $\mathcal{V}$  gehörenden  $H$ -Matrix quadratisch mit  $n_{\mathcal{V}}$  skaliert, wird klar, daß CI-Rechnungen sehr aufwendig sind. Insbesondere ist das größenextensive FCI-Verfahren nur für kleine Moleküle und zu *Benchmarking*-Zwecken praktisch durchführbar. Eine Verkleinerung des CI-Raums ohne signifikanten Verlust an Genauigkeit ist deshalb das Ziel aller CI-Varianten, die im Lauf der Zeit entwickelt worden sind.

### 2.3.3 Notationen für Konfigurationen

Die  $\nu$ -fach angeregten Orbital-Konfigurationen (OCs) lassen sich in Form sogenannter *primitiver Kets*  $|\lambda\rangle$  als Produkt von  $n$  räumlichen Orbitalen  $\{|\psi_i\rangle\}$  darstellen

$$|\lambda\rangle = |\psi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_1)\rangle \cdots |\psi_{\lambda_n}(\mathbf{r}_n)\rangle \quad (2.18)$$

$$=: |\lambda_1(\mathbf{r}_1)\rangle \cdots |\lambda_n(\mathbf{r}_n)\rangle$$

$$=: |\lambda_1 \dots \lambda_n\rangle =: \boldsymbol{\lambda} . \quad (2.19)$$

Die Kurznotation (2.19) ist analog zu der bei den Slaterdeterminanten (2.8) gewählt. Wenn keine Konfusionsgefahr besteht, schreiben wir auch kurz  $\boldsymbol{\lambda}$ .

Verschiedene Konfigurationen  $\{|\lambda\rangle\}$  lassen sich zu einem OC-Raum  $\mathcal{V}_{OC}$  zusammenfassen. Diesen kann man sich als Projektion eines physikalischen CI-Raums  $\mathcal{V}$  denken.

In vielen Implementierungen von CI-Algorithmen verwendet man außerdem die *ternäre* („012“-) Darstellung von primitiven Kets. Dazu geht man vom  $n$ -dimensionalen Raum der elektronischen Orbitalprodukte in einen  $K$ -dimensionalen Vektorraum über. In diesem Raum korrespondiert der Vektor  $\bar{\boldsymbol{\lambda}}$  mit dem primitiven Ket  $|\lambda\rangle$  dadurch, daß man

---

<sup>5</sup>Nachfolgend nennen wir diese unpräzise einfach nur *Elemente* von  $\mathcal{V}$ , was sie zwar auch sind, aber auch jede Linearkombination aus ihnen.

in die  $i$ -te Komponente von  $\bar{\lambda}$  die Besetzung des Orbitals  $|\psi_i\rangle$  von  $|\lambda\rangle$  einträgt. Formal läßt sich das so schreiben

$$\bar{\lambda}_i = \begin{cases} 0 & : \lambda_i \text{ ist in } \lambda \text{ 0-mal enthalten} \\ 1 & : \lambda_i \text{ ist in } \lambda \text{ 1-mal enthalten} \\ 2 & : \lambda_i \text{ ist in } \lambda \text{ 2-mal enthalten} \end{cases} . \quad (2.20)$$

In  $\bar{\lambda}$  haben somit mindestens  $K - n$  Komponenten den Wert Null.

Ferner existiert noch die *Teilchen-Loch-* (TL) Notation. Hier wird die HF-Konfiguration zum Vakuum-Zustand erklärt und für  $\nu$ -fach angeregte Konfigurationen notiert, aus welchen der besetzten HF-Orbitale die Elektronen jeweils entnommen werden, d.h. wo Löcher entstehen. Die Lochorbitale  $\{i_j\}, j = 1, \dots, \nu$  bilden dann den ersten Teil der Notation in  $|\lambda^{TL}\rangle$ . Der zweite Teil wird, genauso wie bei der gewöhnlichen Notation, durch die Aufzählung der Besetzungen (Teilchen) im virtuellen Raum,  $\{l_j\}_1^\nu$  mit  $j = 1, \dots, \nu$ , gebildet

$$|\lambda^{TL}\rangle =: ||I|L\rangle\rangle =: ||i_1 \dots i_\nu | l_1 \dots l_\nu\rangle\rangle \quad \nu = \nu(\lambda) . \quad (2.21)$$

Der Anregungsgrad  $\nu$  eines primitiven Kets  $|\lambda\rangle$  bleibt von diesem Notationswechsel unberührt:  $\nu(\lambda) = \nu(\lambda^{TL})$ . Ferner läßt sich auch hier eine zur oben angegebenen *O12-*Repräsentation analoge Darstellung finden.

Für den Fall, daß man nur mit niedrig angeregten Konfigurationen zu tun hat, ist die TL-Darstellung ökonomischer. Sie ist auch eine der Grundlagen für das CI-Verfahren von Tavan und Schulten, um dessen Weiterentwicklung es in dieser Arbeit geht. Deshalb wird sie auch bei der Lösung des zentralen Problems der schwachen Besetzung der  $H$ -Matrix (Kapitel 3) gebraucht.

### 2.3.4 Matricelementformel und Grundaufgaben für CI-Verfahren

Nach der Generierung eines geeigneten CI-Raums  $\mathcal{V}$  besteht der aufwendigste Teil des CI-Verfahrens in der Generierung der symmetrischen  $H$ -Matrix, d.h. in der Berechnung der Matricelemente  $\{H_{ab}\}$ . Die konkreten Anforderungen an einen CI-Algorithmus lassen sich anhand der allgemeinen Matricelementformel aufzeigen. Unabhängig von der konkreten Realisierung des Spins (siehe Kapitel 2.4) im CI-Raum lautet sie für die Elemente  $|\Psi_a\rangle$  und  $|\Psi_b\rangle$

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_b \rangle \\ &= \sum_{i,j}^K D_{ij}^{ab}(i|j) + \sum_{i,j,k,l}^K D_{ijkl}^{ab}(ij|kl) . \end{aligned} \quad (2.22)$$

Die Skalare  $D_{ij}^{ab}$  bzw.  $D_{ijkl}^{ab}$  in dieser Formel werden Kopplungskoeffizienten genannt. Aussagen über deren Berechnung werden später noch getroffen (siehe unten).

In dieser Formel sind die Ein- und Zweielektronenintegrale in der MO-Basis enthalten

$$(i|j) = \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{f} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

$$(ij|kl) = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_k^*(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_2) . \quad (2.24)$$

Für den Fall, daß kanonische HF-MOs verwendet werden, sind die Eielektronenintegrale gleich den HF-Eigenenergien:  $(i|j) = \delta(i, j)\epsilon_i$ . Die Zweiteilchenintegrale müssen in den meisten Verfahren vor Beginn einer CI-Rechnung von der AO-Basis in die MO-Basis transformiert werden. Diese Transformation wird im Falle semiempirischer Methoden in Kapitel 4.2 näher beleuchtet (siehe Kapitel 4.2).

Effiziente CI-Algorithmen müssen vor der Berechnung von Matrixelementen entscheiden, welche dieser Matrixelemente überhaupt von Null verschieden sind. Das ist nämlich nur für einen Bruchteil aller Elemente von  $H$  der Fall, wie noch genauer erklärt werden wird (siehe Kapitel 3). Man sagt: **Die Hamiltonsche Matrix ist nur schwach besetzt**.

Ist algorithmisch entschieden, daß  $H_{ab}$  nicht verschwindet, besteht die nächste Aufgabe darin, für die gegebene Kombination aus  $|\Psi_a\rangle$  und  $|\Psi_b\rangle$  die in (2.22) auftretenden Ein- und Zweiteilchenintegrale zu bestimmen. Von diesen wird immer nur ein kleiner Teil aller  $K^2$  bzw.  $K^4$ -Integrale tatsächlich benötigt. Die Indizes  $\{ij\}$  bzw.  $\{ijkl\}$  dieser Integrale erhält man mit Hilfe der *Differenzkonfiguration*  $|\delta(\boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\mu})\rangle$  der primitiven Kets  $|\lambda\rangle$  und  $|\mu\rangle$  zu  $|\Psi_a\rangle$  bzw.  $|\Psi_b\rangle$ <sup>6</sup>, d.h. durch „Subtraktion“ der beiden Kets. Am einfachsten läßt sich die Definition von  $|\delta(\boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\mu})\rangle$  in der *O12*-Darstellung formulieren<sup>7</sup>

$$\bar{\delta}_i = |\bar{\lambda}_i - \bar{\mu}_i| . \quad (2.25)$$

Die Differenzkonfiguration kann man selber wiederum als einen  $\nu$ -fach angeregten primitiven Ket ansehen. Das gilt sowohl für ihre Darstellung im normalen (2.25) als auch im TL-Formalismus, wo eine analoge Definition angegeben werden kann. Sie verschwindet für identische Paare von primitiven Kets  $|\lambda\rangle$  und  $|\mu\rangle$  ( $\nu(\boldsymbol{\delta}) = 0$ ).

Die Differenzkonfiguration hat bei der Auswertung von (2.22) eine wichtige Bedeutung:

- Ist  $\nu(\boldsymbol{\delta}) = 0$ , so ist die Anzahl an Summanden in (2.22) am größten. Man stellt allerdings bei der konkreten Auswertung der Matrixelementformel in diesen Fall fest, daß niemals die „vollen“ Vierfachsummen mit einem Indexbereich von  $K^4$

---

<sup>6</sup>Die Konvention  $|\Psi_a\rangle \leftrightarrow |\lambda\rangle$ ,  $|\Psi_b\rangle \leftrightarrow |\mu\rangle$  soll auch nachfolgend stets gelten. Die primitiven Kets  $|\lambda\rangle$  bzw.  $|\mu\rangle$  nennt man dann  $|\Psi_a\rangle$ - bzw.  $|\Psi_b\rangle$ - **assoziiert**

<sup>7</sup>Die Betragfunktion in (2.25) sorgt für positive oder verschwindende Orbitalbesetzungen in  $|\delta\rangle$

für  $\{ijkl\}$  auftreten; die Vierfachsummutation reduziert sich immer auf (mitunter viele)  $K^2$  Summen. Detaillierter Aussagen sind im allgemeinen nicht möglich; da der konkrete Wechselwirkungstyp von  $|\Psi_a\rangle$  bzw.  $|\Psi_b\rangle$  (Anzahl offener Schalen, Spintypus etc.) starken Einfluß nimmt (siehe auch Seite 32).

- Falls  $|\delta\rangle$  als Einfachanregung interpretiert werden kann, so sind in der Vierfachsumme von (2.22) zwei Indizes durch  $\{\delta_1, \delta_2\}$  aus  $|\delta\rangle$  festgelegt, und eine allgemeine Aussage über den Wertebereich der anderen nicht möglich.
- Stellt  $|\delta\rangle$  eine Zweifachanregung dar, so sind die konstitutiven vier Indizes  $\{\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4\}$  aus  $|\delta\rangle$  genau die Werte von  $\{ijkl\}$ , welche in der Summe über die Integrale in (2.22) ausschließlich vorkommen, d.h. bis auf Permutationen sind alle Indizes festgelegt. Die Summe über Einfachintegrale verschwindet.

Mit diesen Ausführungen deutet sich an, daß im Fall von  $\nu(\delta) > 2$  das Matrixelement verschwindet. Siehe dazu das Kapitel 3.

Schließlich müssen im CI-Algorithmus mit den Integralen auch noch die Kopplungskonstanten  $D_{ij}^{ab}$  bzw.  $D_{ijkl}^{ab}$  bestimmt werden. Diese sind determiniert durch

- die Wahl der Ein- und Zweiteilchenoperatoren. Häufig wählt man  $(i|j)$  nicht als Matrixelement des Fockoperators, sondern als  $\langle i | \hat{t} + \hat{v} | j \rangle$  (siehe Gleichung 2.10). Der „fehlende“  $\hat{g}$ -Anteil wird in so einem Fall durch das Auftreten weiterer Zweielektronenintegrale in (2.22) kompensiert [81]
- die Wahl der Spindarstellung im CI-Verfahren überhaupt.

Letzteres ist der entscheidende Einfluß. Das wird bei der Vorstellung der Spindarstellungen im übernächsten Abschnitt angesprochen. Zunächst soll aber noch skizziert werden, wie eine CI-Rechnung nach der  $H$ -Matrixbildung zu Ende geführt wird.

### 2.3.5 Diagonalisierung der $H$ -Matrix

Der letzte große Schritt einer CI-Rechnung ist die Diagonalisierung der  $H$ -Matrix, um  $E$  und  $v$  (Gleichung (2.17)) zu erhalten. Aufgrund der Größe der Matrix und der Tatsache, daß nicht alle Eigenwerte und Eigenzustände gebraucht werden, verwendet man keine Methoden, die  $H$  durch Ähnlichkeitstransformationen auf Diagonalform bringen, sondern iterative Verfahren. Bei diesen ist der aufwendigste Schritt die Multiplikation der Matrix  $H$  mit einem normierten Testvektor  $v \in \mathbb{R}^{n\nu}$ :

$$v' = H v \tag{2.26}$$

In den iterativen Verfahren ist dann die Norm von  $v'$  eine Approximation zu einem Eigenwert  $E^m$ , wenn sich  $v$  im Laufe der Iterationen (2.26) dem  $m$ -ten Eigenvektor nähert. Wie aus  $v'$  ein  $v$  für die nächste Iteration berechnet wird, ist das Spezifikum der jeweiligen Methode [82].

*Direkte* CI-Verfahren [83] erklären die Operation (2.26) gleich zur zentralen Aufgabe des CI-Verfahrens: Wie man an der Komponentendarstellung der letzten Gleichung ablesen kann, muß die  $H$ -Matrix gar nicht vollständig gespeichert werden; die Elemente können im Flug generiert werden:

$$v'_a = \sum_b^{n_{\mathcal{V}}} H_{ab} v_b \quad (2.27)$$

Der Nachteil solcher Verfahren ist, daß in jedem Iterationschritt (2.26) die Matrixelemente wieder neu berechnet werden müssen. Vorteile hinsichtlich der Recheneffizienz bringen solche Verfahren auch nur, wenn sie *schleifen-* bzw. *integralgetrieben* sind (siehe Kapitel 3.2.1).

Im CI-Programm von Tavan und Schulten ist die Methode von Shavitt [84] zur Bestimmung der  $m$  niedrigsten Eigenwerte einer symmetrischen Matrix implementiert. Im Laufe dieser Arbeit wurde zudem noch das populäre Verfahren von Davidson [85] integriert, um zu sehen, ob damit noch eine Effizienzsteigerung möglich ist. Dieses zeigt in den CI-Rechnungen allerdings ein ähnliches Laufzeitverhalten gemessen an der Anzahl der Iterationen (2.26) wie die Shavitt-Methode.

## 2.4 Spinadaptation der Konfigurationen

Der spinlose Hamiltonoperator  $\hat{H}$  kommutiert mit dem Operator des Gesamtspins,  $\hat{S}^2 = \sum_i^n \hat{s}_i^2$  und dem Operator seiner  $z$ -Komponente,  $\hat{S}_z = \sum_i^n \hat{s}_{z,i}$ . Somit läßt sich für alle drei Operatoren eine gemeinsame Eigenbasis des CI-Raums  $\mathcal{V}$  finden und die Rechnung auf denjenigen Unterraum aus  $|\Psi\rangle$ -Funktionen beschränken, welcher die Eigenfunktionen mit einem gewünschten Wert für die Quantenzahl des Gesamtspins,  $S$ , **und** dessen  $z$ -Komponente,  $M_S$ , enthält. Solche Räume sind dann  $(\hat{S}^2, S_z)$ -*spinadaptiert*. Im folgenden werden die drei wichtigsten Wege der Spinadaptation vorgestellt. Das ist notwendig, weil die Verfahren zur Lösung des Problems der schwachen Besetzung (Kapitel 3) sowie die Möglichkeiten, verschiedene Typen von CI-Räumen wählen zu können, stark von der Spinadaptation abhängig sind.

### 2.4.1 Determinantenbasiertes CI

Die einfachste Berücksichtigung des Spins in  $n$ -Elektronenfunktionen erfolgt durch die Verwendung von Spinorbitalen  $\chi_{\lambda_i}(\mathbf{x}_i)$  (2.4), aus denen Slaterdeterminanten  $|\Psi^{M_S}\rangle$  aufgebaut werden. Die Form einer solchen wurde schon in Gleichung (2.7) bei der Skizzierung des HF-Verfahrens vorgestellt. Slaterdeterminanten sind Eigenfunktionen zum  $\hat{S}_z$ -Operator: Ihr  $M_S$ -Wert ergibt sich durch Addition der  $m_S$ -Werte ihrer konstitutiven Spinorbitale. CI-Räume aus ihnen sind demnach  $\hat{S}_z$ -adaptiert. So lassen sich Zustände mit  $M_S = 0$  einfach durch eine Anzahl von  $n/2$   $\alpha$ - und  $n/2$   $\beta$ -Spinorbitalen erreichen. Dagegen sind Slaterdeterminanten im allgemeinen keine Eigenfunktionen zu  $\hat{S}^2$ . Die Ausnahmen von dieser Regel sind solche mit geschlossenschaliger Besetzung wie eben HF-Determinanten. Diese sind *reine* Singulettzustände, d.h. sie haben Werte von  $S = 0$ ,  $M_S = 0$ .

In determinantenbasierten CI-Verfahren ist man gezwungen, **alle** Slaterdeterminanten aus einer Orbitalkonfiguration  $|\lambda\rangle = |\lambda_1 \cdots \lambda_n\rangle$  mit gegebenem Wert von  $M_S$  zu bilden. Dazu bedient man sich einer Menge *primitiver* Spinfunktionen  $\{|\theta(|\lambda\rangle)\rangle\}$ , die aus  $n$ -fachen Produkten von  $\sigma$ -Funktionen (Seite 17) bestehen:

$$|\theta_j(|\lambda\rangle)\rangle = \prod_{i=1}^n |\sigma_{j_i}(\omega_i)\rangle \quad j = 1, \dots, f^{M_S}$$

Die Spinfunktionen müssen dabei zur Orbitalkonfiguration  $|\lambda\rangle$  kompatibel sein, d.h. dessen Anzahl offener Schalen  $\tau$  berücksichtigen. Die Anzahl solcher Spinfunktionen sei für einen gegebenen Fall  $f^{M_S}$  (siehe unten). Mit  $|\theta_j\rangle$  und den räumlichen Orbitalen in  $|\lambda\rangle$  lassen sich die Spinorbitale  $\{\chi_{j_i}\}$  einer Slaterdeterminante  $|\Psi_a^{M_S}\rangle$  durch einfache Zuordnung bilden<sup>8</sup>

$$|\chi_{\lambda_i j_i}\rangle = |\psi_{\lambda_i}(\mathbf{r}_i)\rangle |\sigma_{j_i}(\omega_i)\rangle \quad i = 1, \dots, n \quad . \quad (2.28)$$

Man erhält aus einem primitiven Ket  $f^{M_S}$  verschiedene Slaterdeterminanten. Deren Orthogonalitätsrelationen lauten ([63], Kapitel 2.2.3)<sup>9</sup>

$$\langle \Psi_a^{M_S} | \Psi_b^{M_S} \rangle = \delta(M_{S,a}, M_{S,b}) \prod_i^n \delta(\lambda_i, \mu_i) \delta(\sigma_{a_i}, \sigma_{b_i}) \quad . \quad (2.29)$$

Die Anzahl  $f^{M_S}$  an  $|\lambda\rangle$ -assoziierter Slaterdeterminanten hängt von  $M_S$  und der Anzahl  $\tau$

<sup>8</sup>Im Fall der HF-Determinante (2.7) ist  $f^{M_S} = 1$ . Deshalb ist dort die Indizierung der Spinorbitale einfacher als in (2.28), da es nur ein  $j$  gibt. Der Index  $\lambda j_i$  ist in (2.28) als Multiindex aufzufassen.

<sup>9</sup>Zur Notation dieser Gleichung siehe Fußnote Seite 26

offener Schalen in  $|\lambda\rangle$  ab [86]:

$$f^{M_S}(M_S, \tau) = \binom{\tau}{\tau/2 - M_S}. \quad (2.30)$$

Der CI-Raumindex  $a$  in (2.29) ist zwar grundsätzlich willkürlich; doch bei systematischer Bildung des Raums  $\mathcal{V}$ , wie er in vielen Algorithmen unabdingbar ist (siehe Kapitel 3.2.1), berechnet man  $a$  mit Hilfe einer *Indexformel*:  $a = r(|\Psi_a^{M_S}\rangle) = r(\boldsymbol{\lambda}, |\theta_i\rangle)$ . Für die Formulierung von  $r$  nutzt man dabei (2.30) aus.

Nimmt man von diesen Slaterdeterminanten jeweils den Erwartungswert des  $\hat{S}^2$ -Operators, so treten dabei  $S^2$  Werte auf, die von  $S$ -Quantenzahlen im ganzen Bereich von  $M_S \leq S \leq \tau/2$  stammen, was die fehlende  $\hat{S}^2$ -Adaption widerspiegelt.

Die tatsächliche Dimension ( $M_S$ -Entartungsgrad) eines  $(S, M_S)$ -Unterraums zu  $|\lambda\rangle$  beträgt hingegen [86]<sup>10</sup>

$$f^{S, M_S}(S, \tau) = \binom{\tau}{\tau/2 - S} - \binom{\tau}{\tau/2 - S - 1}. \quad (2.31)$$

Für den Fall  $f^{S, M_S} < f^{M_S}$  ist die Menge an primitiven Spinfunktionen eine Basis für einen  $\hat{S}_z$ -adaptierten Spinraum, aber nur ein Erzeugendensystem des korrespondierenden,  $(\hat{S}^2, \hat{S}_z)$ -adaptierten Spinraums.

Bei Konfigurationen mit mehreren offenen Schalen macht sich der Dimensionsunterschied stark bemerkbar. So gilt für Singulettzustände:  $f^{M_S}/f^{S, M_S} = \tau/2 + 1$  (siehe Karwowski [87]). Für Vierfachanregungen mit bis zu acht offenen Schalen ist das bereits schon ein Faktor 5, um den man zu viele Slaterdeterminanten im SDTQCI-Raum hat, sofern man ausschließlich Singulettzustände betrachten will. Man hat also im CI-Raum einen großen Anteil an Slaterdeterminanten mit Anteilen an höheren Multipletts.

Wegen des Mangels an  $(\hat{S}^2, M_S)$ -Adaption werden determinantenbasierte Verfahren in modernen CI-Programmen nur noch wenig eingesetzt. Prominente Beispiele sind Gaussian [29] oder MOPAC [88] mit SDCI-Implementierungen. Auch für FCI werden sie noch verwendet, wie etwa in DALTON [89] oder dem Programm von Rossi et al. [90]. Das liegt daran, das sich die Matrixelemente  $\langle \Psi_a^{M_S} | \hat{H} | \Psi_b^{M_S} \rangle$  relativ einfach ausrechnen lassen: Die resultierenden Ausdrücke für die Kopplungskoeffizienten  $D_{ij}^{ab}$  bzw.  $D_{ijkl}^{ab}$  (Gleichung (2.22)) haben eine einfache Struktur unabhängig vom Anregungsgrad der beteiligten Determinanten. Man erhält relativ schnell Ausdrücke von der Form der allgemeinen Matrixelementformel (2.22). Sie sind Teil der Condon-Slater-Regeln [91, 92, 93]. Herleitungen für die Matrixelementformeln finden sich zum Beispiel bei Szabo und Ostlund [63]

---

<sup>10</sup>Obwohl der Wert von  $f^{S, M_S}$  gar nicht vom  $M_S$  abhängt, bleiben wir bei diesem Symbol, da es sich um die Dimension des  $(S, M_S)$ -Unterraums handelt.

(Kapitel 2.3.3).

## 2.4.2 Spinadaption mit dem „Ansatz der symmetrischen Gruppe“

Eine sehr wichtige Gruppe von CI-Verfahren operiert unter voller Ausnutzung der Spinsymmetrie. Diese arbeiten mit Matrixdarstellungen der symmetrischen Gruppe  $\mathcal{S}_n$  („symmetric group approach“, SGA) [86, 94, 95, 96]. In SGA-Verfahren konstruiert man sich eine  $(\hat{S}^2, \hat{S}_z)$ -adaptierte Orthonormalbasis aus  $f^{S, M_S}$  Spinfunktionen  $\{|\Theta_k(S, M_S)\rangle\}$ . Zu diesem Zweck gibt es eine Reihe verschiedener Verfahren (*Spinkopplungsschemata*, siehe später).

Mit Hilfe der  $\Theta$ -Funktionen läßt sich die  $k$ -te *spinadaptierte Konfiguration* („spinadapted configuration“, SAC)  $|\Psi^{S, M_S}(\lambda, k)\rangle$ <sup>11</sup> wie folgt schreiben [86, 95, 97, 96]

$$|\Psi^{S, M_S}(\lambda, k)\rangle = \xi_\lambda \sum_{l=1}^{f^{S, M_S}} \sum_{p \in \mathcal{S}_n} |\Theta_l(S, M_S)\rangle U_{lk}^{S, n}(p) \prod_{i=1}^n |\psi_{\lambda_{p(i)}}\rangle . \quad (2.32)$$

Die Matrizen  $U^{S, n}(P)$  in dieser Gleichung sind irreduzible, unitäre Darstellungsmatrizen der  $n!$  Permutationen  $p$  der Symmetrischen Gruppe  $\mathcal{S}_n$ . Der Faktor  $\xi_\lambda$  sorgt für die Normierung des SACs. Ein Beispiel für den Übergang von Slaterdeterminanten zu SACs findet sich bei Szabo and Ostlund [63], Kapitel 2.5.1<sup>12</sup>.

Durch die Spinadaption gelten für zwei SACs  $|\Psi_a^{S, M_S}(\lambda, k)\rangle$  und  $|\Psi_b^{S, M_S}(\mu, l)\rangle$  folgende Orthogonalitätsrelationen

$$\langle \Psi_a^{S, M_S} | \Psi_b^{S, M_S} \rangle = \underbrace{\delta(S_a, S_b) \delta(M_{S, a}, M_{S, b}) \delta(k, l)}_{\langle \Theta_k(S_a, M_{S, a}) | \Theta_l(S_b, M_{S, b}) \rangle} \prod_i^n \delta(\lambda_i, \mu_i) .$$

Man sieht anhand dieser Formel im Vergleich zu (2.29), daß hier nicht mehr die Orthogonalität der Eielektronenspinfunktionen  $\{\sigma_{j_i}\}$ , sondern die Orthogonalität der Spinfunktionen  $\{|\Theta_k(S, M_S)\rangle\}$  eingeht.

Die Abhängigkeit der Spinfunktionen von  $S$  und  $M_S$  und damit der SACs selber lassen wir im folgenden weg und konzentrieren uns auf (separable) CI-Unterräume mit festem  $S$  und  $M_S$ . Falls die CI-Raum-Indizes  $a$  und  $b$  irrelevant sind, kann man die Notation für SACS noch weiter vereinfachen und  $|\Psi^{S, M_S}(\lambda, k)\rangle \equiv |\lambda; k\rangle$  bzw.  $|\Psi^{S, M_S}(\mu, l)\rangle \equiv |\mu; l\rangle$  setzen.

<sup>11</sup>Auch „configuration state function“ (CSF) oder „symmetrieadaptiertes antisymmetrisches Produkt“ (SAAP) genannt.

<sup>12</sup>Dort ist die Tabelle 2.7 allerdings nicht ganz korrekt: Für  ${}^A\Psi_{ab}^{rs}$  muß es heißen:  ${}^A\Psi_{ab}^{rs} = 12^{-1/2}(2|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + 2|\Psi_{ab}^{r\bar{s}}\rangle - |\Psi_{ab}^{\bar{r}s}\rangle + |\Psi_{ab}^{r\bar{s}}\rangle + |\Psi_{ab}^{r\bar{s}}\rangle|\Psi_{ab}^{s\bar{r}}\rangle)$

Noch deutlicher wird die Bedeutung der Symmetrischen Gruppe bei der SGA-Matrixelementformel [86, 98, 99, 100, 36]

$$\begin{aligned}
 H_{ab} = \langle \Psi^{S, M_S}(\lambda, k) | \hat{H} | \Psi^{S, M_S}(\mu, l) \rangle &= \sum_{p \in \mathcal{S}_n} \langle \lambda | \hat{p}^\lambda \hat{H} | \mu \rangle \cdot \langle \Theta_k | \hat{p}^\Theta | \Theta_l \rangle \\
 &= \sum_{p \in \mathcal{S}_n} \langle \lambda | \hat{p}^\lambda \hat{H} | \mu \rangle U_{kl}^{S, n}(p) . \quad (2.33)
 \end{aligned}$$

Einem Vergleich dieser Darstellung mit (2.22) läßt sich entnehmen, daß

- mit der Darstellung des CI-Raums durch SACs eine Faktorisierung der Matrixelementberechnung in Raum- und Spinintegrale ( $\langle \lambda | \hat{p}^\lambda \hat{H} | \mu \rangle$  und  $\langle \Theta_k | \hat{p}^\Theta | \Theta_l \rangle$ ) gegeben ist. Das wird an späterer Stelle noch gebraucht (siehe Kapitel 3.1.1)
- sich die Integration der Spinanteile im Auftreten von  $U_{kl}^{S, n}(\hat{p})$ -Matrixelementen äußert und durch eben genau diese Matrixelemente auch die Kopplungskonstanten  $\{D_{ij}^{ab}\}$  und  $\{D_{ijkl}^{ab}\}$  determiniert sind<sup>13</sup>. Die Ein- und Zweielektronenintegrale aus (2.22) stecken dabei im *räumlichen* Integral  $\langle \lambda | \hat{p}^\lambda \hat{H} | \mu \rangle$ .

In der gerade angegebenen Form ist die Matrixelementberechnung vom algorithmischen Standpunkt aus sehr aufwendig. Das liegt an der hohen Anzahl ( $n!$ ) und Dimension ( $f^{S, M_S}(S, n) \times f^{S, M_S}(S, n)$ ) der Darstellungsmatrizen. Wie verschiedentlich gezeigt [98, 99], läßt sich in Formel (2.33) die Anzahl der Permutationen  $n!$ , über die summiert werden muß, reduzieren. Bei der Auswertung von (2.33) liefert nur eine Untermenge aller Permutationen  $p \in \mathcal{S}_n$ , die sogenannten *line-up*-Permutationen  $p^l$ , einen nicht-verschwindenden Beitrag. In den meisten SGA-Algorithmen müssen diese prototypisch für alle Typen ( $|\lambda\rangle, |\mu\rangle$ ) bestimmt werden, was eine komplizierte Klassifikation der Konfigurationen (*Wechselwirkungsklassen*) und eine gemeinsame Abarbeitung aller SAC-Paare in diesen Klassen notwendig macht (siehe z.B. Pless [101]).

Außerdem läßt sich auch noch die Dimension der  $U^{S, n}(p)$ -Matrizen auf  $f^{S, M_S}(S, \tau)$  reduzieren, was sich bei SACs mit nur wenigen offenen Schalen  $\tau < n$  stark bemerkbar macht. Die Dimension der  $U(p)$ -Matrizen in (2.33) sinkt dann auf  $f^{SAC}(S, \tau_a) \times f^{SAC}(S, \tau_b)$ <sup>14</sup>.

Für die Konstruktion der Spinfunktionen  $\{|\Theta^{S, M_S}\rangle_k\}$  zu einer gegebenen Konfiguration  $|\lambda\rangle$  findet in fast allen SGA-Varianten das Yamanouchi-Kotani-Schema [98] mit den Young-Yamanouchi-Spinfunktionen [100, 86] zur Kopplung der Spins Verwendung (SGA/YY). Weder vom Formalismus noch von der algorithmischen Realisierung ist es,

<sup>13</sup>bis auf einfache Faktoren, die noch durch die Integration des räumlichen Anteils entstehen und ebenfalls in  $D_{ij}^{ab}$  und  $D_{ijkl}^{ab}$  eingehen.

<sup>14</sup>SGA-FCI-Algorithmen, bei denen  $\tau$  so groß wie  $n$  wird, sind noch nicht publiziert worden

trotz der gerade erwähnten Dimensionsreduktion, eine triviale Aufgabe, in effizienter Weise mit Hilfe der Spinfunktionen Darstellungsmatrizen  $U^{S,\tau}(\hat{p}^l)$  zu generieren. Die erwähnte Einteilung der Konfigurationen eines CI-Raums in Wechselwirkungsklassen dient auch dazu, daß diese nicht ständig neu berechnet werden müssen, bedingt aber eine signifikante Verkomplizierung der Algorithmen. Darunter leiden praktisch alle verbreiteten SGA-Verfahren, so daß es insgesamt nicht viele Implementierungen gibt. Die wichtigsten SGA/YY-Verfahren sind das Programm von Duch und Karwowski [94, 102], MELDF von Davidson et al. [103] und PEDICI [104], welches auf einen SGA-Formalismus von Sarma und Rettrup basiert [105].

### 2.4.3 Spinadaption mit dem „Ansatz der unitären Gruppe“

Eine weitere Alternative zur Spinadaption ist das Unitäre-Gruppen-CI-Verfahren („unitary group approach“, UGA) [106, 107]. Hier sind die elektronischen Wellenfunktionen, die sogenannten elektronischen Gel’fand-Zustände [107] zur Sequenz

$$U(K) \supset U(K-1) \supset U(K-2) \supset \dots \supset U(2) \supset U(1)$$

symmetrieadaptiert. In dieser Formel ist  $U(K)$  die Gruppe unitärer Matrizen der Dimension  $K \times K$ . Wie man zeigen kann [107], sind diese Zustände damit auch  $(\hat{S}^2, \hat{S}_z)$ -spinadaptiert. Daß es überhaupt möglich ist, zur Lösung des CI-Problems auf die Theorie der unitären Gruppe zurückzugreifen, liegt daran, daß sich der Hamiltonoperator (2.1) algebraisch so umformulieren läßt, daß er durch Operatoren repräsentiert werden kann, die Generatoren der unitären Gruppe sind [107]. Infolgedessen werden auch die Kopplungskoeffizienten der Matrixelementformel im UGA-Verfahren mit Hilfe von Darstellungen der Unitären Gruppe  $U(K)$  berechnet. Der mathematische Weg dorthin ist zu lang, um hier dargestellt zu werden; bezüglich der Details sei auf die Monographien von Matsen [107] oder Pauncz [95] verwiesen.

An dieser Stelle genügt es, darauf hinzuweisen, daß die Gel’fand-Zustände des UGA-Formalismus äquivalent zu den SACs im SGA-Formalismus sind, sofern im letzteren die Spinfunktionen durch ein spezielles Spinkopplungsschema dargestellt sind [108]. Die entsprechenden Algorithmen sind auch ähnlich effizient.

Graphische UGA-Algorithmen (GUGA, siehe Kapitel 3.2.1) haben weite Verbreitung gefunden: Sie sind in Programme wie GAMESS [109], Columbus [110, 111], MOLCAS [112], MELDF [103] und PEDICI [104] integriert. Ebenso gibt es seit kurzem auch eine Implementierung im semiempirischen Kontext [113].

## 2.5 Beschränkung des CI-Raums

In Kapitel 2.3.2 wurde deutlich, daß die Anwendung von FCI zur Lösung des elektronischen Problems im allgemeinen nicht praktikabel ist. Das ist der Grund, weshalb eine große Vielfalt an Strategien entwickelt worden ist, um den CI-Raum zu begrenzen, ohne dabei an Präzision zu verlieren. Solche Trunkierungen haben aber enorme Konsequenzen für die Anwendbarkeit und Effizienz der CI-Algorithmen: Davon betroffen sind sowohl die Konzepte zur Berechnung der einzelnen Matrixelemente als auch die Lösung des Problems der schwachen Besetzung; das ist der Kern des „CI-Optimierungsproblems“. Bevor das erläutert werden kann, sollen nun die verschiedenen Trunkierungsmöglichkeiten skizziert werden, unter besonderer Betonung der IS/MRCI-Methode, die im Programm von Tavan und Schulten verwirklicht ist.

### 2.5.1 Wahl des CI-Orbitalraums

Eine Möglichkeit zur Beschränkung des CI-Raums stützt sich auf die Tatsache, daß in energetisch niedrig liegenden angeregten Zuständen hauptsächlich MOs im HOMO-LUMO-Bereich beteiligt sind. Bei  $\pi$ -Elektronensystemen etwa sind die  $\pi/\pi^*$ -MOs in der Tat meistens genau in diesem Bereich zu finden.

Die einfachste Variante eines solchen Verfahrens, das „complete active space“- (CAS-) CI, wählt meistens nach chemischer Intuition einen Satz von MOs aus und konstruiert aus diesen den FCI-Raum. Ist auch das aus Rechenzeitgründen schon nicht praktikabel, so gibt es verfeinerte Verfahren („restricted active space“, RAS-CI), bei denen die MOs noch in Gruppen eingeteilt werden, für welche Mindest- bzw. Maximalbesetzungen vorgegeben werden [114], wodurch der unter diesen Nebenbedingungen gebildete CI-Raum im allgemeinen kleiner als CAS-FCI-Raum ist. Nachteil dieser Verfahren ist, daß die CI-MO-Räume klein gehalten werden müssen. Mitunter wichtige Einflüsse der anderen MOs bleiben unberücksichtigt (siehe dazu die Diskussion zur „ $\sigma - \pi$ -Polarisation“ in Butadien, Kapitel 5.2.5). Aufgrund fehlender Selektionsmöglichkeiten im CAS- bzw. RAS-CI-Raum ist zudem noch eine optimierte Behandlung einzelner Zustände nicht möglich, allenfalls kann in diesen CI-Räumen nach räumlichen Symmetrien selektiert werden.

### 2.5.2 Anregungsgrad-trunkiertes CI ( $\nu$ -CI)

Ein weiteres Vorgehen zur Verkleinerung des CI-Raums nutzt aus, daß die relevanten elektronischen Zustände im wesentlichen als Linearkombination von niedrig angeregten  $n$ -Elektronenfunktionen zu beschreiben sind. Die Erfahrung lehrt, daß sich diese in erster Näherung jeweils als Linearkombination von 0-, 1-fach und 2-fach Anregungen schreiben lassen. Gemäß dieser Beobachtung sind die in Kapitel 2.3.2 schon erwähnten  $\nu$ -CI-

Verfahren mit ihrer Trunkierung nach Anregungsgrad  $\nu$  der Wellenfunktionen ein systematischer Weg zur Bestimmung angeregter Zustände.

Weit verbreitet ist das **SCI**-Verfahren [115]. Es erlaubt nur die Mischung einfach angeregter Zustände untereinander. Anregungen, die im wesentlichen durch die  $|HOMO\rangle \rightarrow |LUMO\rangle$ -Konfiguration charakterisiert sind, können vernünftig behandelt werden. Oft ist das der erste angeregte elektronische Zustand, an dem man primär interessiert ist. Doch schon bei einem einfachen Molekül wie Butadien ist jedoch ein Zustand der niedrigst angeregte, der wesentlich durch Anteile einer Doppelanregung aus dem HF-Zustand zu charakterisieren ist und sich damit einer SCI-Beschreibung entzieht (siehe die Diskussion in Kapitel 5.2).

Aufgrund des Brillouin-Theorems wird bei SCI außerdem die Beschreibung des Grundzustands nicht verbessert. Trotz der inhärenten Schwächen werden SCI-Rechnungen von TDDFT-Gruppen gerne als Vergleichsmaßstab für eigene Rechnungen bemüht<sup>15</sup>.

Im allgemeinen bessere Ergebnisse als mit SCI bekommt man mit **SDCI**, welches auch häufig Anwendung findet. Ist man an einer verbesserten Beschreibung des Grundzustands interessiert, muß man SDCI verwenden, wenn nicht der Rechenaufwand bereits hier zu hoch wird. Allerdings liefern die DFT-Methoden schon hinreichend korrelierte Beschreibungen für diesen. Was angeregte Zustände betrifft, ist die SDCI-Beschreibung in der Praxis meistens noch nicht ausreichend und zudem noch unausgewogen (siehe etwa [116]).

Schließlich sind sowohl das SCI- als auch das SDCI-Verfahren nicht größenextensiv. Dieses Manko wird zwar durch **SDTCI** bzw. **SdTQCI** zurückgedrängt, diese sind aber für realistische Systeme vom Aufwand her kaum durchzustehen. Einzelne Anwendungen beschränken sich meistens auf die Behandlung kleiner Systeme [117, 114].

### 2.5.3 Volles MR-CI

Auf Grund der beiden großen Schwächen anregungstrunkierter CI-Verfahren, (i) des sehr ungünstigen Skalierungsverhaltens und (ii) der fehlenden Möglichkeit, CI-Räume zustandsspezifisch zu wählen, sind die Multireferenz- (MR) CI-Verfahren entwickelt worden. Daß diese mit den benannten Problemen besser umgehen können und welche Varianten sich in diesem Sektor herauskristallisiert haben, soll nun dargelegt werden. In den folgenden Kapiteln spielt die Wahl der Spinadaptation keine Rolle; deshalb werden die Elemente von CI-Räumen nachfolgend einfach mit  $|\Psi\rangle$  bezeichnet.

Für eine Motivation zustandsspezifischer Methoden zur Reduktion des CI-Raums ist es vorteilhaft, Störungstheorie heranzuziehen. Als Wellenfunktion 0-ter Ordnung zur Beschreibung des  $m$ -ten Zustands wählen wir eine geeignete Linearkombination aus dem

<sup>15</sup>siehe dazu beispielsweise die TDDFT-Arbeit zu Butadien [31]

SDCI-Raum  $\mathcal{V}^{SD}$

$$|\Phi^{m,(0)}\rangle = \sum_{a=1}^{n_{ref}} v_{ma}^{ref} |\Psi_a^{m,ref}\rangle . \quad (2.34)$$

Die Funktionen  $\{|\Psi_a^{m,ref}\rangle\}$  sind die *Referenzen* für den Zustand  $m$ . Der CI-Raum aus ihnen,  $\mathcal{V}^{m,ref}$ , ist im allgemeinen nur ein kleiner Teilraum von  $\mathcal{V}^{SD}$ . Seine Wahl ist nicht eindeutig; man kann ihn nach Berechnung eines SDCI zum Beispiel nach verschiedenen Kriterien festlegen:

- $|v_{ma}|$  aus dem SDCI muß eine bestimmte Schwelle  $\eta_1$  überschreiten.
- Nach einer Sortierung des SDCI-Raum nach absteigender Größe der  $|v_{ma}|$  werden vom Anfang her alle diejenigen CI-Raumelemente als Referenzen genommen werden, bis  $\sum_a v_{ma}^2$  einen Wert  $\eta_2$  übersteigt.

Für  $n_{ref} > 1$  ist somit der *Multi-Referenzansatz* des  $m$ -ten Zustands begründet. Er deckt im wesentlichen die statische Korrelation (siehe Seite 22) ab.

Besonders praktikabel ist die Verwendung von *Epstein-Nesbet*-Störungstheorie („EN perturbation theory“, ENPT)<sup>16</sup>. Hierbei wird  $|\Phi^{m,(0)}\rangle$  mit Hilfe von Wellenfunktionen  $\{|\Psi_b\rangle\}$  erweitert, die aus dem dem orthogonalen Komplement von  $\mathcal{V}^{m,ref}$  bezüglich des SDTQ-CI-Raums stammen und **direkt** an die Referenzen *koppeln*

$$\langle \Psi_a^{m,ref} | \hat{H} | \Psi_b \rangle \neq 0 \quad \text{für mindestens ein } a . \quad (2.35)$$

Die Approximation für dem  $m$ -ten Zustand lautet dann mit Hilfe der  $\{|\Psi_b\rangle\}$

$$|\Phi^m\rangle \approx |\Phi^{m,(0)}\rangle + \sum_i^{n_{MR}} v_{mb}^{MR} |\Psi_b\rangle .$$

Die  $\{|\Psi_b\rangle\}$  zusammen mit den *erzeugenden* Referenzen bilden die Basis des *vollen* MRCI-Raums  $\mathcal{V}^{MR}$ . Die ENPT-Theorie liefert eine Abschätzung für die Koeffizienten  $v_{mb}^{MR}$ :

$$v_{mb}^{MR} \approx v_{mb}^{EN} = - \frac{\langle \Phi^{m,(0)} | \hat{H} | \Psi_b \rangle}{\langle \Psi_b | \hat{H} | \Psi_b \rangle - \langle \Phi^{m,(0)} | \hat{H} | \Phi^{m,(0)} \rangle} . \quad (2.36)$$

Die Forderung (2.35) an die Elemente des MRCI-Raums garantiert  $v_{mb}^{EN} \neq 0$ . Gemäß der Bedingung für wechselwirkende Konfigurationen, welche erst im Kapitel 3 angesprochen wird, ist  $\mathcal{V}^{MR}$  immer ein Unterraum von  $\mathcal{V}^{SDTQ}$ , da höchstens Ein- und Zweifachanregun-

---

<sup>16</sup>wegen formaler Ähnlichkeiten auch Møller-Plesset-Störungstheorie mit Epstein-Nesbet-Nennern genannt.

gen aus den Referenzen in  $\mathcal{V}^{MR}$  anzutreffen sind<sup>17</sup>. Die ENPT-Energiekorrektur  $\Delta E_b^{m,EN}$ , d.h. der Energiebeitrag von  $|\Psi_b\rangle$  zur Korrektur von  $E^{m,(0)}$ , berechnet sich folgendermaßen:

$$\Delta E_b^{m,EN} = v_{mb}^{EN} \langle \Phi^{m,(0)} | \hat{H} | \Psi_b \rangle . \quad (2.37)$$

Insgesamt hat man durch das MRCI-Verfahren zwei Dinge erreicht: Das ist zum einen eine zustandsspezifische Beschreibung durch die Wahl der Referenzen, deren Anzahl sich je nach Bestimmungskriterium anpassen läßt. Wählt man gleiche Kriterien für verschiedene Zustände, kann man *ausgewogene* Ergebnisse erwarten, so daß auch die Anregungsenergien konsistent berechnet werden können. Zweitens ist durch Einbeziehung aller Energiebeiträge von Dreifach- und Vierfchanregungen des vollen MRCI-Raums einem großen Teil der dynamischen Korrelation (Seite 22) Rechnung getragen. Damit wird der Fehler durch mangelnde Größenextensivität weitgehend unterdrückt. Wie von Bruna et al. [118] betont, sind Effekte der Dreifach- und Vierfchanregungen gerade für das Berechnen von Potentialkurven entscheidend. Das ist durch das MRCI-Verfahren gesichert. SDCI dagegen ist bei der Berechnung von Potentialkurven meistens ungenügend.

Die Größe des vollen MRCI-Raums skaliert wie  $o(n_{ref} K^4)$ , was ein deutlicher Fortschritt gegenüber  $o(K^8)$  von SDTQCI ist (siehe Kapitel 3.6). Selbst wenn für jeden Zustand eine eigene volle MRCI-Rechnung durchgeführt werden muß, bleibt diese Dimensionsreduktion gegenüber SDTQCI vorteilhaft.

#### 2.5.4 Individuelle Selektion im vollen MRCI-Raum

Trotz des günstigen Skalierungsverhaltens ist die MRCI-Basis in vielen Fällen immer noch zu groß. Die Verkleinerung des Referenzraums ist aber meistens nicht ohne untragbaren Verlust an Präzision möglich oder verhindert die physikalisch notwendige Behandlung der statischen Korrelation. Mit den Abschätzungen aus der EN-Störungstheorie vom vorherigen Kapitel eröffnen sich allerdings zwei Optionen, den vollen MRCI-Raum weiter zu verringern. Während der Generierung der Elemente  $\{\Psi_b\}$  des vollen MRCI-Raums prüft man dazu jeweils, ob der Betrag des zu erwartenden ENPT-Koeffizienten  $v_{mb}^{EN}$  aus Gleichung (2.36) eine Schwelle  $v_\zeta$  überschreitet oder eine bestimmte Mindestenergiekorrektur  $\Delta E_b^{m,\zeta}$  liefert. Bei positivem Ergebnis wird  $|\Psi_b\rangle$  dann in den *individuell selektierten* Variations-IS/MRCI-Raum  $\mathcal{V}^{IS}$  aufgenommen, andernfalls findet es sich im Raum  $\mathcal{W}$  der *verworfenen* SACS wieder.

Die Entwicklung dieses Verfahrens wurde vor allem von Buenker und Peyerimhoff beschrieben und von ihnen *selektiertes MRD-CI* genannt [119, 120, 121]. In diesen Arbeiten wurde auch exemplarisch gezeigt, daß große Teile von vollen MRCI-Räumen ver-

<sup>17</sup>Aus diesem Grund wird der hier gemeinte Raum genauer mit *MRSDCI* (*multireference single and double excitation CI*) oder noch kürzer mit *MRDCI* bezeichnet

worfen werden können, ohne daß die Genauigkeit wesentlich beeinträchtigt wird. Diese Tatsache wird auch deutlich bei der Berechnung der Anregungsenergien von  $\text{MBMH}^+$  in Kapitel 7.1. Desweiteren schlagen die Autoren auch noch ein Extrapolationsschema vor, mit dem man mittels der resultierenden Eigenenergien aus unterschiedlich stark selektierten IS/MRCI-Räumen auf die Energie des vollen MRCI schließen kann, um so das IS/MRCI-Ergebnis noch zu verbessern.

Alternativ dazu bietet es sich auch an, die volle MRCI-Energie des betrachteten Zustands durch die Summe der IS/MRCI-Energie  $E^{m,IS}$  aus dem Variationsraum  $\mathcal{V}^{IS}$  und den ENPT-Beiträgen  $\{\Delta E_c^{m,EN}\}$  der verworfenen  $|\Psi_c\rangle \in \mathcal{W}$  zu approximieren (PERT-Verfahren):

$$E^{m,MR} \approx E^{m,IS} + \sum_c^{n_{\mathcal{W}}} \Delta E_c^{m,EN}$$

Hier wählt man als Wellenfunktion 0-ter Ordnung anstelle der aus den Referenzen gebildeten Wellenfunktion 0-ter Ordnung (2.34) nun die IS/MRCI-Wellenfunktion

$$|\Phi^{m,(0)}\rangle \rightarrow |\Phi^{m,IS}\rangle = \sum_{b=1}^{n_{\mathcal{V}^{IS}}} v_{mb}^{IS} |\Psi_b\rangle . \quad (2.38)$$

für die Berechnung von  $\Delta E_c^{m,EN}$  nach (2.36). Die Summe geht hier über die Elemente  $|\Psi_b\rangle \in \mathcal{V}^{IS}$ .

Erstrebenswert ist letztlich immer das FCI-Ergebnis, vor allen wegen seiner Größenextensivität. Um zu diesem zu gelangen ist das Verfahren von Davidson [122,123] sehr gebräuchlich. In der für MRCI einsetzbaren Version läßt sich damit eine Korrektur  $\Delta E^{m,D}$  zur vollen MRCI-Energie berechnen: Unter Zuhilfenahme der Eigenenergie der Referenzwellenfunktion,  $E^{m,(0)}$ , und der vollen MRCI-Energie  $E^{m,MR}$  ergibt sich die Davidson-Korrektur folgendermaßen:

$$\Delta E^{m,D} = \left( 1 - \sum_{a=1}^{n_{ref}} |v_{ma}^{ref}|^2 \right) (E^{m,(0)} - E^{m,MR}) . \quad (2.39)$$

Auf dem Sektor der CI-Entwicklungen sind eine Vielzahl von IS/MRCI/PERT-Verfahren publiziert worden. Neben dem Programm MRD-CI von Buenker und Peyserimhoff [124] und seiner Weiterentwicklung von Engels et al. [125] sind auch noch die verschiedenen CIPSI-Verfahren [126,127], das MELDF-Programm [103], sowie jene von Povill et al. [128] und von Harrison [129] anzuführen. Von der Funktionalität her unterscheiden diese sich sowohl in den Verfahren zur MRCI-Referenzbestimmung, in der Selektion der MRCI-Referenzen und vor allen auch in der Form und Ordnung der Störungstheorie, mit welcher der Energiebeitrag des CI-Raums  $\mathcal{W}$  in das Ergebnis miteinbezogen

wird.

## 2.6 Das CI-Programm von Tavan und Schulten

Nachdem nun die wichtigsten Charakteristika der verschiedensten CI-Methoden besprochen sind, soll nun beschrieben werden, wie sich das CI-Programm von Tavan und Schulten charakterisieren läßt. Damit sind wir auch in der Lage, die diesbezügliche Aufgabenstellung dieser Arbeit zu benennen.

### 2.6.1 Funktionalität

Die Funktionsweise des CI-Programms von Tavan und Schulten läßt sich folgendermaßen charakterisieren [37, 38, 39]:

- Der SCF-Teil mit der Pariser-Parr-Pople-(PPP)-Methode [130] für die  $\pi$ -Elektronen-MOs.
- Der CI-Teil ermöglicht SCI bis SDTQCI sowie IS/MRCI für Singulett-Zustände.
- Bestimmung der MRCI-Referenzen erfolgt nach dem Kriterium der integralen SDCI-Elektronendichte ( $\eta_2$ -Kriterium, Seite 36).
- Die individuelle Selektion wird gemäß der Abschätzung für ENPT-Koeffizienten durchgeführt.
- Der Energiebeitrag des verworfenen CI-Raums  $\mathcal{W}$  kann mit ENPT bestimmt werden.
- Gegebenenfalls kann das IS/MRCI-Ergebnis mit der Davidson-Energiekorrektur (2.39) zum FCI-Ergebnis extrapoliert werden.
- Observable wie das (Übergangs-)Dipolmoment, Partiaalladungen und Bindungsordnungen können für die resultierenden elektronischen Zustände bestimmt werden.

Es wurde in der Vergangenheit erfolgreich eingesetzt zur Berechnung der optischen Spektren von  $\pi$ -Elektronensystemen wie etwa der von Polyenen oder für Modelle von Schiffchen Basen [37, 39, 38, 131, 132, 133]. Speziell für die Polyene wurde aus den Rechnungen eine allgemeine Theorie abgeleitet, die ihre  $\pi$ -Elektronenspektren aus zwei Quasiteilchen-Dispersionsrelationen erklärt und für Polyene beliebiger Größe anwendbar ist [134, 38]. Die Vorhersagen dieser Theorie lokalisieren den  $1^1\text{Bu}^-$ - und  $3^1\text{Ag}^-$ -Zustand genauso wie den  $2^1\text{Ag}^-$ -Zustand unter den optisch erlaubten  $1^1\text{Bu}^+$ -Zustand. Diese Vorhersagen sind in den letzten Jahren verifiziert worden [135, 136, 137].

## 2.6.2 SGA-Formalismus und Algorithmus

Das IS/MRCI-Programm von Tavan und Schulten basiert auf einer speziellen SGA-Variante. Der hier zugrundeliegende Formalismus unterscheidet sich von den ansonsten sehr verbreiteten (siehe Kapitel 2.4.2) durch die Verwendung der zweiten Quantisierung zur Darstellung der  $H$ -Matrixelemente von spingekoppelten Teilchen-Lochanregungen. Wesentlich für die Entwicklung der resultierenden Matrixelementformeln war ferner die Verwendung des Spinkopplungsschemas nach Serber [138] (SGA/S) anstelle des sonst gebräuchlichen Yamanouchi-Kotani-Schemas. Bezüglich der Details und der aufwendigen Herleitung sei auf die Veröffentlichung verwiesen [36]. In unserem Kontext wichtig ist, daß der resultierende Formalismus mit nur zehn verschiedenen Matrixelementformeln auskommt. Diese konnten praktisch unmittelbar in Computercode umgesetzt werden, was in den meisten Alternativmethoden nicht direkt möglich ist.

In den SGA/S-Matrixelementformeln sind alle verschiedenen Wechselwirkungsfälle von SACs effizient codiert. Das betrifft auch die in anderen Methoden komplizierte Bestimmung der vorher erwähnten *line-up*-Permutationen, denn diese tauchen nur hier nur noch indirekt auf. Von großer Bedeutung für die algorithmische Umsetzung des Formalismus sind auch die benötigten Darstellungsmatrizen  $U^{S,\tau}$ . Durch gruppentheoretische Überlegungen gelang es, sowohl deren Anzahl und Dimension noch niedriger zu halten als in allen anderen bislang publizierten SGA-Verfahren: Sämtliche dieser Matrizen benötigen, für den im Programm realisierten Fall von Teilchen-Loch-gekoppelten einfach- bis vierfach angeregten Singulett-SACs nur 6536 Matrixelemente. Das bedeutet vor allem auch, daß man keine speziellen *Caching*-Techniken zur Speicherung der Matrizen entwickeln muß (vgl. die Methodik im DIESEL-Programm [139]), damit sie nicht ständig neu berechnet werden müssen, wenn sie für verschiedene Matrixelemente gebraucht werden. Genausowenig ist man zu der Alternative gezwungen, bei der  $H$ -Matrixberechnung über Wechselwirkungsklassen zu iterieren, d.h. über Gruppen von Matrixelementen  $\{H_{ab}\}$  bei denen  $|\Psi_a^{S,M_S}\rangle$  und  $|\Psi_b^{S,M_S}\rangle$  jeweils dem gleichen Wechselwirkungstyp angehören. Das sichert zwar in diesen Algorithmen die Wiederverwendbarkeit der  $\{\hat{p}^l\}$  und  $\{U^{S,\tau}(p^l)\}$ , macht aber die Algorithmen komplexer und vor allem weniger flexibel in der Wahl des CI-Raums, was später (Kapitel 3.2.1) noch erklärt wird.

Aufgrund der Kompaktheit der Matrixelementberechnung konnten auch schon früh mit dem alten Programm große MRCI-Rechnungen durchgeführt werden (siehe oben). In der vorliegenden alten Version des IS/MRCI-Programms war die Speicherobergrenze für alle Daten auf 128 Kilobyte festgelegt. Dieser Umstand mußte, abgesehen von den wirklichen algorithmischen Arbeiten, durch Revision praktisch aller FORTRAN77-Programmrouninen beseitigt werden.

### 2.6.3 Notwendigkeit algorithmischer Verbesserung

Wie auch in dem MRD-CI-Programm von Buenker und Peyerimhoff [120, 121] sowie DMRD-CI von Engels et al. [125], war im vorliegenden CI-Programm von Tavan und Schulten das Problem der schwachen Besetzung praktisch nicht gelöst. Diese Programme iterierten bei der Generierung der  $H$ -Matrix *klassisch*, das heißt in einer äußeren Schleife über die Zeilen und einer inneren Schleife, welche die Spalten der  $H$ -Matrix überstreicht. Dabei wurde für jedes auftretende SAC-Paar die Differenzkonfiguration bestimmt und je nach Anregungsgrad derselben das Matrixelement berechnet oder übersprungen. Lediglich die Symmetrie der  $H$ -Matrix, das Brillouin-Theorem und die Tatsache, daß alle Matrixelemente zwischen den Blöcken der Einfach- und Vierfchanregungen verschwinden, wurde ausgenutzt. Das hilft aber gerade bei den dünn besetzten Matrixelementen innerhalb des Unterraums der Vierfchanregungen nichts.

Durch diese Schwäche wurde bei Rechnungen an größeren Systemen die sehr effiziente Berechnung der einzelnen Matrixelemente zunichte gemacht. Daher war es notwendig, für das SGA/S-Programm einen Algorithmus zu finden, der „intelligenter“ über die  $H$ -Matrix iteriert. Worum es dabei genau geht und wie das Problem gelöst wurde, ist Gegenstand des folgenden Kapitels.



# Kapitel 3

## Algorithmen zur Lösung des Problems der schwachen Besetzung

Im vorherigen Kapitel waren zwei unterschiedliche Aspekte der CI-Methodik herausgearbeitet worden: zum einen die grundsätzliche Arbeitsweise von CI-Algorithmen, mit ihren Grundaufgaben der CI-Raumbildung, der Berechnung von Elementen der Hamiltonschen Matrix, welche in Abhängigkeit von der gewählten Spinadaptation unterschiedlich ausfällt, bis hin zur Bestimmung von Eigenwerten und -vektoren der  $H$ -Matrix. Zum anderen wurden die unterschiedlichen Methoden zur Trunkierung des enorm großen FCI-Raums vorgestellt.

Bei einem weiteren algorithmischen Problem, dem der *schwachen Besetzung*, geht es um verschwindende  $H$ -Matrixelemente. Es wird sich zeigen, daß die Lösungen hierfür eng mit der Matrixelementberechnung an sich und dem algorithmisch möglichen Typen von CI-Raumtrunkierungen zusammenhängt, was die Entwicklung von Lösungen zu diesem Problem verkompliziert.

### 3.1 Präzisierung des Problems

#### 3.1.1 Ursache für die schwache Besetzung der $H$ -Matrix

Welche der Matrixelemente  $H_{ab}$  der Hamiltonschen Matrix verschwinden, hängt entscheidend von der relativen (Spin-) Orbitalbesetzung der beiden Wellenfunktionen  $|\Psi_a\rangle$  und  $|\Psi_b\rangle$  ab. Das ergibt sich aus der Auswertung des Ausdrucks für  $\langle\Psi_a|\hat{H}|\Psi_b\rangle$ . Im Falle des Gebrauchs von Slaterdeterminanten besagen die **Condon-Slater-Regeln** [91, 92, 93] diesbezüglich: Unterscheiden sich zwei Determinanten  $|\Psi_a^{M_S}\rangle$  und  $|\Psi_b^{M_S}\rangle$  in ihrer Besetzung um mehr als zwei Spinorbitale, dann gilt  $\langle\Psi_a^{M_S}|\hat{H}|\Psi_b^{M_S}\rangle = 0$ .

Darüberhinaus gibt es noch Matrixelemente, die *numerisch* verschwinden, da die Integrale in (2.22) numerisch klein werden. Jedoch sind jene nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Nachdem das CI-Programm von Tavan und Schulten auf dem SGA/S-Formalismus basiert, der eine weitergehende Separierung der Matrixelementberechnung in Anteile räumlicher Integrale und der des Spins erlaubt (siehe Gleichung (2.33)), machen wir uns diesen Umstand zunutze und wenden im folgenden eine vorsichtigeren, hinreichende Bedingung für das Verschwinden von  $\langle \lambda; k | H | \mu; l \rangle$  an:

Sind in den primitiven Kets  $|\lambda\rangle$  und  $|\mu\rangle$  zweier SACs  $|\lambda; k\rangle$  und  $|\mu; l\rangle$  mehr als zwei Orbitale unterschiedlich besetzt, dann ist  $\langle \lambda; k | \hat{H} | \mu; l \rangle = 0$  für (3.1) alle Spinkopplungen  $k$  und  $l$ .

In der SGA-Matrixelementformel (2.33) läßt sich nämlich die Auswertung des räumlichen Integrals  $\langle \lambda | \hat{p}^\lambda \hat{H} | \mu \rangle$  ähnlich wie bei den Condon-Slater-Regeln durchführen und führt dann zu eben genannter Bedingung. Entsprechendes kann man auch für UGA-Verfahren formulieren. Von nun an wählen wir  $(S^2, S_z)$ -adaptierte Räume und CI-Verfahren und weisen nur noch am Rande auf die Verhältnisse bei determinantenbasierten CI hin. Die Begründung für die Aussage (3.1) ist in der Eigenschaft des Hamiltonoperators als Zweiteilchenoperator zu finden: Bei seiner Wirkung auf den Ket  $|\Psi_b\rangle$  kann er maximal zwei Elektronen aus ihren Orbitalen in andere verschieben, was auch *Coulombstreuung* genannt wird. Das geschieht ohne Änderung des Spins. Im „günstigen“ Fall befindet sich unter allen so resultierenden Elektronenzuständen auch ein Zustand  $|\Psi_{\tilde{b}}\rangle$ , der die gleiche (Spin-)Orbitalbesetzung aufweist wie  $\langle \Psi_a |$ . Dann verschwindet das Skalarprodukt  $\langle \Psi_a | \Psi_{\tilde{b}} \rangle$  nicht. Es ist ersichtlich, daß bei einem Besetzungsunterschied von mehr als zwei (Spin-)Orbitalen zwischen  $|\Psi_a\rangle$  und  $|\Psi_b\rangle$  die Wirkung von  $\hat{H}$  nicht mehr zum *Matching* ausreicht.

Diese Eigenschaft von  $\hat{H}$  erlaubt die Aussage, daß die Anzahl an primitiven Kets  $|\tilde{\mu}\rangle$ , welche an  $|\lambda\rangle$  koppeln, wie  $o(K^2)$  skaliert<sup>1</sup>. Diese Aussage, die auch unter Berücksichtigung des Spins gilt, soll noch besser motiviert werden.

### Relative Orbitalbesetzungen wechselwirkender Konfigurationen

Technisch gesehen drückt sich ein Unterschied in der Besetzung zweier Orbitale in vier differierenden MO-Indizes aus: Um anzugeben, wie man von  $|\lambda\rangle$  zu  $|\tilde{\mu}\rangle$  kommt, muß spezifiziert werden, welche MOs aus  $|\lambda\rangle$  zu entfernen sind. Entweder gibt man die Positionen

---

<sup>1</sup>Von nun an versehen wir zu einem primitiven Ket  $|\lambda\rangle$  wechselwirkende Kets  $|\mu\rangle$  mit einer Tilde:  $|\tilde{\mu}\rangle$ . Entsprechendes gilt für SACs.

$j_c$  bzw.  $j_d$  dieser Orbitale in  $|\lambda\rangle$  an, oder deren Orbitalindizes  $\lambda_{j_c}$  und  $\lambda_{j_d}$ . Und dann muß angegeben werden, welche Orbitale an die Stelle von  $\lambda_{j_c}$  bzw.  $\lambda_{j_d}$  treten sollen. Das sind zwei weitere Indizes.

Die Angabe von **vier** Indizes hat aber keineswegs zur Folge, daß man zu  $|\lambda\rangle$  auch  $K^4$  wechselwirkende Konfigurationen konstruieren kann, wie man vermuten könnte, denn die Indizes  $\lambda_{j_c}$  und  $\lambda_{j_d}$  müssen nämlich in  $|\tilde{\mu}\rangle$  besetzte Orbitale sein:  $\lambda_{j_c} = \tilde{\mu}_{j_e}$  bzw.  $\lambda_{j_d} = \tilde{\mu}_{j_f}$ . Ansonsten wären  $|\lambda\rangle$  und  $|\tilde{\mu}\rangle$  zu unterschiedlich besetzt. Diese Restriktion engt die „Indexfreiheit“ ein. Es bleibt noch anzumerken, dass für den Fall, daß sich  $|\lambda\rangle$  und  $|\tilde{\mu}\rangle$  um nur **eine** Orbitalbesetzung unterscheiden, entsprechende Überlegungen gelten, ebenso wie für den umgekehrten Weg von  $|\mu\rangle$  zu  $|\tilde{\lambda}\rangle$ .

Kompakte Aussagen über die Relationen interagierender primitiver Kets erhält man aus der Bedingung (3.1) im TL-Formalismus (Formeln (4.34) bis (4.36) in [36]) Damit zwei Konfigurationen interagieren, dürfen sich beide entweder

- in gar keiner Teilchen- oder Lochbesetzung unterscheiden
- oder um genau eine Teilchen- und Lochbesetzung unterscheiden, oder
- in der Lochbesetzung gar nicht, dafür aber in zwei Teilchenbesetzungen differieren, oder schließlich
- in der Teilchenbesetzung gar nicht dafür aber um zwei Lochbesetzungen voneinander abweichen.

Dieser Sachverhalt bedeutet für die Differenzkonfiguration  $|\delta(\lambda, \mu)\rangle$  (2.25), daß sie höchstens eine „echte“ Zweifachanregung sein darf.

### 3.1.2 Aufgabenstellung

Was die Anzahl der nicht-verschwindenden Matrixelemente der Hamiltonschen Matrix anbelangt, liegt diese bei  $o(n_{\mathcal{V}} \cdot K^2)$ . Mit zunehmender Größe von  $\mathcal{V}$  wird diese also zusehends dünner besetzt. Das ist in Abbildung 3.1 schematisch angedeutet. Für CI-Räume, die selber größer sind als  $o(K^2)$ , also mehr als SCI, ist damit Ziel eines effizienten CI-Algorithmus,

**(SB-1)** zu  $|\lambda; k\rangle$  alle wechselwirkenden SACs  $\{|\tilde{\mu}; l\rangle\}$  zu konstruieren. Dazu reicht nach Bedingung (3.1) die Kenntnis des primitiven Kets  $|\lambda\rangle$ . Diese Menge unterwerfen wir allerdings zusätzlichen Beschränkungen: So sollen in ihr nur Elemente des gegebenen CI-Raums  $\mathcal{V}$  vorkommen. Um die Symmetrie der  $H$ -Matrix auszunutzen, sollen außerdem nur solche CI-Raumelemente in  $\{|\tilde{\mu}; l\rangle\}$  aufgenommen werden, welche einen höchstens gleich großen CI-Raumindex  $r(|\tilde{\mu}; l\rangle)$  aufweisen

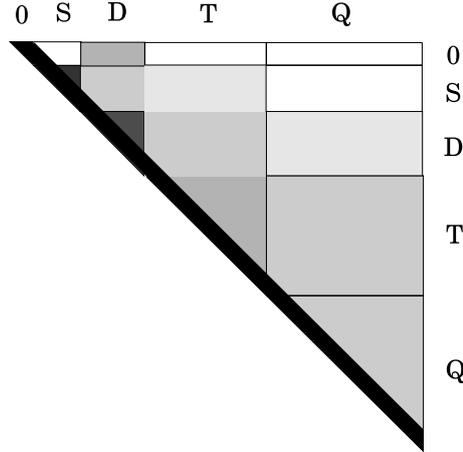


Abbildung 3.1: Besetzungsstruktur der  $H$ -Matrix. 0:HF-Grundzustand. S,D,T,Q: Teilräume der 1,2,3,4-angeregten CI-Raumelemente. Je dunkler ein Bereich gefärbt ist, desto mehr nicht-verschwindende Matrixelemente enthält er. Der große schwarze Querblock ist die Diagonale mit den betragsmäßig größten  $\{H_{ab}\}$ . Am schwächsten besetzt ist der Q/Q-Block, da viele Vierfachanregungen aufgrund von (3.1) identisch verschwinden. Weiße Blöcke sind solche mit ausschließlich verschwindenden Matrixelementen

wie  $|\lambda; k\rangle$  selber, und die höchstens vom selben Anregungsgrad wie  $|\lambda\rangle$  sind<sup>2</sup>. Diese Maximen reflektieren den Wunsch, die  $H$ -Matrix o. B. d. A. nach einem *konventionellen* Algorithmus (siehe Seite 57) aufzubauen. Als Schreibweise für die *Wechselwirkungsliste*  $\mathcal{I}$  wählen wir

$$\mathcal{I}^\nu(\boldsymbol{\lambda}) := \left\{ |\widetilde{\mu}; l\rangle : |\widetilde{\mu}; l\rangle \in \mathcal{V} \text{ und } r(|\widetilde{\mu}; l\rangle) \leq r(|\lambda; k\rangle) \text{ und } \nu(\widetilde{\mu}) \leq \nu(\boldsymbol{\lambda}) \right\}. \quad (3.2)$$

Entsprechend definieren wir die zu  $\mathcal{I}^\nu(\boldsymbol{\lambda})$  gehörende Wechselwirkungsliste  $\mathcal{I}_{OC}^\nu(\boldsymbol{\lambda})$ :

$$\mathcal{I}_{OC}^\nu(\boldsymbol{\lambda}) := \left\{ |\widetilde{\mu}\rangle : |\widetilde{\mu}; l\rangle \in \mathcal{I}^\nu(\boldsymbol{\lambda}) \right\} \quad (3.3)$$

$\mathcal{I}_{OC}^\nu(\boldsymbol{\lambda})$  enthält also alle zu  $|\lambda\rangle$  interagierenden primitiven Kets, deren SACs den in (3.2) spezifizierten Bedingungen genügen.

**(SB-2)** für die gezielte Ansteuerung der nicht-verschwindenden Matrixelemente neben dem gegebenen  $a = r(|\lambda; k\rangle)$  auch die Menge der CI-Raumindizes  $\mathcal{I}^\nu(\boldsymbol{\lambda}) := r(\mathcal{I}^\nu(\boldsymbol{\lambda}))$  der SACs in  $\mathcal{I}^\nu(\boldsymbol{\lambda})$  zu bestimmen.

<sup>2</sup>Das ist kompatibel zur Bedingung für die CI-Raumindizes, wenn der CI-Raum wie in Abbildung 3.1 strukturiert ist.

Das ist die algorithmische Aufgabe zum *Problem der schwachen Besetzung* („sparseness problem“, SB-Problem).

Wie im folgenden deutlich wird, gibt es einige Ansätze, das SB-Problem in den Griff zu bekommen. Ziel der folgenden Ausführungen ist es, aufzuzeigen, daß die bekannten Lösungen bei weitem nicht für jeden CI-Raum geeignet sind und daß die dafür formulierten Algorithmen **zugleich** der Berechnung der Kopplungskoeffizienten in (2.22) dienen. Diese Koinzidenz wiederum macht bei vielen Verfahren wesentlich die Effizienz aus, aber bedingt des weiteren eine zum Algorithmus kompatible Spinadaptation. Diese Lösungen sind allerdings weitestgehend zu IS/MRCI inkompatibel, weshalb hier schließlich ein eigener Weg beschritten werden muß.

## 3.2 Lösungen für $\nu$ -CI und MRCI

### 3.2.1 Verwendung des Konfigurationsgraphen

Eine weithin anwendbare Methode zur Lösung des SB-Problems verwendet einen Konfigurationsgraphen („orbital configuration“, OC)-Graphen, in dem alle primitiven Kets eines CI-Raums repräsentiert werden können [140, 141].

Zur Erklärung seiner Struktur bildet man für ein gegebenes  $|\lambda\rangle$  den Vektor  $\bar{\lambda}$  seiner *akkumulierten Besetzungen*. Für dessen  $l$ -tes Element gilt unter Zuhilfenahme der 012-Darstellung  $\bar{\lambda}$ :

$$\bar{\lambda}_j = \sum_{i=1}^j \bar{\lambda}_i \quad j = 1, \dots, K .$$

Der Pfad von  $|\lambda\rangle$  im OC-Graphen ist dann definiert durch die Folge der Punkte  $(\bar{\lambda}_i, K-i)$ ,  $i = 1, \dots, K$  und dem Startpunkt  $(0, K)$ . Abbildung 3.2 illustriert ein Beispiel eines solchen OC-Graphen. Einfach ausgedrückt, verzweigt man an jedem Punkt wie in Abbildung 3.2 links angegeben gemäß der Besetzung  $\bar{\lambda}_{i+1}$  des nächsten Orbitals  $i+1$ , bis man alle  $K$  Orbitale abgearbeitet hat. Die Pfade aller Konfigurationen fangen dabei bei  $(0, K)$  an und enden bei  $(n, 0)$ .

#### Der Konfigurationsgraph und $\nu$ -CI

Mit dem gerade definierten OC-Graph ist eine Lösung des SB-Problems möglich. Dazu betrachten wir exemplarisch die drei in Abbildung 3.2 eingezeichneten Pfade  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Durch Vergleich der primitiven Kets  $|\lambda_a\rangle$ ,  $|\lambda_b\rangle$  und  $|\lambda_c\rangle$  wird deutlich, daß nur die beiden ersten miteinander wechselwirken<sup>3</sup>. Graphisch drückt sich das in der Größe und Form

<sup>3</sup>Das sieht man an den Differenzkonfigurationen:  $|\delta(\lambda_a, \lambda_b)\rangle = |23\rangle$ ,  $|\delta(\lambda_a, \lambda_c)\rangle = |112456\rangle$  und  $|\delta(\lambda_b, \lambda_c)\rangle = |113456\rangle$ .

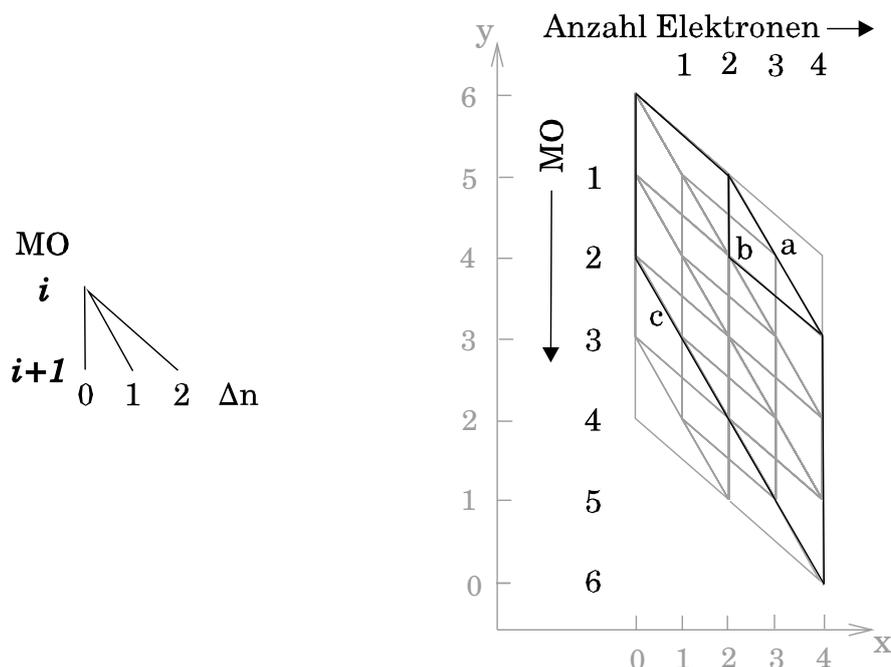


Abbildung 3.2: Links: Verzweigungen an den Schnittpunkten des OC-Graphen erfolgen nach den sukzessiven Orbitalbesetzungen gegebenen Konfiguration: von Orbital  $i$  aus verzweigt man gemäß  $\bar{\lambda}_{i+1}$ . Rechts: Beispiel eines FCI-OC-Graphen mit  $n = 4$ ,  $K = 6$ . Hervorgehoben sind drei primitive Kets mit den Besetzungen  $|\lambda_a\rangle = |1123\rangle$ ,  $|\lambda_b\rangle = |1133\rangle$  und  $|\lambda_c\rangle = |3456\rangle$ .

der *Schleifen* („loops“) aus, welche die primitiven Kets paarweise einschließen. Wie Shavitt [142, 143] im graphischen UGA (GUGA-) Kontext sowie von Duch und Karwowski für graphisches SGA (SGGA) demonstriert [94], dürfen die Schleifen einen bestimmten Maximaldurchmesser nicht überschreiten, damit die begrenzenden Pfade zu wechselwirkenden Konfigurationen gehören. Ferner gilt noch, daß die Ordinaten, d. h. die MO-Indizes der Punkte, bei denen die Konfigurationspfade aufspalten, auch die Differenzkonfiguration determinieren und damit zum Teil auch die Ein- und Zweielektronenintegrale, die für die Matrixelementberechnung notwendig sind (vgl. Seite 26)<sup>4</sup>.

Diese Eigenschaften des OC-Graphen machen sich auch die sehr verbreiteten *schleifengetriebenen* CI-Algorithmen zunutze: Bei der Generierung der  $H$ -Matrix iterieren sie über alle Schleifen im OC-Graphen, die durch wechselwirkende Konfigurationen begrenzt sind. Zu jeder dieser Schleifen gibt es einen ganzen Satz an primitiven Kets, deren Teilpfade die Schleife einschließen. Zu diesem Satz müssen dann die zu-

<sup>4</sup>Im allgemeinen determiniert eine Schleife nur einen Teil der Differenzkonfiguration und damit auch nur einen Teil der Integrale, da zwei wechselwirkende Konfigurationen mehrere Schleifen bilden können.

gehörigen CI-Raumelemente (CIEs, d.h. Determinanten, SACs oder Gel'fand-Zustände) bestimmt werden, d.h. deren CI-Raumindizes  $\{a, b, \dots\} =: \{r\}$ . Alle Kombinationen aus Paaren  $\{(a, b), \dots\}$  dieser Indizes gehören dann zu wechselwirkenden CIEs. Anhand dieses Vorgehens zeigen sich bereits zwei Abweichungen bezüglich der Strategie (SB-1) und (SB-2) (Seite 45): Zum einen finden sich an einer Schleife interagierende primitive Kets und nicht etwa CIEs. Zum anderen erzeugt man an einer Schleife nicht die gesamte OC-Wechselwirkungsliste  $\mathcal{I}_{OC}^{\nu}(\lambda)$ , sondern immer nur Teile davon, welche durch die Struktur des Graphen passend auf den CI-Raum eingeschränkt sind. Der Übergang zu wechselwirkenden CIEs bzw. zu deren CI-Raumindizes vollzieht sich dann mit Hilfe von geeigneten *Indexformeln*, die man für  $\nu$ -CI und MRCI definieren kann. De facto sind diese so angelegt, daß man für einen gegebenen primitiven Ket  $|\mu\rangle$  die  $f^{S, M_S}$  Indizes  $\{r(|\mu; l\rangle)\}$  **aller**  $\mu$ -assoziierter CIEs erhält, was aber nur bei Vollständigkeit des jeweiligen  $(S, M_S)$ -Spinraums den primitiven Kets funktioniert. Das wird auch von Duch und Karwowski betont [102]). Entsprechendes gilt auch für determinantenbasierte oder UGA-Algorithmen.

Gleichzeitig hat man an einer Schleife auch noch die Indizes  $\{ijkl\}$  der benötigten Integrale zur Auswertung von (2.22) bzw. (2.33) zur Verfügung. In diesem Sinn sind solche Algorithmen zugleich *integralgetrieben*, d.h. sie iterieren zugleich über die Ein- und Zweielektronenintegrale eines CI-Raums.

### Der Konfigurationsgraph und MRCI: Intern/extern-Trennung

Im Fall von **vollem** MRCI kann man einen entsprechenden OC-Graphen verwenden. Er ist ein Teilgraph zu einem SDQT-CI-Graphen. Durch die im vorherigen Abschnitt erklärten Schleifeniterationen werden durch den MRCI-Graphenalgorithmus ebenso alle Wechselwirkungslisten des MRCI-Raums erzeugt.

Bei der Konstruktion des Graphen einer vollen MRCI-Basis tritt dabei eine charakteristische Aufteilung der CI-MOs in *interne* und *externe* Orbitale [83] zutage. Diese spiegelt sich in der Form des Graphen wider. Abbildung 3.3 illustriert das an einem Beispiel. Die internen MOs sind diejenigen, die in **mindestens einer** der MRCI-Referenzen besetzt sind. Sie lassen sich noch in die inaktiven und aktiven unterteilen. Die inaktiven MOs sind diejenigen, welche in **allen** Konfigurationen, also nicht nur den Referenzkonfigurationen des gesamten MRCI-Raums  $\mathcal{V}^{MR}$  doppelt besetzt sind, also meistens energetisch tiefliegende MOs innerer Atomshalen. Sie treten vor allem bei großen Elektronensystemen auf. Die anderen internen MOs sind dann die aktiven, in denen Lochbesetzungen entstehen. Alle anderen MOs sind die externen. Der externe CI-Orbitalraum einer jeden MRCI-Konfiguration ist höchstens doppelt besetzt<sup>5</sup>.

<sup>5</sup>Das ist eine direkte Folgerung aus (3.1) und (2.35).

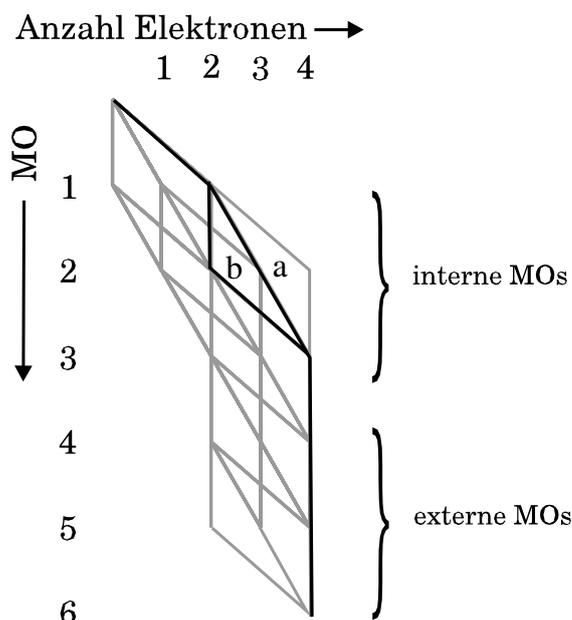


Abbildung 3.3: Beispiel eines MRCI-OC-Graphen für  $n=4$ ,  $K=6$  und  $n_{ref}=2$ . Die beiden Referenzen sind die Kets  $|\lambda_a\rangle = |1\ 1\ 2\ 3\rangle$  und  $|\lambda_b\rangle = |1\ 1\ 3\ 3\rangle$ . Den internen CI-MO-Raum bilden die MOs 1 bis 3. In diesem MRCI-Raum gibt es Konfigurationen, bei denen eines oder mehrere der internen Orbitale gar nicht oder nur einfach besetzt sind. Daher sind alle internen MOs aktiv. Den externen MO-Raum bilden die Orbitale 4 bis 6.

Ihre tiefe algorithmische Relevanz gewinnt die intern/extern-Trennung in manchen CI-Verfahren bei der Bestimmung der Kopplungskonstanten und der Bestimmung der *line-up* Permutationen (siehe Kapitel 3.2.2).

Trotz der vorteilhaften Eigenschaften hat der OC-Graph doch entscheidende Mängel, die ihn für *individuell selektierendes* MRCI nicht anwendbar machen. Das liegt an drei Gründen: (i) Der OC-Graph nimmt nur auf primitive Kets Bezug. Selektion in ihrer allgemeinsten Form bezieht sich aber auf die einzelnen Elemente des CI-Raums: so sollen auch die SACs  $\{|\lambda; k\rangle\}$  mit gleichem primitiven Ket  $|\lambda\rangle$ , aber jeweils anderem Spinmuster  $k$  unabhängig voneinander selektiert werden können.

Akzeptiert man allerdings ein wie auch immer geartetes Selektionsschema auf der Basis primitiver Kets, so ist es aber (ii) im allgemeinen unmöglich, einzelne Pfade aus dem Graphen zu entfernen, da in so einem Fall andere Pfade davon mit betroffen sein würden. Schließlich (iii) sind bei individueller Selektion die Indexformeln nicht mehr zu gebrauchen. Doch im allgemeinen können CI-Algorithmen auf diese nicht verzichten.

Diese Gründe, und die Tatsache, daß der MRCI-Graph bei Einsatz des TL-

Formalismus seine kompakte intern/extern-Struktur verliert<sup>6</sup>, lassen diesen für eine Verwendung im CI-Algorithmus von Tavan und Schulten ungeeignet erscheinen.

### 3.2.2 Spinadaption und der Konfigurationsgraph

#### SGA

Duch und Karwowski haben 1982 einen SGA-CI-Algorithmus veröffentlicht, der zur Speicherung der SACs eines CI-Raums einen OC-Graphen des beschriebenen Typus (Kapitel 3.2.1) verwendet [140, 144, 94]). Um dem Spin Rechnung zu tragen, gibt es in ihrem Verfahren parallel zum OC-Graph noch einen Satz von Diagrammen zur Speicherung der Spinfunktionen und Generierung der Darstellungsmatrizen  $U^{S,\tau}(p^l)$ . Da nicht individuell selektiert wird, sind diese Diagramme immer vollständig. Das ermöglicht bei der Berechnung von (2.33), instantan die gesamte  $U^{S,\tau}(p^l)$ -Matrix zu verwenden, d.h. **alle**  $f^{S,M_S}(S, \tau(|\lambda\rangle))$  SACs  $\{|\lambda; k\rangle\}$  zu einer Konfiguration  $|\lambda\rangle$  mit **allen**  $f^{S,M_S}(S, \tau(|\mu\rangle))$  SACs  $\{|\mu; l\rangle\}$  zu  $|\mu\rangle$  wechselwirken zu lassen. Praktisch alle SGA-Algorithmen operieren aus Rechenzeitökonomie nach diesem Prinzip und sind deshalb bei individueller Selektion nicht effizient.

Der OC-Graph dient hier im wesentlichen zur Lösung des SB-Problems und zur Bestimmung der *line-up*-Permutationen  $\{p^l\}$ . Ebenso wie bei GUGA (siehe dort) kann die intern/extern-Separierung des CI-MO-Raums im MRCI-Kontext bei der Berechnung der Kopplungskonstanten ausgenutzt werden.

#### Determinanten-Verfahren

In modernen CI-Programmen mit dieser Art von Spinadaption wird eine Determinante in Form eines  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strings abgespeichert, d.h. als ein Feld mit allen Indizes der  $\alpha$ -Spin MOs und einem zweiten Feld mit denen der  $\beta$ -Spin-MOs [145, 114, 146]. Solche Programme arbeiten nur mit CI-Räumen, bei denen **alle** Determinanten präsent sind, die aus der Kombination aller  $\alpha$ -Strings mit allen  $\beta$ -Strings gebildet werden können. Entsprechend dieser Idee verwendet man zur Darstellung des CI-Raums auch zwei modifizierte OC-Graphen: einen für die  $\alpha$ -Strings und einen für die  $\beta$ -Strings. Dazu muss das Verzweigungsprinzip dieser Graphen auch modifiziert werden. Es ist in Abbildung 3.4 angegeben. Ebenso reicht es aufgrund der Tatsache, daß der Hamiltonoperator den Spin invariant läßt, die Suche nach wechselwirkenden Teilkonfigurationen innerhalb der  $\alpha$  bzw.  $\beta$ -Strings durchzuführen und wechselwirkende Determinanten dann zu kombinieren. Daraus ergibt

<sup>6</sup>Das sieht man, wenn man einen TL-MRCI-OC-Graphen zeichnet. Außerdem gibt es noch keinen publizierten MRCI-Algorithmus, der sowohl den TL-Formalismus als auch die intern/extern-Trennung im OC-Graphen verwendet.

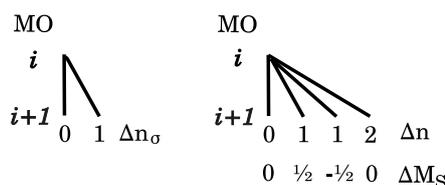


Abbildung 3.4: Verzweigungsprinzip bei speziellen CI-Raum-Graphen. Links: Graph für determinantenbasierte Verfahren. Das Orbital  $i + 1$  kann entweder mit einem oder keinem weiteren Elektron desselben Spins  $\sigma = \{\alpha, \beta\}$  besetzt sein. Rechts: GUGA-Graph. Das Orbital  $i + 1$  kann mit keinem Elektron besetzt sein; dann ändert sich  $\Delta M_S$  nicht. Das gilt auch für den Fall, daß es doppelt besetzt ist. Für den Fall, daß Orbital  $i + 1$  einfach besetzt ist, kann  $\Delta M_S$  sich um  $\pm \frac{1}{2}$  ändern.

sich ein gewisser Rechenzeitgewinn gegenüber der Benutzung des herkömmlichen OC-Graphen.

Determinantenbasierte CI-Programme, die graphisch arbeiten, erlauben nur Rechnungen in CI-Räumen, in denen nicht individuell selektiert werden kann.

## GUGA

Was die algorithmische Umsetzung der UGA-Theorie anbelangt, so gelang Shavitt 1977 ein wichtiger Durchbruch mit der graphischen Formulierung von UGA. Bis dato waren die Gel'fand-Zustände eines CI-Raums in einer Tabelle, dem „distinct row table“ (DRT), untergebracht. Shavitt erkannte, daß die graphische Darstellung eines DRT zu einem Graphen führt, der mit dem OC-Graphen eng verwandt ist<sup>7</sup>. Bei GUGA hat man nun vier statt drei Verzweigungsmöglichkeiten an jedem Punkt, um zusätzlich die Spinfreiheitsgrade direkt im Graphen unterzubringen (siehe Abbildung 3.4). In GUGA-Graphen überkreuzen sich die Gel'fand-Pfade demzufolge noch stärker. Beispiele für solche Graphen sind in einer Monographie von Pauncz zu finden [95]. Mit diesem Strukturprinzip geht eine vollständige Speicherung des CI-Raums einher. Das Basiskonzept des Aufsuchens wechselwirkender Konfigurationen (Kapitel 3.2.1) kann analog angewendet werden. Typische GUGA-Algorithmen sind schleifen- bzw. integralgetrieben.

Die entscheidende Erkenntnis von Shavitt ist aber, daß die Analyse der Schleifen im Graphen auch die Werte für die Kopplungskonstanten determiniert [142, 143]. Algorithmisch ist es dazu notwendig, jede Schleife des Graphen in *Segmente* zu zerlegen, deren Form analysiert wird und dadurch auf die Faktoren schließen läßt, welche in die Kopplungskonstanten desjenigen Integrals eingehen, welches mit der Schleife assoziiert ist. Eine

<sup>7</sup>Tatsächlich wurde der GUGA-Graph vor dem OC-Graphen erfunden.

Auflistung aller vorkommenden Segmentformeln zusammen mit Formeln für die Kopplungskonstanten ist in den zitierten Arbeiten von Shavitt zu finden. An dieser Stelle ist für uns nur von Belang, daß durch dieses Konzept die Verwendung des GUGA-Graphen in effizienten UGA-Algorithmen unverzichtbar wird.

Im Fall von MRCI haben die GUGA-Graphen eine ähnliche Struktur wie die entsprechenden OC-Graphen, mit einem internen und externen Teil (vgl. Abbildung 3.3). Überstreicht eine Schleife beide Teile des GUGA-Graphen, faktorisieren die damit assoziierten Kopplungskoeffizienten in einen internen und externen Anteil, genauso wie die Schleife in einen internen und externen Anteil segmentiert werden kann. Diese Eigenschaft wurde erstmals von Siegbahn [147, 148] weiter ausgenutzt. Sind die Referenzkonfigurationen nicht sehr zahlreich und damit der interne Teil des MRCI-GUGA-Graphen klein, so gibt es nur wenige, allerdings kompliziert zu berechnende Faktoren, die von internen Segmenten herrühren. Diese lassen sich dann mit vielen, einfach zu berechnenden Faktoren externer Segmente zu den Kopplungskonstanten zusammensetzen und machen somit entsprechende *segmentgetriebene* Algorithmen [149, 150] noch einmal effizienter. In SGGA-Algorithmen dient die intern/extern-Separierung zusätzlich noch zur effizienten Bestimmung der *line-up*-Permutationen. Diese lassen sich ebenso in interne und externe Anteile zerlegen, was für die Leistungsfähigkeit derartiger Algorithmen mit entscheidend ist (vgl. das DIESEL-Verfahren in Kapitel 3.4.2).

In der Tat wird das intern/extern-Konzept in allen gebräuchlichen MRCI-Programmen auf GUGA und SGGA-Basis verwendet, so daß es von manchen Autoren als unverzichtbarer Bestandteil dieser bezeichnet wird [97, 139]. Es sollte jedoch klar sein, daß die Abhängigkeit praktisch aller modernen GUGA- und SGGA-Algorithmen vom Konzept der intern/extern-Trennung zusammen mit OC-Graphen in seinen Varianten eine performante algorithmische Verwirklichung individueller Selektion unmöglich macht.

### 3.3 Lösung des SB-Problems durch An- und Abregungen aus Referenzkonfigurationen

Die Forderung (2.35) an alle Elemente eines MRCI-Raums, direkt an die Referenzen zu koppeln, kann man sich für die Lösung des Problems der schwachen Besetzung in MRCI zunutze machen. Ein hierzu adaptiertes Verfahren arbeitet ebenfalls auf der Basis primitiver Kets [101], läßt sich aber auch für Determinanten-MRCI formulieren [151].

Bildet man aus allen Referenzkonfigurationen  $\{|\kappa\rangle\} \in \mathcal{V}^{ref}$  sämtliche Teilkonfigurationen (*Konfigurationsreste*)  $\{|\kappa^{012}\rangle\}$ , die durch Entfernen von 0, 1, oder 2 Elektronen entstehen können, so läßt sich jedes  $|\lambda\rangle \in \mathcal{V}_{OC}^{MR}$  aus einem oder mehreren dieser Reste durch Hinzufügen von 0, 1 oder 2 Elektronen herstellen (vgl. dazu die Aussagen über die

relative Orbitalbesetzung von  $|\lambda\rangle$  und  $|\tilde{\mu}\rangle$  auf Seite 44)<sup>8</sup>. In solchen Verfahren sucht man zunächst diejenigen Referenzreste  $\{|\kappa^{012}(\lambda)\rangle\}$ , aus denen  $|\lambda\rangle$  erzeugt werden können. Wichtig für die Effizienz der Prozedur ist, daß es maximal nur  $n_{ref}$  viele sind, auch wenn die Menge  $\{|\kappa^{012}\rangle\}$  selbst wie  $o(n_{ref} \cdot K^2)$  skaliert. Folgende mathematische Relation macht das Auffinden der wechselwirkenden Konfigurationen  $\{|\tilde{\mu}\rangle\}$  effizient:

$$\nu(|\delta(\lambda, \mu)\rangle) \geq \nu(|\delta(\kappa_i^{012}(\lambda), \kappa_j^{012}(\mu))\rangle) .$$

Das heißt: sind schon die zu  $|\lambda\rangle$  und  $|\mu\rangle$  gehörigen Konfigurationsreste zu unterschiedlich, können  $|\lambda\rangle$  und  $|\mu\rangle$  gar nicht mehr wechselwirken. Bei der Iteration über die  $\{|\kappa_i^{012}(\lambda)\rangle\}$  treten deshalb nur die drei folgenden Fälle auf:

- $|\kappa_i^{012}(\lambda)\rangle = |\lambda\rangle$ , d.h.  $|\lambda\rangle$  ist selber eine Referenz. Dann gibt es  $o(K^2)$  wechselwirkende Konfigurationen.
- $|\lambda\rangle$  ist aus  $|\kappa_i^{012}(\lambda)\rangle$  durch Anfügen eines Elektrons entstanden. Dann gibt es  $o(K)$  andere Konfigurationen, die ebenso aus  $|\kappa_i^{012}(\lambda)\rangle$  gebildet werden können und mit  $|\lambda\rangle$  wechselwirken.
- $|\lambda\rangle$  ist aus  $|\kappa_i^{012}(\lambda)\rangle$  durch Anfügen zweier Elektronen entstanden. Dann kann  $|\lambda\rangle$  nur mit der zu  $|\kappa_i^{012}(\lambda)\rangle$  gehörigen Referenz  $|\kappa\rangle$  selber wechselwirken.

So gelangt man konstruktiv zu den höchstens  $o(K^2)$  wechselwirkenden Konfigurationen. Dabei bleibt allerdings noch das Problem, für die Elemente von  $\mathcal{I}_{OC}^{\mathcal{V}^{MR}}(\lambda)$  die Indizes  $I^{\mathcal{V}^{MR}}(\lambda)$  der dazugehörigen CI-Raumelemente aufzufinden. Wie auch früher bei den schleifengetriebenen Algorithmen bedient man sich einer Indexformel für die Zuordnung der wechselwirkenden Konfigurationen zu den CI-Raumindizes.

Ein aktuelles Beispiel für die Anwendung dieses Verfahrens ist das MRCI-Programm von Wenzel et al. [151, 152].

Bei Anwendung dieses Prinzips tritt hier genau das gleiche Problem der Unvereinbarkeit von individueller Selektion mit der Anwendung der Indexformel auf (vgl. Seite 49) auf, so daß dieser Weg ohne weitere Modifikationen für uns auch keine praktikable Lösung darstellt.

---

<sup>8</sup>In der Sprache der intern/extern-Aufteilung des CI-MO-Raums liegen die MOs von  $\{|\kappa^{012}\rangle\}$  vollständig im internen MO-Raum. Umgekehrt ist aber die Menge an Teilkonfigurationen, welche alle im Teilgraph der internen MOs liegen, zu  $\{|\kappa^{012}\rangle\}$  nicht äquivalent, denn im internen CI-MO-Raum sind etwa auch vollständige Konfigurationen zu finden, d. h. solche ohne externe Orbitale, die aber selber keine Referenzen sind und deshalb höchstens an die  $\{|\kappa\rangle\}$  koppeln.

### 3.4 Lösung des Problems der schwachen Besetzung in SGA-IS/MRCI

Der Umstand, daß individuelle Selektion mit den Verfahren inkompatibel ist, die den Konfigurationsgraphen benutzen, läßt sich durch die Verwendung eines *Indexvektors* beheben, der die Dimension  $n_{\mathcal{V}}$  der vollen MRCI-Basis zu einem IS/MRCI-Raum hat. In diesem ist boolesch vermerkt, ob ein SAC mit CI-Raumindex  $r$  verworfen ist oder nicht. Mit diesem simplen Konzept läßt sich innerhalb der grapheniterierenden Verfahren eine **nachträgliche** Selektion durchführen: Dazu werden an einer gegebenen Schleife wie sonst auch alle interagierenden Konfigurationen und die CI-Raumindizes  $\{r\}$  der korrespondierenden SACs (siehe Seite 49) bestimmt. Durch Iteration über  $\{r\}$  wird dann im Indexvektor überprüft, ob diese SACs im IS/MRCI-Raum selektiert sind oder nicht.

Das ist allerdings nicht effizient, wenn man stark selektierte Räume vorliegen hat: Der größte Teil der Matrixelementberechnung an einer Schleife ist schon vollzogen, wenn sich mit anhand des Indexvektors zeigt, ob die gefundenen SACs überhaupt in  $\mathcal{V}^{IS}$  vorhanden sind. Deshalb wurde ein solches Schema zur Lösung des SB-Problems im Programm von Tavan nicht berücksichtigt.

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten deutlich wurde, daß die bisher diskutierten Algorithmen für IS/MRCI wenig geeignet sind und im Fall der graphischen Algorithmen ihre Effizienz aus der „gleichzeitigen“ Berechnung der Kopplungskonstanten schöpfen, soll hier eine allgemeine Strategie für den IS/MRCI-Fall entwickelt werden. Daran schließt die Darstellung des DIESEL-Algorithmus an, der im SGA/YY-Kontext für eine eingeschränkte individuelle Selektion eine Lösung bietet (Kapitel 3.4.2). Schließlich wenden wir uns der eigenen Lösung zu (Kapitel 3.5). Diese ist auch in einer Veröffentlichung dargestellt [153].

#### 3.4.1 Eine Strategie zur Lösung des SB-Problems für IS/MRCI

Angesichts der Tatsache, daß ein IS/MRCI-Raum  $\mathcal{V}^{IS}$  eine völlig willkürliche Teilbasis eines vollen MRCI-Raums darstellt, liegt es nahe, zunächst folgende Strategie einzuschlagen, welche das SB-Problem weitestgehend auf der Basis primitiver Kets löst:

**(IS-1)** Man bildet die Menge aller primitiven Kets  $\mathcal{I}_{OC}^{VMR}(\boldsymbol{\lambda})$ . Zur Umsetzung dieses Schritts kann man sich zum Beispiel den Weg aus Kapitel 3.3 zum Vorbild nehmen.

**(IS-2)** Man bildet nun die auf  $\mathcal{V}_{OC}^{IS}$  eingeschränkte OC-Wechselwirkungsliste  $\mathcal{I}_{OC}^{VIS}(\boldsymbol{\lambda}) = \mathcal{I}_{OC}^{VMR}(\boldsymbol{\lambda}) \cap \mathcal{V}_{OC}^{IS}$ .

**(IS-3)** Zu  $\mathcal{I}_{OC}^{\mathcal{V}^{IS}}(\lambda)$  müssen nun noch die assoziierten SACs  $\mathcal{I}^{\mathcal{V}^{IS}}(\lambda)$  oder gleich deren Indizes  $I^{\mathcal{V}^{IS}}(\lambda)$  bestimmt werden.

Die Durchführung von Schritt (IS-2) setzt eine geeignete Repräsentation von  $\mathcal{V}_{OC}^{IS}$  voraus, in der nach den Elementen von  $\mathcal{I}_{OC}^{\mathcal{V}^{IS}}(\lambda)$  gesucht werden kann.

### 3.4.2 Der DIESEL-Algorithmus

Unter Inkaufnahme algorithmischer Komplexität gelang es Hanrath und Engels, auf dem MR-DCI- [124] bzw. D-MRDCI- [154] Programm aufbauend, den „direct intern extern separated individually selecting“ (DIESEL-) Algorithmus zu konstruieren [139,155]. Notwendig war dabei die Aufrechterhaltung der intern-extern-Trennung des Orbitalraums wegen des inhärenten SGA- bzw. Table-CI- [156] Algorithmus, vor allem für die effiziente Bestimmung der *line-up*-Permutationen. Das Problem der schwachen Besetzung wird in DIESEL durch die Verwendung eines Konfigurationsbaums und damit auf Ebene von  $\mathcal{V}_{OC}^{IS}$ , gelöst. Die Verwendung des DIESEL-Baums erlaubt nur eine Selektion auf Konfigurationsbasis<sup>9</sup>. Damit ist DIESEL strenggenommen kein individuell-selektierendes Programm.

In einer DIESEL-Rechnung werden aus den MRCI-Referenzen  $\{\kappa\}$  die Menge  $\{|\kappa^{012}\rangle\}$  generiert (siehe Kapitel 3.3). Jedes  $|\kappa^{012}\rangle$  wird dann im DIESEL-Baum als ein Zweig dargestellt. Die Blätter an einem solchen Zweig sind dann einzelne MOs bzw. MO-Paare, welche angefügt werden müssen, um aus dem jeweiligen  $|\kappa^{012}\rangle$  wieder vollständige Konfigurationen zu generieren. Die Selektion kommt im Programm dadurch zustande, daß in den Blättern beliebige dieser MO(-Paare) weggelassen werden können. Mit den MO(-Paaren) sind noch die Indizes der SACs im CI-Raum  $\mathcal{V}^{IS}$  gespeichert.

Effizient wird die Generierung der  $H$ -Matrix in DIESEL vor allem dadurch, daß die meisten nicht-verschwindenden Matrixelemente zwischen denjenigen SACs auftreten, deren Konfigurationen als Blätter an ein- und demselbem  $|\kappa^{012}\rangle$ -Zweig „hängen“. Der Algorithmus zur Berechnung der Matrixelemente iteriert nach und nach über die Blätter jedes Zweiges. Allerdings muss dabei auch manchmal eine Suche nach anderen Konfigurationen außerhalb des gerade angesteuerten Zweiges durchgeführt werden; die Autoren geben dafür einen Bedarf an Rechenschritten von  $o(K)$  an.

---

<sup>9</sup>Dazu berechnet das Programm die Summe aller Energiebeiträge  $E^{m,EN}(|\lambda\rangle)$  (2.37) aller zu einem Ket  $|\lambda\rangle$  assoziierten SACs [157]:

$$E^{m,EN}(|\lambda\rangle) = \sum_{k=1}^{f^{S,M_S}} E^{m,EN}(|\lambda; k\rangle)$$

und wendet darauf ein Schwellenkriterium an.

### 3.5 Lösung des Problems der Schwachen Besetzung in SGA/S

Mit den Eigenschaften des SGA/S-Algorithmus von Tavan und Schulten (siehe Kapitel 2.6.2) wird deutlich, daß durch dessen Errungenschaften, worunter vor allem die weitgehende Vermeidung einer aufwendigen Bestimmung der *line-up*-Permutationen und die kompakte Handhabung der Darstellungsmatrizen  $U^{S,\tau}(p^l)$  fällt, nicht nur eine hohe Effizienz der einzelnen Matrixelementberechnungen erreicht wird, sondern auch eine **Entkopplung** dieser vom Problem der schwachen Besetzung. Es war die Intention der bisherigen Ausführungen in diesem Kapitel deutlich zu machen, daß das bei den anderen MRCI-Algorithmen nicht der Fall ist und diese mit individueller Selektion kaum zu vereinbaren sind. Diese Entkopplung ermöglicht es nun, speziell angepaßte Lösungen für das SB-Problem zu finden. Das war in Bezug auf die Rechenzeit auch unbedingt notwendig (siehe dazu Kapitel 3.6 über das Skalierungsverhalten).

Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, wurde zur Lösung des SB-Problems zunächst ein Algorithmus (SB/A) geschaffen, der den Schritten (IS-1) bis (IS-3) (siehe Seite 55) folgt. Letztlich hat aber in das IS/MRCI-Programm ein alternativer Algorithmus (SB/B) Einzug gefunden, der alle drei Schritte in einem abhandelt. Dieser wird nachfolgend in Kapitel 3.5.2 vorgestellt.

Gemeinsam ist diesen beiden, daß sie zum Typus der konventionellen Verfahren gehören, d.h. sie iterieren in einer äußeren Schleife über alle SACs  $|\lambda; k\rangle$  des CI-Raums  $\mathcal{V}$ .

#### Die Generierung der Wechselwirkungsliste

Die Lösung von Aufgabe (IS-1) in SB/A wird dadurch erleichtert, daß in der Veröffentlichung des SGA/S-Verfahrens [36] begleitend zu den zehn Matrixelementformeln auch Bedingungen publik gemacht werden, welche die Teilchen-Loch-Besetzungen (siehe (2.21))  $(I, L)$  bzw.  $(\tilde{J}, \tilde{M})$  der primitiven Kets  $|\lambda\rangle$  und  $|\tilde{\mu}\rangle$  in Beziehung setzen (Gleichungen (4.34) bis (4.36) in [36], vgl. auch Seite 45), also angeben, welche Elektronenverschiebungen aus  $I$  bzw.  $L$  erlaubt sind, um wechselwirkende  $\{\tilde{J}\}$  bzw.  $\{\tilde{M}\}$  zu bekommen. Dabei ist die Nebenbedingung  $\nu(\tilde{\mu})lev(\lambda)$ , die an die Elemente von  $\mathcal{I}_{OC}^{\mathcal{V}}(\lambda)$  gestellt wird (siehe (3.2) und (3.3)). Allerdings nehmen diese Bedingungen keinen Bezug auf die Referenzen  $\{\kappa\}$  des Raums  $\mathcal{V}^{MR}$ : Sie gelten für beliebige CI-Räume. Daher bildet der SB/A-Algorithmus an dieser Stelle immer  $\mathcal{I}^{\mathcal{V}^{SDTQ}}(\lambda)$ <sup>10</sup> Aus der Betrachtung dieser Relationen kann man ferner auch ableiten, daß die Anzahl wechselwirkender Konfigura-

<sup>10</sup>Hier direkt  $\mathcal{I}_{OC}^{\mathcal{V}^{MR}}(\lambda)$  zu erzeugen ist zwar simpel, erfordert jedoch Einschnitte in die Programmstruktur, die zu Effizienzverlust führen können. Deshalb wurde auf die Implementierung von  $\mathcal{I}_{OC}^{\mathcal{V}^{MR}}(\lambda)$  verzichtet. Mit dem SB-B-Algorithmus ist sie sowieso überflüssig.

$\nu$	$ \mathcal{I}_{OC}(\boldsymbol{\lambda}) $
1	$n_h n_p$
2	$\frac{-3n_h}{2} + \frac{n_h^2}{2} - \frac{3n_p}{2} + 4n_h n_p + \frac{n_p^2}{2}$
3	$-14 - \frac{3n_h}{2} + \frac{3n_h^2}{2} - \frac{3n_p}{2} + 9n_h n_p + \frac{3n_p^2}{2}$
4	$73 - 24n_h + 6n_h^2 - 24n_p + 16n_h n_p + 6n_p^2$

Tabelle 3.1: Obergrenzen für die Anzahl wechselwirkender Konfigurationen  $|\mathcal{I}_{OC}(\boldsymbol{\lambda})|$  für ein  $\nu$ -fach angeregtes  $|\lambda\rangle$  mit maximal  $\tau = 2\nu$  offenen Schalen. Dabei ist  $n_h$  die Anzahl der Loch- und  $n_p$  die Anzahl der Teilchenorbitale im CI-Raum ( $n_h + n_p = K$ ).

tionen immer höchstens wie  $o(K^2)$  skaliert. Man erhält aus kombinatorischen Betrachtungen dieser Relationen auch explizite Obergrenzen  $\{|\mathcal{I}_{OC}(\boldsymbol{\lambda})|\}$  für die im Programm vorkommenden Anregungsklassen  $\nu$ . Sie sind in Tabelle 3.1 angegeben.

### 3.5.1 Die Suche von Konfigurationen mittels Konfigurationsbaum

Die Effizienz des Verfahrens steht und fällt mit der Lösung der Aufgabe (IS-2), der Restriktion der vorher gebildeten Wechselwirkungsliste  $\mathcal{I}_{OC}^{\mathcal{V}^{SDTQ}}(\boldsymbol{\lambda})$  auf  $\mathcal{V}_{OC}^{IS}$ . Um das sukzessive Durchsuchen des CI-Raums  $\mathcal{V}_{OC}^{IS}(\boldsymbol{\lambda})$  nach Elementen  $|\tilde{\mu}\rangle$  aus der Wechselwirkungsliste zu vermeiden, verwenden wir an dieser Stelle einen **Baum**, in welchem die primitiven Kets von  $\mathcal{V}_{OC}^{IS}$  gespeichert werden.

Was dessen Struktur betrifft, so verzweigt man in einem derartigen Baum ähnlich wie beim OC-Graphen gemäß der Besetzung der jeweiligen Teilchen- und Lochorbitale (siehe Abbildung 3.5a). Sind alle  $K$  Orbitale abgearbeitet, so ist  $|\mu\rangle$  vollständig beschrieben, und man ist an einem Blatt angelangt. Aus Effizienzgründen kann man noch vereinbaren, daß der Pfad einer Konfiguration bereits an einem Orbital  $i' < K$  enden darf, wenn alle höher indizierten Orbitale unbesetzt sind und entlang des Teilpfads dieser Orbitale keine anderen Konfigurationen abzweigen. Dieses Prinzip ist in Abbildung 3.5b am Beispiel eines kleinen IS/MRCI-Raum dargelegt.

Alle hier vorgestellten OC-Bäume verwenden die TL-Notation von primitiven Kets; die herkömmliche Darstellung könnte in solchen Bäumen aber genauso Anwendung finden.

Die algorithmische Implementierung der Baumstruktur unter Verwendung lexikalischer Indizes bzw. Laufnummern für die Konfigurationen sowie der Operationen des Einfügens von Konfigurationen und deren Suche ist in Anhang B.1 ausgeführt.

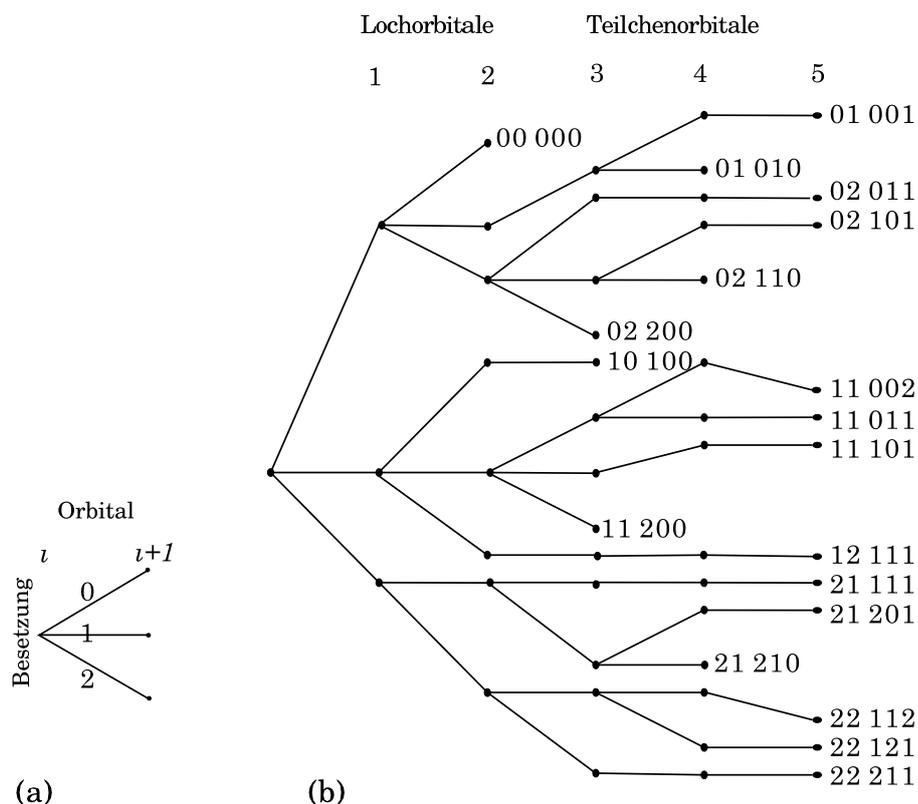


Abbildung 3.5: (a) Verzweigungsprinzip des OC-Baumes nach der TL-Besetzung des  $\bar{\lambda}_{i+1}^{TL}$  des  $i+1$ -ten Orbitals in  $|\lambda\rangle$ . (b) Beispiel für OC-Baum einer IS/MRCI-Basis mit  $n=4$ ,  $K=5$ . An den Endpunkten ist das jeweilige  $\bar{\lambda}^{TL}$  angegeben.

### Bestimmung der CI-Raumindizes

Ist Aufgabe (IS-2) vollendet, d.h. die Menge  $\mathcal{I}_{OC}^{\mathcal{V}^{IS}}(\lambda)$  bestimmt, gilt es noch im dritten Schritt (IS-3), die CI-Raumindizes der  $\mathcal{I}_{OC}^{\mathcal{V}^{IS}}(\lambda)$ - assoziierten SACs herauszufinden. Diese Funktionalität wird dadurch gewährleistet, daß man an den einzelnen  $|\mu\rangle$ -Blättern jeweils eine Liste anbringt, in der die CI-Raumindizes  $\{r(|\mu; l\rangle)\}$  der SACs gespeichert sind. Das ist in Abbildung 3.6 dargestellt. In Anhang B.2 ist ausgeführt, wie die algorithmischen Strukturen und Funktionen der Speicherung eines Index  $r(|\mu; l\rangle)$  realisiert wurden.

Speichert man zusammen mit  $r(|\mu; l\rangle)$  noch den Spinlabel  $l$  eines SACs, ist mit der kombinierten Baum/Listenstruktur<sup>11</sup> der CI-Raum  $\mathcal{V}^{IS}$  vollständig beschrieben.

Die individuelle Selektion von SACs vollzieht sich mit diesen Strukturen auf zwei Ebenen: zum einen durch die Abwesenheit ganzer  $|\mu\rangle$ -Pfade im Graphen, oder, etwas sub-

<sup>11</sup>Im folgenden sprechen wir nur einfach vom OC-Baum, auch wenn die Gesamtstruktur aus Baum und Liste gemeint ist.

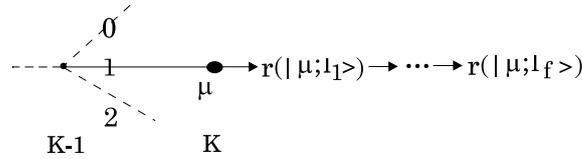


Abbildung 3.6: Verkettete Liste CI-Raumindizes  $\{r(|\mu; l\rangle)\}$  aller  $f$  SACs, die zu einem primitiven Ket  $|\mu\rangle$  gehören. Diese Listen sind jeweils an den Blättern des OC-Baums angebracht.

tiler, durch das Fehlen mancher der  $f^{S, M_S}(S, \tau)$   $|\mu\rangle$ -assoziierten SACs in der Liste des  $|\mu\rangle$ -Blatts.

### Eigenschaften und Verwendung des OC-Baums

Der eben vorgestellte OC-Baum hat im allgemeinen einen höheren Speicherplatzbedarf als der OC-Graph. Das deutet sich bereits bei der graphischen Darstellung des OC-Baums der vollen MRCI-Basis aus Abbildung 3.3 an, welche in Abbildung 3.7 zu finden ist. Allerdings treten in den ternären IS/MRCI-OC-Bäumen nicht alle  $3^{K+1}$  Blätter auf, denn vielen der denkbaren Pfade entsprechen

- keine korrekten Konfigurationen: Das sind solche Pfade, bei denen in der TL-Notation die Anzahl an Lochbesetzungen nicht der von Teilchenbesetzungen entspricht. In der herkömmlichen Notation wären diese keine  $n$ -Elektronenfunktionen.
- höhere als Vierfachanregungen, wodurch sie nicht mehr im MRCI-Raum liegen. Grundsätzlich könnten diese durchaus in den Baum aufgenommen werden.
- Konfigurationen im SDTQCI-Raum, welche außerhalb des vollen MRCI-Raums  $\mathcal{V}^{MR}$  zu  $\mathcal{V}^{IS}$  liegen.
- verworfene Konfigurationen und mit ihnen alle assoziierten SACs.

Bei der Konstruktion der OC-Bäume ist man nicht auf eine bestimmte Reihenfolge der Orbitale angewiesen, jede Permutation von ihnen ist erlaubt. Die Anordnung und Anzahl an generierten Verzweigungen hängt von der gewählten Reihenfolge ab, so daß eine allgemeine Aussage über den Speicherplatzbedarf nicht möglich ist. Empirisch liegt er bei  $K^2$  Integerzahlen bei sehr kleinen CI-Räumen und bei  $5 \cdot n_V$  für große, was bei modernen Computern nicht limitierend ist.

Soll in der CI-Rechnung die  $H$ -Matrix gebildet werden, wird der gesamte Baum nicht auf einmal generiert, sondern in der äußeren Schleife zunächst  $|\lambda; k\rangle$  in den Baum eingefügt. Anschließend werden die einzelnen Elemente  $|\tilde{\mu}\rangle$  von  $\mathcal{I}(\lambda)$  gebildet, und sofort

zur Lösung der Aufgaben (IS-2) und (IS-3) der zugehörige Pfad von  $|\widetilde{\mu}\rangle$  falls vorhanden im Baum durchschritten und die Indizes  $\{r(|\widetilde{\mu}; l\rangle)\}$  bestimmt. Wegen dieses Vorgehens resultieren dabei im Einklang mit (SB-2) nur jene mit  $r(|\widetilde{\mu}; l\rangle) \leq r(|\lambda; k\rangle)$ .

Das bisher beschriebene Verfahren ist für Anregungsklassen-trunkiertes CI durchaus auch anwendbar. Hier ergibt die Baumsuche keine negativen Resultate, sondern dient letztendlich nur zur Bestimmung von  $I^{\nu}(\lambda)$ .

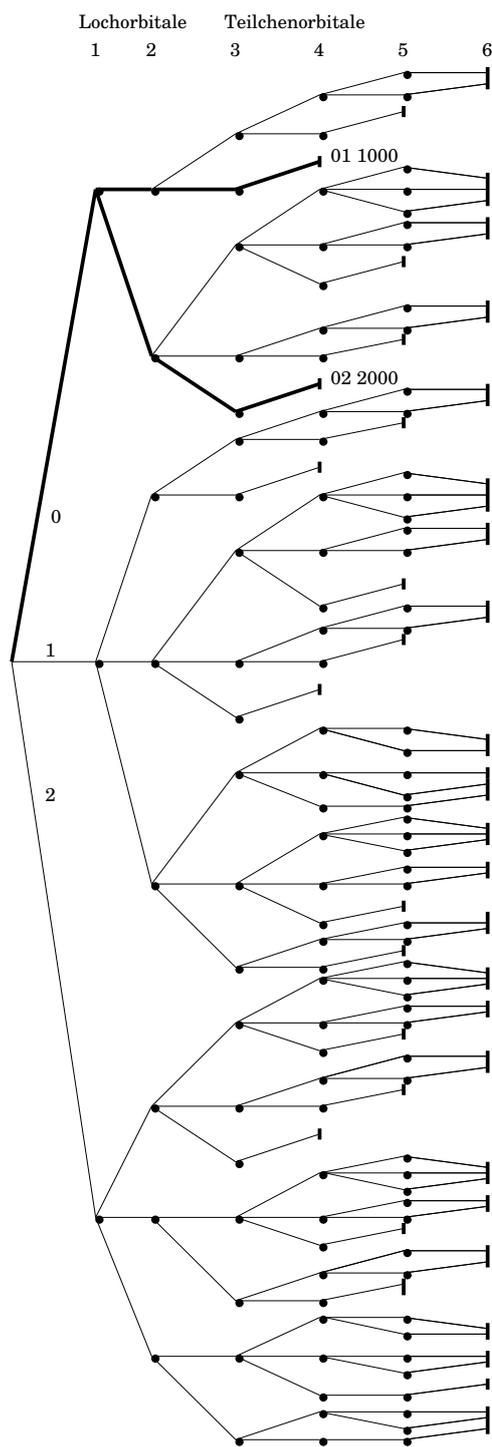


Abbildung 3.7: OC-Baum der vollen MRCI-Basis aus Abbildung 3.3 in TL-Darstellung mit  $n = 4, K = 6$ . Die Pfade zu den beiden Referenzen  $|1123\rangle$  und  $|1133\rangle$  mit  $\bar{\lambda}^{TL} = (0, 1, 1, 0, 0, 0, 0)$  bzw.  $\bar{\lambda}^{TL} = (0, 2, 2, 0, 0, 0, 0)$  sind darin hervorgehoben.

### 3.5.2 Ein effizienterer Algorithmus

Das SB/B-Verfahren zur Bestimmung von  $\{r(|\mu; l\rangle)\}$  verzichtet auf die explizite Konstruktion von  $\mathcal{I}_{OC}(\lambda)$  und operiert ausschließlich auf dem OC-Baum. Zur Motivation des Funktionsprinzips betrachten wir dazu Abbildung 3.8. Hier ist ein  $|\lambda\rangle$  hervorgehoben und

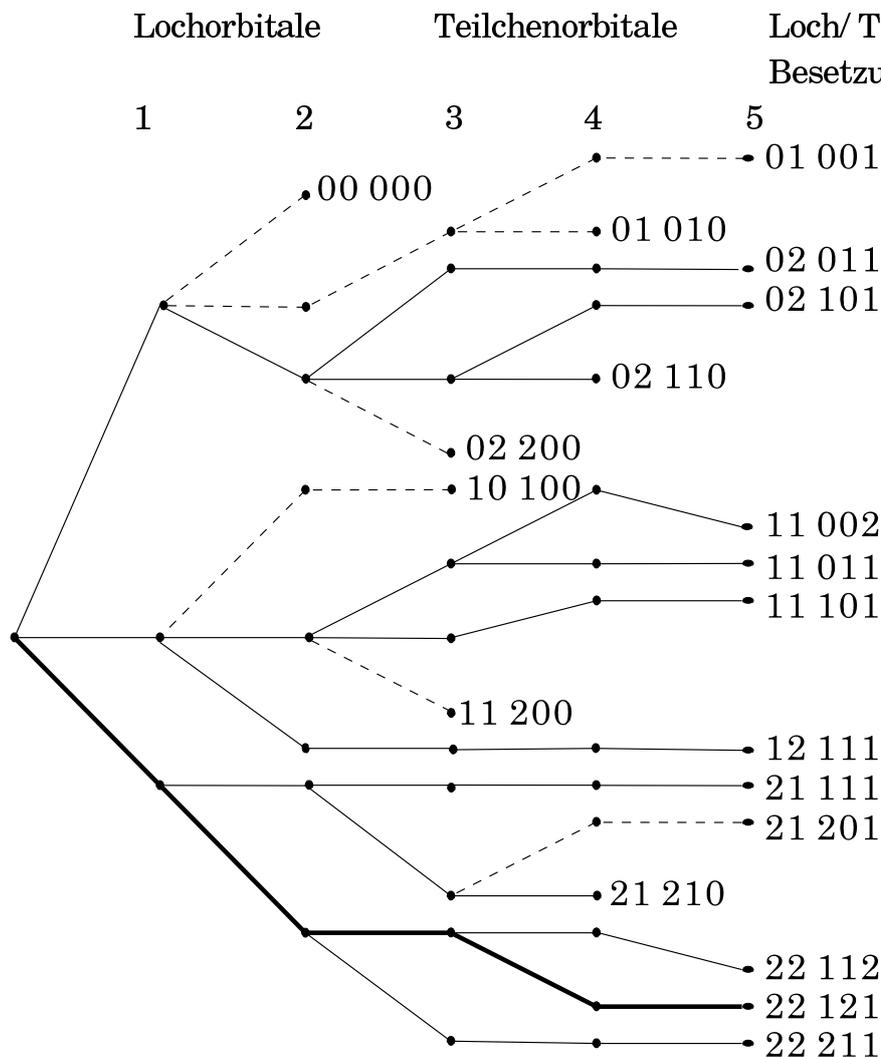


Abbildung 3.8: OC-Graph (ohne SAC-Listen) des gleichen CI-Raums wie in Abbildung 3.5. Dick gezeichnet ist der Pfad zur Konfiguration mit  $\bar{\lambda} = (22121)$  bzw.  $|\lambda^{TL}\rangle = |(1122)(223445)\rangle$  (zur TL-Notation siehe Seite 25). Pfade zu seiner wechselwirkenden Kets sind als durchgezogene Linien gezeichnet. Die Pfade der restlichen sind gestrichelt dargestellt.

seine interagierenden Kets  $\mathcal{I}_{OC}^{\mathcal{V}}$  innerhalb von  $\mathcal{V}_{OC}$  gekennzeichnet. Das suggeriert, die

$|\tilde{\mu}\rangle$ -Pfade durch eine *Graphenirrfahrt* aufzufinden: Nach dem Start an der Wurzel folgt man dem  $|\lambda\rangle$ -Pfad. An seinen Verzweigungen analysiert man jeweils, ob man diesen auch noch folgen darf, ohne größere Abweichungen als insgesamt vier Orbitalindizes zu erzeugen. Das heißt, man bestimmt den Anregungsgrad der partiellen Differenzkonfiguration  $|\delta'\rangle$  zwischen  $|\lambda\rangle$  und den abzweigenden Pfaden an Verzweigungen möglicherweise wechselwirkender Kets. Bei positivem Ergebnis merkt man sich diese erlaubten Zweige zusammen mit  $|\delta'\rangle$ , um sie anzuspringen, nachdem man an irgendeinem Blatt, und damit an einer interagierenden Konfiguration  $|\tilde{\mu}\rangle$  angekommen ist und die dazugehörigen  $\{r(|\mu; l\rangle)\}$  eingesammelt hat. Letzteres vollzieht sich genauso wie im SB/A-Algorithmus.

Eine genaue Angabe des Baumwanderungsalgorithmus einschließlich der Strukturen für das Mitführen der Differenzkonfiguration etc. ist in Anhang B.3 erklärt. Die Menge  $\mathcal{I}^{\mathcal{V}^{IS}}$  (Seite 46) tritt dabei gar nicht mehr auf.

Es gibt einige Gründe, diesen Algorithmus dem zuerst implementierten SB/A vorzuziehen. Zum einen müssen während der Graphenirrfahrt kaum **ganze** Konfigurationen  $|\tilde{\mu}\rangle$  gesucht werden: In SB/B sind die Verzweigungspunkte, die angesprungen werden, selten in der Nähe der Wurzel. Empirisch drückt sich das gegenüber SB/A durch einen Rechenzeitgewinn von 20-40% aus. Ebenso steht beim Erreichen eines Blattes bereits die hierarchisch generierte Differenzkonfiguration zwischen dem dortigen  $|\tilde{\mu}\rangle$  und  $|\lambda\rangle$  zur Verfügung, welche für die Auswertung der Matrixelementformel (2.33) gebraucht wird<sup>12</sup>.

Ferner kann man den Algorithmus auch für die Berechnung der Einteilchen- und Zweiteilchendichtematrix verwenden. Für die Generierung ersterer ist dabei nur die Bedingung  $\nu(|\delta\rangle) \leq 2$  auf  $\nu(|\delta\rangle) \leq 1$  zu verschärfen.

### 3.5.3 Weitere Verwendungsmöglichkeiten für den SB/B-Algorithmus

Eine weitere Variante der Graphenirrfahrt läßt sich bei der Generierung des vollen MRCI-Raums anwenden. Das Programm arbeitet hier in seiner gegenwärtigen Version nicht konstruktiv, sondern generiert nacheinander alle Konfigurationen  $\{|\lambda\rangle\}$  des SDTQCI-Raums. Demzufolge muss überprüft werden, ob  $|\lambda\rangle$  an die Referenzen koppelt oder nicht. Zu diesem Zweck wird  $\mathcal{V}^{ref}$  in einem eigenen OC-Baum dargestellt, und mittels der Baumwanderungsprozedur festgestellt, ob es ein  $|\kappa\rangle \in \mathcal{V}^{ref}$  gibt, das mit  $|\lambda\rangle$  interagiert.

Denkbar ist auch die Anwendung des Verfahrens auf die Auswertung der ENPT-Formel, um den Energiebeitrag eines verworfenen SACs relativ zur IS/MRCI-Wellenfunktion zu erhalten (siehe Gleichung (2.37)): Hier sucht man zu einen verworfenen  $|\lambda; k\rangle \in \mathcal{V}^{MR} \cap \mathcal{V}^{IS}$  die Menge  $I^{\mathcal{V}^{IS}}(\lambda)$ , um (2.37) effizient auswerten zu können.

---

<sup>12</sup>Im gegenwärtigen Programm wird das aus algorithmischen Gründen allerdings noch gar nicht ausgenutzt.

Diese Indexmenge ist aber strenggenommen nicht aus einer Wechselwirkungsliste der Form (3.2) abgeleitet, denn bei der Berechnung des ENPT-Energiebeitrags können durchaus  $\{|\widetilde{\mu}; l\rangle\} \subset \mathcal{V}^{IS}$  mit höherem Anregungsgrad als  $\nu(\lambda)$  auftreten, etwa wenn die IS/MRCI-Wellenfunktion Vierfachanregungen enthält,  $|\lambda\rangle$  aber der primitive Ket einer verworfenen Dreifachanregung ist. Dann ist  $\nu(\widetilde{\mu}) > \nu(\lambda)$  und somit  $|\widetilde{\mu}\rangle \notin I^{\nu^{IS}}(\lambda)$ . Diese  $|\widetilde{\mu}\rangle$  lassen sich mit dem SB/A-Algorithmus also nicht generieren.

Ist jedoch mit dem Beginn der PERT-Rechnung der volle OC-Baum zu  $\mathcal{V}^{IS}$  präpariert, kann mit dem SB/B-Algorithmus die hier benötigte Menge  $I^{\nu^{IS}}(\lambda)$  vollständig generiert werden.

### 3.6 Skalierungsverhalten und Zeitbedarf des IS/MRCI-Algorithmus

Bei einem IS/MRCI-Algorithmus gibt es viele Möglichkeiten, das Skalierungsverhalten als Funktion der Systemgröße zu analysieren. Theoretische Abschätzungen dazu sind allerdings nur für Anregungsklassen-trunkiertes CI möglich, denn die Größe von IS/MRCI-Räumen hängt stark vom gewählten molekularen System und den Selektionsparametern ab.

Ein geeignetes Szenario ist die Durchführung von SDTQCI-Rechnungen in minimalen Orbitalräumen ( $K = n$ ). Die darin enthaltenen Vierfachanregungen dominieren im allgemeinen auch die IS/MRCI-Räume. Daher wurden die Rechnungen mit dem PPP- $\pi$ -Elektronenmodell an Polyenen mit  $K = 6, \dots, 20$  durchgeführt. Das führt zu SDTQCI-Räumen mit einer Dimension bis zu 1 833 276 .

Die Anzahl der SACs in einem SDTQCI-Raum skaliert wie  $o(K^8)$ . Der alte „klassische“ Algorithmus behandelt (fast) jedes Matrixelement, was ein Aufwand von  $o(K^{16})$  ist. Für den neuen Algorithmus erwarten wir wiederum einen Faktor  $o(K^8)$  für die Iteration über die Basis. Zu jedem SAC gibt es  $o(K^2)$  wechselwirkende. Daher ist ein Skalierungsverhalten von  $o(K^{10})$  die untere Grenze für einen solchen Algorithmus. In Version SB/A des neuen Algorithmus gesellt sich dazu noch eine Faktor  $o(K)$  durch die Suche der wechselwirkenden Konfigurationen im Baum. Diese ist bei einem SDTQCI unnötig, da man hier auch geeignete Indexformeln aufstellen könnte. Das Programm ist aber auf den IS/MRCI-Fall ausgerichtet, wo solche Indexierungen praktisch nicht einsetzbar sind. Insgesamt erwartet man also ein Skalierungsverhalten von  $o(K^{11})$  für den SB/A Algorithmus.

Abbildung 3.9 zeigt die gemessenen CPU-Zeiten als Funktion von  $K$ . Die Steigungen der Geraden, welche durch in beiden Punkte mit  $K = 18$  und  $K = 20$  gehen, liefern die beobachteten Exponenten. Die Werte von 16.4 bzw. 11.1, liegen im erwarteten Rahmen.

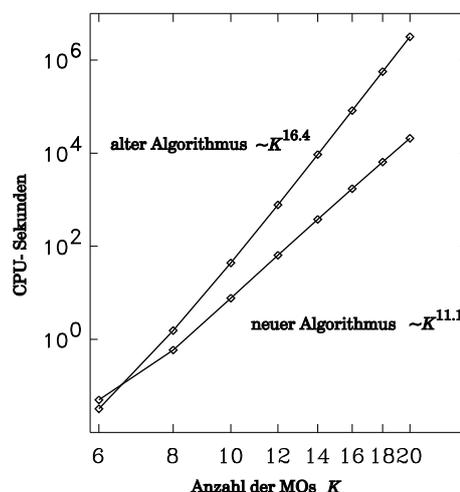


Abbildung 3.9: (log/log)-Darstellung der benötigten Zeit für die Generierung der  $H$ -Matrix in SDTQCI-Rechnungen (COMPAQ XP1000-Workstation mit 667 MHz)

Insbesondere skaliert der Algorithmus SB/B etwa wie  $o(K^{11})$ , d.h. die Graphenirrfahrt nimmt  $o(K)$  in Anspruch.

Hanrath et al. [139] haben das Skalierungsverhalten des DIESEL-Algorithmus als Funktion von  $n_\gamma$  aufgezeichnet. Sie geben dafür Werte von  $o(n_\gamma^{1,5})$  und  $o(n_\gamma^{1,6})$  an. Legt man hier SDTQCI-Räume zugrunde, was allerdings nicht der Fall ist, entspricht das Exponenten von 12 bzw. 12.8. Damit scheint unser Algorithmus vom Skalierungsverhalten schneller. Da allerdings die heute zugänglichen Orbitalraumgrößen  $K$  relativ klein sind, ist neben dem asymptotischen Verhalten auch wichtig, wie groß die Zeit für die Berechnung eines einzelnen Matrixelements ist, denn sie dominiert für kleine  $K$  den Zeitbedarf einer Rechnung. Der Wert dafür entzieht sich jedoch einem direkten Vergleich, weil die verwendeten Computersysteme zu unterschiedlich sind.

Abschließend soll noch eine zweite Frage durch empirische Rechnungen beantwortet werden: Ob die Zeit für die Berechnung eines  $H$ -Matrixelements unter Variation des IS/MRCI-Raums konstant ist. Dazu wurde in PPP/IS/MRCI-Rechnungen das Polyen Eicosan ( $n = 20$ ) gewählt, und bei konstant gehaltenem MRCI-Referenzraum unterschiedlich stark individuell selektiert, um dann die  $H$ -Matrix der resultierenden Räume aufzustellen. Abbildung 3.10 zeigt die benötigte CPU-Zeit in Abhängigkeit von der Größe der IS/MRCI-Basis. Bis auf die ersten beiden Werte ergibt sich eine fast konstante CPU-Zeit von etwa 1.7 ms für die Berechnung eines Matrixelements<sup>13</sup>. Das kennzeichnet das neue

<sup>13</sup>Bei den ersten beiden Rechnungen in Abbildung 3.10 sind die IS/MRCI-Basis jeweils durch Einfach- und Doppelanregungen dominiert. SDCI-Matrixelemente beinhalten aber wesentlich weniger Terme und sind deutlich schneller auszurechnen.

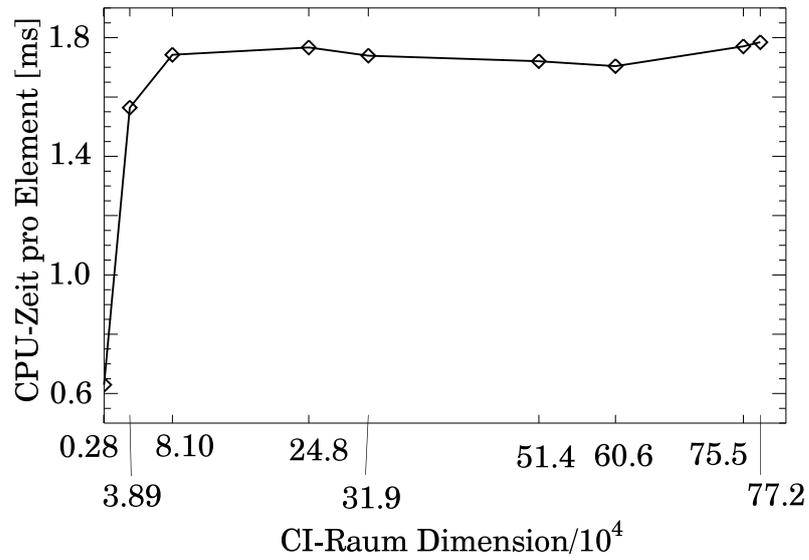


Abbildung 3.10: CPU-Zeit für die Berechnung eines  $H$ -Matrixelements verschieden großer PPP/IS/MRCI-Rechnungen an Eicosan ( $n = K=20$ , 1.2-GHz-Athlon-Rechner)

Programm somit als „echtes“ IS/MRCI-Verfahren: Die Matrixelementberechnung ist hier in weiten Grenzen unabhängig von der Wahl der IS/MRCI-Basis.



## Kapitel 4

# Verwendung von SCF mit semiempirischen Methoden als MO-Quellen

Das algorithmisch verbesserte IS/MRCI-Verfahren, das Gegenstand der vorherigen Kapitel gewesen ist, ermöglicht eine deutliche Reduzierung des Variationsraums von CI-Rechnungen. Trotzdem ist das vorher diskutierte Skalierungsverhalten in Abhängigkeit von der Anzahl  $K$  der MOs hoch. Daher bietet es sich als weitere Maßnahme an,  $K$  kleiner zu wählen, also etwa nur minimale MO-Basissätze aus SCF-Rechnungen zu verwenden.

Mit dem Einsatz von PPP-SCF wurde das auch schon im alten MRDCI-Programm praktiziert. Dieses hat zwar UV-VIS-Spektren von  $\pi$ -Elektronensystemen sehr gut berechnen können (siehe Seite 39), aber nur für Modellgeometrien. Will man darüberhinaus auch (Minimums-)Geometrien oder Potentialflächen berechnen, so liegt die Verwendung von *effektiven Valenzschalen-Hamiltonoperatoren*, im folgenden auch *semiempirische Modelle* genannt, nahe. Hierbei umfassen die elektronischen Freiheitsgrade alle Valenzelektronen der Atome im Molekül, d.h. alle Elektronen mit der höchsten Hauptquantenzahl, die im jeweiligen Atom besetzt sind<sup>1</sup>. CI-Verfahren mit solchen MO-Quellen können dann auch die Effekte der  $\sigma$ - $\sigma$ -,  $\sigma$ - $\pi$ -, und  $\pi$ - $\pi$ -Korrelation behandeln.

---

<sup>1</sup>Spezielle Verfahren, wie MNDO/d, beziehen darüberhinaus auch  $d$ -Orbitale mit ein.

## 4.1 Existierende Verfahren und Probleme

### 4.1.1 Überblick

Semiempirische Modelle sind nicht nur auf die Reduktion der Elektronenanzahl ausgerichtet. Das leisten effektive Kern-Potentiale bereits. Zur Beschleunigung der Rechnungen werden vor allem Näherungsausdrücke bei der Berechnung der Fockmatrixelemente (2.15) gemacht, d.h. sie werden als einfache Funktionen von empirisch ermittelten Parametern formuliert. Heutzutage sind dabei diejenigen Verfahren am gebräuchlichsten, welche die *neglect of diatomic differential overlap*- (NDDO) Näherung verwenden. Eine Übersicht zu dem Thema bieten Segal [47] oder Thiel [48, 49]). Dazu gehören auch die meisten der im MNDO97-Programm [57] enthaltenen *klassischen* semiempirischen Methoden wie MNDO [55], AM1 [56] und PM3 [158]. Diese unterscheiden sich im wesentlichen in der Parametrisierung der AO-Integrale, welche zum Teil durch Fits an experimentelle Daten gewonnen werden und durch eine jeweils andere Behandlung der Kern-Kern-Repulsion.

Gemeinsam ist diesen Methoden die Annahme, daß die AO-Basis für das gegebene molekulare Problem **von vornherein** orthonormal ist, wohingegen bei den *ab-initio*-Verfahren die AOs vor dem SCF-Prozess noch orthogonalisiert werden müssen. Diese Annahme führt in semiempirischen SCF-Verfahren zu einer deutlich unterschätzten energetischen Lücke zwischen den besetzten und virtuellen MOs. Das heißt: Nimmt man den HOMO-LUMO-Abstand als Maß für die Anregungsenergie zum ersten angeregten Zustand, so wird diese deutlich zu klein. Der Sachverhalt wird im Detail von Weber für die Linearkombination zweier AOs zu MOs erklärt [159] und ist schematisch in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Exemplarisch kann man sich den Sachverhalt anhand

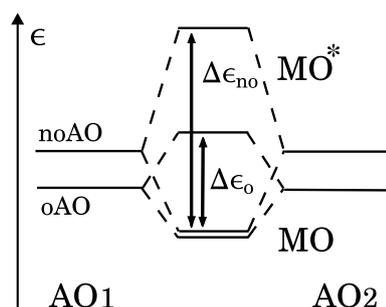


Abbildung 4.1: Kombination von bereits orthonormalen AOs (oAOs, *klassische* semiempirische Modelle) und nicht von vornherein orthonormalen AOs (noAOs, *ab-initio* Verfahren) zu den jeweiligen MOs. Im ersten Fall resultiert eine zu kleine HOMO-LUMO-Energielücke  $\Delta\epsilon_o$ , im anderen Fall ist sie korrekt.

der Heitler-London-Behandlung des  $H_2$ -Moleküls klarmachen (siehe zum Beispiel Levine [160], Kapitel 13.10). Unter Verwendung von nicht-orthogonalisierten s-Orbitalen in den Versuchswellenfunktionen für den Grund- und angeregten Zustand lautet die Formel für beide Zustandsenergien

$$E^0 = -1 + \frac{Q + A}{1 + S_{12}^2}, \quad E^1 = -1 + \frac{Q - A}{1 - S_{12}^2}. \quad (4.1)$$

In dieser Formel sind  $Q$  und  $A$  modifizierte Coulomb-bzw. Austauschintegrale. Man erkennt anhand dieser Gleichung, daß die Differenz der Eigenenergien wie  $o(S_{12}^{-2})$  vom Überlappintegral  $S_{12}$  der beiden s-Orbitale abhängt. Rechnet man mit solchen Orbitalen, setzt aber  $S_{12} \equiv 0$ , so kommt unter Verwendung von (4.1) eine zu kleine Anregungsenergie heraus.

Unabhängig von diesem grundsätzlichen Mangel wurden die klassischen semiempirischen Modelle schon früh mit CI-Erweiterungen versehen. So ist in MOPAC6.0 SCI und SDCI eingebaut, in AMPAC6.0 [161] ein IS/CAS-CI-Verfahren [162] und in MNDO97 ein „minimalistisches“ (mini)-CI<sup>2</sup>. Direkte Anwendungen dieser CI-Methodik auf angeregte Zustände finden sich in der Literatur nur wenig.

Zu erwähnen ist auch das MNDOC-CI-Verfahren von Thiel und Schweig [163], welches im MRCI-Raum des gewünschten Zustands mit Störungstheorie sehr stark selektiert, so daß nur etwa 10 Konfigurationen variationell behandelt werden. Für den restlichen MRCI-Raum findet Brioullin-Wigner-Störungstheorie Anwendung (PERTCI). Zur Untersuchung konischer Schnitte haben Izzo und Klessinger das MNDOC-CI-Verfahren um analytische Gradienten erweitert [164], was Patchkovskii und Thiel [165] allerdings auch schon vorher entwickelt hatten. Sie räumen in ihrer Veröffentlichung ein, daß die MNDOC-Anregungsenergien, welche sie mit ihrer Methode ebenso berechnen, „irgendwie weniger verlässlich“ sind.

Mit dem Ziel,  $\pi/\pi^*$ -Elektronen-CI-Rechnungen mit dem MNDO-Hamiltonoperator zu machen („MNDO- $\pi$ CI“), haben Martin und Birge MNDO reparametrisiert und Testrechnungen an einem Iminiumsystem durchgeführt [166]. In einer zweiten Publikation [167] wird dieselbe Methode zur Berechnung des Übergangsdipolmoments vom  $1^1A_g$ - zum  $1^1B_u$ -Zustand bei Polyenen benutzt.

Verschiedentliche Bemühungen, an Stelle dieser simplen CI-Verfahren MRCI-Verfahren einzusetzen, wie etwa in der Arbeit von Grimme über Polyenanregungsenergien [168] oder über photodissoziative Prozesse [169], verbessern die resultierenden Anregungsenergien nicht wesentlich (vgl. dazu auch die eigenen Rechnungen zu Butadien in Kapitel 5.2). Nicht unerwähnt bleiben sollten auch die Arbeiten von Garavelli et al., die

<sup>2</sup>Dieses besteht aus der HF- und den  $|HOMO\rangle \rightarrow |LUMO\rangle$  sowie  $|HOMO, HOMO\rangle \rightarrow |LUMO, LUMO\rangle$ -Determinanten.

klassische semiempirische Modelle in quantenmolekulardynamische Methoden eingebaut haben [170]. In ersten Anwendungen, wie etwa bei der Berechnung der Isomerisierungsdynamik von Ethylen, sind die vertikalen Anregungsenergien um 1 bis 2 eV zu niedrig.

Die Schwäche der erwähnten semiempirischen Methoden bei der Beschreibung von UV-VIS-Spektren hat schon früh zur Entwicklung spezieller Methoden geführt. An dieser Stelle sind ZINDO, CNDO/S oder INDO/S (siehe [171, 172]) zu nennen. Kennzeichnend für diese Modelle ist, daß man die Anregungsenergien aus einer SCI-Rechnung nach dem SCF bekommt. Entsprechend ist auch die Parametrisierung gewählt.

Offensichtlich sind mit diesen Methoden multikonfigurationale Zustände nicht korrekt zu beschreiben. Zudem basieren die meisten dieser Methoden ausschließlich auf der gröberen ZDO-Näherung. Erst 1999 wurde von Voityuk et al. [173] ein entsprechendes NDDO-basiertes Verfahren publiziert. Eine weitere Variante, welche die INDO-Integralnäherung realisiert, wurde von Marguet et al. [174] mit dem CIPSI-CI-Verfahren kombiniert (CS/INDO/CIPSI). Erst kürzlich wurde von Koslowski et al. ein MNDO97/MRCI-Verfahren auf GUGA-Basis entwickelt [113]. Es ist allerdings kein individuell-selektierendes wie das weiterentwickelte Programm von Tavan und Schulten, kann allerdings auch höhere als Vierfachanregungen in CI-Räume aufnehmen und höhere Spinmultipletts verarbeiten, was es von Rechengeschwindigkeit her etwas langsamer werden läßt.

Schließlich sollte nicht unerwähnt bleiben, dass Houjou et al. ein QM/MM-Modell vorgestellt haben, mit dem sie die „Opsin-Verschiebung“ in Bakteriorhodopsin untersuchen [175]. Methodologisch beinhaltet ihr Verfahren eine linear-skalierende semiempirische Methode (MOZYME) [9], die an INDO/S gekoppelt ist, um Anregungsenergien auszurechnen, sowie einem neu entwickelten polarisierbaren Kraftfeld.

### **4.1.2 Neuere Effektive Valenzschalenhamiltonoperatoren: OM1 und OM2**

Mit der Entwicklung von OM1 („Orthogonalisation Model 1“) durch Kolb und Thiel [176] und seiner Fortentwicklung zu OM2 durch Weber und Thiel [177] stehen im MNDO97-Programm semiempirische Modelle zur Verfügung, welche Orthogonalisierungskorrekturen an den Einelektronen-Matrixelementen im HF-Verfahren durchführen. OM1 korrigiert dabei die Einzentren- und Zweizentrenintegrale, OM2 zusätzlich noch Dreizentrenmatrixelemente. Für die Zweielektronenintegrale bleibt nach wie vor die klassische NDDO-Näherung.

Neben einer Verbesserung der Grundzustandseigenschaften, so konnte Weber in seiner Dissertation [177] zeigen, werden bei Verwendung des *PERTCI*-Verfahrens auch die vertikalen und adiabatischen Anregungsenergien eines Satzes organischer Moleküle deut-

lich besser reproduziert als unter Verwendung des AM1- oder PM3-Hamiltonoperators. Die Kombination aus OM2/PERTCI und Molekulardynamiksimulationen ist von Weber et al. [178] zur Untersuchung der Fluoreszenz in *green fluorescent*- Proteinen eingesetzt worden.

Aus diesen Überlegungen rührt die Erwartung, daß mit der Kombination aus OM1 bzw. OM2 mit dem IS/MRCI-Programm eine Methode entsteht, die es erlaubt, angeregte Zustände großer biologischer Chromophorsysteme mit guter Genauigkeit behandeln zu können.

Dazu wäre die Entwicklung analytischer Gradienten für beide Methoden sehr wünschenswert.

## 4.2 Kopplung an IS/MRCI

Die Verwendung von IS/MRCI erfordert die Bereitstellung der Ein- und Zweielektronenintegrale in der MO-Basis (siehe Gleichung (2.22)). Darüber hinaus sollte es möglich sein, eine Selektion der CI-aktiven MOs vorzunehmen, um so etwa die CI-Rechnung nur im Raum der  $\pi/\pi^*$ -MOs vorzunehmen, was in MNDO97 für die dort implementierten störungstheoretischen Post-SCF-Verfahren schon möglich ist. Die Bereitstellung der Einelektronenintegrale ist dabei trivial, denn bei diesen handelt es sich um die MO-Eigenenergien (siehe Abschnitt 2.3.4).

Bei der Transformation der Zweielektronenmatrix der AO-Basis

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2)\phi_\sigma(\mathbf{r}_2) \quad \mu, \nu, \lambda, \sigma = 1, \dots, K \quad . \quad (4.2)$$

in die MO-Basis (G-Matrix (2.24)) definiert man wegen ihrer Symmetrie

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\lambda\sigma|\mu\nu) = (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\mu\nu|\sigma\lambda) = (\sigma\lambda|\mu\nu) = (\sigma\lambda|\nu\mu) \quad .$$

einen Superindex  $(\mu\nu)$  bzw.  $(\lambda\sigma)$ , der nur die nicht-redundanten Orbitalpaare umfaßt, d. h. man bildet Äquivalenzklassen aus Paaren  $(\mu\nu)$  von Indizes. Diese Überlegungen gelten völlig analog auch für die G-Matrix. Dort bedient man sich eines Superindex  $(ij)$  bzw.  $(kl)$ . Bei der AO  $\rightarrow$  MO-Transformation sind nun zwei Dinge zu beachten: Zum einen gibt es das triviale Nummerierungsproblem zwischen den SCF-MOs und den CI-MOs. Im allgemeinen wird man im SCF-MO-Raum ähnlich wie bei CAS-Verfahren eine Orbitalselektion vornehmen, so daß die Anzahl der CI-MOs  $K_{CI}$  kleiner als  $K$  wird. Somit ist der Wertebereich der CI-MO-Indizes mit dem der SCF-MO-Indizes nicht mehr identisch, was sich auch auf den CI-MO-Superindex überträgt, welchen wir deshalb an dieser Stelle

$(ij)'$  bzw.  $(kl)'$  nennen<sup>3</sup>. Das zweite Problem betrifft die NDDO-Näherung: Während auf der MO-Seite der Superindex einen Wertebereich von 1 bis  $N_{MO} := K_{CI}(K_{CI} + 1)/2$  durchläuft, gilt für den AO-Superindex nicht die Obergrenze  $K(K + 1)/2$ <sup>4</sup>. Es kommen stattdessen nur diejenigen  $\{(\mu\nu)\}$  vor, bei welchen die AOs  $\phi_\nu$  und  $\phi_\mu$  bzw.  $\phi_\sigma$  und  $\phi_\lambda$  am selben Atom zentriert sind; alle anderen Integrale verschwinden. Die Anzahl verschiedener AO-Indizes sei  $N_{AO}$ . Mit diesen Vorbereitungen läßt sich dann die Vierindex-Transformation schreiben als

$$(ij|kl) = \sum_{(\mu\nu)}^{N_{AO}} \sum_{(\lambda\sigma)}^{N_{AO}} W_{(\lambda\sigma)(kl)'}^* (\mu\nu|\lambda\sigma) W_{(ij)'(\mu\nu)} . \quad (4.3)$$

In diesem Ausdruck sind  $\mathbf{W}$  orthogonale Matrizen mit den Elementen  $W_{(\lambda\sigma)(kl)'} = C_{\lambda k'}^\dagger C_{l'\sigma}$  bzw.  $W_{(ij)'(\mu\nu)} = C_{i'\mu}^\dagger C_{\nu j'}$ , welche wiederum aus den angegebenen Elementen der SCF-MO-Eigenvektormatrix  $\mathbf{C}$  gebildet werden.

Die Verifikation der Transformationsroutine, welche von Prof. Thiel zu Verfügung gestellt wurde, erfolgte auf zwei Wegen. Zum einen wurde dazu die Invarianz der Spur ausgenutzt: Transformiert man alle AO-Integrale in die MO-Basis, so gilt<sup>5</sup>

$$\sum_{(ij)}^{N_{MO}} (ij|ij) = \sum_{(\mu\nu)'}^{N_{AO}} (\mu\nu|\mu\nu) . \quad (4.4)$$

Des weiteren wurde im IS/MRCI-Teil ein *minimales CI* (siehe oben) implementiert, welches äquivalent zum bereits vorhandenen ist (siehe Fußnote auf Seite 71). Die Algorithmen zur Integraltransformation und  $H$ -Matrixelementberechnung sind in MNDO und dem IS/MRCI-Verfahren deutlich voneinander verschieden und lassen eine Verifikation von Gleichung (4.4) und der einzelnen Elemente der  $G$  bzw.  $H$ -Matrix in unabhängigen Testrechnungen zu. Bei der ihrer Durchführung ergaben sich keine signifikanten Abweichungen.

An dieser Stelle sei auch noch erwähnt, daß in MNDO/IS/MRCI-Rechnungen die Werte einiger MNDO97- und IS/MRCI-Parameter verschärft wurden. Das betrifft hauptsächlich die SCF-Konvergenzkriterien, da die MO-Eigenvektoren entscheidend in die Transformation der Zweielektronenmatrix eingehen (Gleichung (4.3)). Die betroffenen Parameter sind in Anhang A aufgeführt.

---

<sup>3</sup>Bei den Diskussionen in den vorangegangenen Kapiteln ist die CI-MO-Selektion unerheblich, so daß wir immer davon ausgehen konnten, daß alle SCF-MOs auch als CI-MOs verwendet werden

<sup>4</sup>außer bei atomaren oder ionischen Elektronensystemen.

<sup>5</sup>Zusätzlich ist wegen der NDDO-Näherung die Spur der Zweielektronenmatrix auch von der Molekülgeometrie unabhängig

### 4.2.1 Berechnung und Verwendung von Dichtematrizen

Zur Berechnung von CI-korrigierten Observablen, wie dem (Übergangs-)Dipolmoment oder analytischer Gradienten, benötigt man Dichtematrizen. Deren Bedeutung erschließt sich aus der Darstellung der Matrixelemente von Einteilchenoperatoren  $\hat{o}_1(\mathbf{r})$  und Zweiteilchenoperatoren  $\hat{o}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  zwischen zwei elektronischen Zuständen  $\Phi^m$  und  $\Phi^l$  (für eine Herleitung siehe zum Beispiel Davidson [179]):

$$\langle \Phi^m | \hat{o}_1 | \Phi^l \rangle = Sp \left[ \Gamma^{(1),ml} \mathbf{o}_1 \right] = \sum_{ij}^K \Gamma_{ij}^{(1),ml} \langle i | \hat{o}_1 | j \rangle$$

bzw.

$$\langle \Phi^m | \hat{o}_2 | \Phi^l \rangle = Sp \left[ \Gamma^{(2),ml} \mathbf{o}_2 \right] = \sum_{ijkl}^K \Gamma_{ijkl}^{(2),ml} \langle ij | \hat{o}_2 | kl \rangle .$$

Die dabei auftretenden Integrale können dabei entweder in der MO-Basis oder AO-Basis vorliegen, wenn nur die spinlosen Einteilchen- bzw. Zweiteilchendichtematrizen,  $\Gamma^{(1),ml}$  und  $\Gamma^{(2),ml}$ , entsprechend gewählt werden.

Das IS/MRCI-Verfahren operiert in der MO-Basis. Die Matrixelemente des Hamiltonoperators  $H^{ml}$  der elektronischen Zustände  $m$  und  $l$  lassen sich dann wie folgt schreiben

$$\begin{aligned} H^{ml} &= \sum_{ab}^{n_V} v_{la} v_{mb} H_{ab} \\ &= \sum_{ab}^{n_V} v_{la} v_{mb} \left( \sum_{ij}^K D_{ij}^{ab}(i|j) + \sum_{ijkl}^K D_{ijkl}^{ab}(ij|kl) \right) \\ &= \sum_{ab}^{n_V} \left( \sum_{ij}^K D_{ij}^{ab} v_{la} v_{mb}(i|j) + \sum_{ijkl}^K D_{ijkl}^{ab} v_{la} v_{mb}(ij|kl) \right) \quad (4.5) \\ &= \sum_{ij}^K \Gamma_{ij}^{(1),ml}(i|j) + \sum_{ijkl}^K \Gamma_{ijkl}^{(2),ml}(ij|kl) . \end{aligned}$$

Dabei sind die Skalare  $v_{la}$  die  $a$ -te Komponente des CI-Eigenvektors  $v_l$ . Die dritte Zeile von Gleichung (4.5) deutet an, daß die Berechnung der beiden Dichtematrizen ähnlich wie die der  $H$ -Matrix durchgeführt werden kann, also auch wieder unter Ausnutzung der schwachen Besetzung. Die Kopplungskonstanten sind gegenüber (2.22) noch mit  $v$ -Eigenvektorkomponenten verziert. Zur Berechnung der Einteilchendichtematrix konnte

auf eine bereits existierende Routine im Programm zurückgegriffen werden.

Nach erfolgter CI-Rechnung werden beide Dichtematrizen den Routinen zur Berechnung analytischer Gradienten (von Patchkovskii et al. [180, 165]) übergeben. Diese Routinen verkraften allerdings nur CI-Räume mit einer maximalen Dimension von ca.  $10^4$ .

Die Berechnung des Dipolmoments wird in MNDO97 in der orthonormierten AO-Basis durchgeführt, nach Gleichung (4.5) mit  $\hat{o}_1 = \{\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z\}$ . MNDO97 verwendet dazu die SCF-Einteilchendichtematrix  $\Gamma^{(1),HF}$  in der AO-Basis. Soll nun nach einer CI-Rechnung das (Übergangs-)Dipolmoment ausgerechnet werden, so muß die HF-Dichtematrix durch einen CI-Beitrag  $\Gamma^{(1),CI,ml}$  korrigiert werden

$$\Gamma_{\mu\nu}^{(1),ml} = \Gamma_{\mu\nu}^{(1),HF} + \Gamma_{\mu\nu}^{(1),CI,ml}$$

Das  $\mu\nu$ -te Element von  $\Gamma^{(1),CI,ml}$  ergibt sich durch Transformation aus der MO-Basis in die AO-Basis:

$$\Gamma_{\mu\nu}^{(1),CI,ml} = \sum_{i'j'}^{K_{CI}} C_{\mu i'} C_{j' \nu}^* \Gamma_{i'j'}^{(1),CI,ml} .$$

Mit Hilfe von  $\Gamma_{\mu\nu}^{(1),ml}$  werden auch die NDDO- und Mullikenladungen bestimmt.

## 4.2.2 Potentialkurven aus OM2/IS/MRCI-Rechnungen

Will man die die Energie des  $m$ -ten elektronischen Zustands längs eines Weges im Konfigurationsraums berechnen, soll diese dabei glatt verlaufen. Diese natürliche Forderung tritt bei vielerlei Typen von Rechnungen auf, sei es bei Geometrieoptimierungen, bei der Berechnung molekularer Kraftfelder oder entlang von QM/MM-Trajektorien. Bei der Verwendung von IS/MRCI treten in der Praxis jedoch eine Reihe von Problemen auf, den Energieverlauf unstetig werden lassen.

### Wahl des IS/MRCI-Raums

Das erste Problem ist spezifisch für IS/MRCI. Dabei geht es um die Frage, wie der IS/MRCI-Raum  $\mathcal{V}^{IS}$  während des Durchlaufens eines Weges im Konfigurationsraum zu wählen ist. Man möchte  $\mathcal{V}^{IS}$  für alle durchlaufenen Konfigurationen ausgewogen wählen. Das scheint allerdings im allgemeinen *a priori* nicht möglich: Bildet man zum Beispiel für die Bestimmung des molekularen Kraftfelds den IS/MRCI-Raum in der  $a_g$ -Konfiguration, dann fehlen darin neben den verworfenen SACs von  $a_g$ -Symmetrie auch diejenigen aller anderen irreduziblen Darstellungen. Wird die Hessematrix dann, wie bei OM1 bzw. OM2, durch endliche Differenzen aus Einzelpunktrechnungen gebildet, sind die intermediären Geometrien mit gebrochener  $a_g$ -Symmetrie im MRCI-Raum nicht

durch entsprechende SACs repräsentiert, so daß es zu Unstetigkeiten in der CI-Energie kommt. Diese lassen sich zwar durch kleinere Schrittweiten mildern, zeigen sich dennoch signifikant in der Hesse-Matrix dadurch, daß hier doppelte Energiedifferenzen eingetragen sind. Exemplarisch hat das zur Folge, daß bei der Berechnung des Kraftfelds von Butadien unphysikalischen Normalmoden mit Wellenzahlen im Bereich von  $|\tilde{\nu}| > 5000 \text{ cm}^{-1}$  resultieren.

Eine simple Lösung zu diesem Problem ist es, die IS/MRCI-Basis an jedem Punkt neu zu bestimmen. Das ist allerdings nicht vernünftig, denn allein die in solchen Fällen zu erwartende Dimensionsänderung des IS/MRCI-Raums und damit des Eigenwertproblems widerspricht einer stetigen Abhängigkeit des CI-Energieeigenwerts von Geometrieänderungen<sup>6</sup>.

In der Praxis läßt sich das Problem durch die Bestimmung der IS/MRCI-Basis an jedem durchlaufenen Punkt der Trajektorie und anschließender Vereinigung aller erhaltenen IS/MRCI-Räume lösen. Das wurde zum Beispiel in den QM/MM-Rechnungen an der Schiffbase praktiziert (siehe Kapitel 7.1). Im Fall der Kraftfeldberechnungen mit IS/MRCI hat sich herausgestellt, daß es ausreicht, neben der  $a_g$ -Geometrie eine weitere heranzuziehen, bei der ein zentrales Atom in alle drei Raumrichtungen geringfügig ausgelenkt ist und die Symmetrie bricht. Die Vereinigung beider IS/MRCI-Räume verhindert die erwähnten unphysikalischen Normalmoden.

Individuelle Selektion im MRCI-Raum lohnt sich trotzdem noch: Im Fall einer OM2/IS/MRCI-Kraftfeldrechnung des Grundzustands von Butadien war die Dimension des vereinigten IS/MRCI-Raums 13043 gegenüber einer von 11048 eine IS/MRCI mit SACs ausschließlich von  $a_g$ -Symmetrie bzw. von 52328 des vollen MRCI-Raums. Die Abweichungen der Normalmoden aus der vollen MRCI-Rechnung und einer solchen mit individueller Selektion bleiben hier maximal bei  $3 \text{ cm}^{-1}$ .

### Änderung der SCF-MO-Basis

Das zweite Problem tritt bei allen Post-SCF-Methoden auf, die mit Orbitalen operieren. Es handelt sich dabei um die Änderung der elektronischen Zustandsenergien bei Variation der Molekülgeometrie. Neben CI sind davon auch Multireferenz-Møller-Plesset-Störungstheorieverfahren oder auch die „complete active space“-Varianten wie CASPT2 oder CASSCF davon betroffen.

Im allgemeinen führt eine Geometrieänderung  $g(0) \rightarrow g(1)$  zur Mischung der SCF-MOs untereinander. Verwendet man in der SCF-Rechnung reelle Fockmatrizen, wie das üblicherweise der Fall ist, sind die beiden MO-Eigenvektorbasen  $C^{g(0)}$  bzw.  $C^{g(1)}$  ortho-

<sup>6</sup>Diese Erkenntnis hat sich im Kreise der Wissenschaftler allerdings erst zögerlich durchgesetzt [181]. Bruna und Peyerimhoff [118] bestimmen den IS/MRCI-Raum bei der Berechnung von Potentialkurven an jedem Punkt neu.

gonale  $K \times K$ -Matrizen. Somit geht  $C^{g(1)}$  aus  $C^{g(0)}$  durch eine orthogonale Transformation (Drehung)  $O^\phi$  hervor. Alle beteiligten Matrizen sind Elemente der orthogonalen Gruppe  $O(K)$ :

$$C^{g(1)} = O^\phi \cdot C^{g(0)} \quad C^{g(1)}, C^{g(0)}, O^\phi \in O(K) \quad .$$

Im allgemeinen bewirkt  $O^\phi$  eine Mischung der MOs untereinander (siehe Diskussion weiter unten).

Der Anteil an der Änderung der Zustandsenergie, der aus der Variation der MO-Eigenvektoren herrührt, wird „response“-Anteil genannt. Hierunter fallen auch die Effekte, die durch die unterschiedlichen Metriken  $S^{g(0)}$  bzw.  $S^{g(1)}$  verursacht werden. Der zweite Anteil stammt aus der Variation der AO-Integrale  $\{(\mu|\nu)\}$  bzw.  $\{(\mu\nu|\lambda\sigma)\}$  mit der Geometrie („statischer“ Anteil, siehe etwa [165]).

Ein exemplarisches Korrelations-(Walsh-) Diagramm (Abbildung 4.2) illustriert die verschiedenen Änderungen im SCF-MO-Raum beim Übergang von  $g(0)$  über  $g(1)$  zu  $g(2)$ .

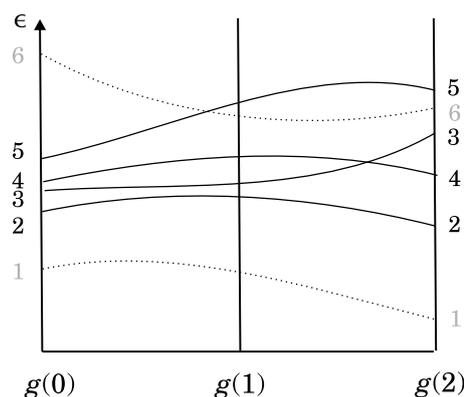


Abbildung 4.2: Walsh-Diagramm für ein System mit 6 SCF-MOs ( $\epsilon$  bezeichnet die Eigenenergien der MOs). Werden bei der Geometrie  $g(0)$  die MOs 2, 3, 4 und 5 als CI-MO-Raum angesetzt, kommt es bei  $g(1)$  durch das MO 6 zum Eindringen eines SCF-MOs, das bei  $g(0)$  nicht zum CI-MO-Raum gehört und bei  $g(2)$  zusätzlich noch zu einer Vertauschung der CI-MOs 3 und 4.

In der Praxis können kleine Änderungen der MOs schon zu großen Problemen bei der Anwendung von Post-SCF-Methoden führen. Das liegt daran, daß die SCF-Rechnung die MOs geordnet nach Eigenenergien bereitstellt. Gerade bei fast entarteten MOs kann es zu Vertauschungen in der Reihenfolge kommen. Hieraus ergeben sich zwei Konsequenzen: Zum einen können in den CI-MO-Raum bei  $g(1)$  andersartige MOs „eindringen“ bzw. herauswandern (wie etwa MO 6 in Abbildung 4.2) . Dieses Problem betrifft alle oben

erwähnten Post-SCF-Verfahren, wenn sie **nicht alle** SCF-MOs verwenden. Gerade bei den CAS-Verfahren ist das oft der Fall, da die Anzahl der CI-MOs von vornherein nur relativ klein gewählt werden kann. Für den Fall, daß etwa anstelle eines  $\pi$ -MOs  $i$  bei  $g(0)$  nun ein  $\sigma$ -MO bei  $g(1)$  tritt, wirkt sich die Änderung von  $C_i^{g(0)}$  nach  $C_i^{g(1)}$  stark in der  $AO \rightarrow MO$  Integraltransformation (4.3) aus und führt allein schon durch die starken Änderungen bei den Zweielektronenintegralen zu Unstetigkeiten in den Zustandsenergien<sup>7</sup>. Außerdem sind diejenigen SACs, welche bei  $g(1)$  unter Beteiligung der falschen MOs gebildet werden, auch als Funktionen  $|\Psi_a\rangle$  nicht mehr glatt. Man spricht vom Auftreten von Satellitenzuständen oder „intruder-states“ beim Übergang von  $g(0)$  nach  $g(1)$ .

Für die CAS-Methoden ist das Problem der Mischung der MO durch eine Vergrößerung des aktiven (CI-MO-) Raums im Prinzip gelöst, auch wenn der Rechenaufwand dadurch oft impraktikabel wird. Das zweite Problems betrifft die Mischung der besetzten bzw. virtuellen CI-MOs untereinander. Dieses Problem tritt nur bei den Multireferenzverfahren auf<sup>8</sup>. Diese Verfahren können nur dann brauchbare Ergebnisse liefern, wenn entweder (i) der CI-Raum so gewählt wird, daß mischende MOs äquivalent in allen SACs vertreten sind, so daß eine Permutation zwischen ihnen den CI-Raum praktisch invariant läßt, oder (ii) wenn die MOs kaum mischen, d.h.  $O^\phi \approx \mathbb{1}$ .

Nachdem die Erfüllung von Forderung (i) den MRCI-Raum im allgemeinen so groß werden läßt, daß die Effizienz des Verfahrens zunichte gemacht wird, sollte (ii) während der Simulationsdauer gewährleistet sein. Die Bedingung  $O^\phi = \mathbb{1}$  setzt allerdings voraus, daß die MOs bei  $g(1)$  aus der SCF-Rechnung in der selben Reihenfolge resultieren wie bei  $g(0)$ . Daher bleibt als Aufgabe, die Permutation  $p \in \mathcal{S}_n$  bzw.  $p' \in \mathcal{S}_{K-n}$  zu bestimmen, welche die MOs getrennt für die besetzten bzw. virtuellen Orbitale aufeinander abbildet und im Fall starker Mischung abbricht, d.h. wenn die Permutationen  $p$  bzw.  $p'$  nicht mehr eindeutig zu ermitteln sind. Zur Lösung dieser Aufgabe beschränken wir uns nun o.B.d.A. auf den Raum der besetzten MOs.

Ein naheliegender Ansatz zur Bestimmung von  $p$  ist es,  $O^\phi$  zu berechnen („ $O^\phi$ -Methode“). Die Einträge in  $O^\phi$  sind die Skalarprodukte („Richtungskosinus“) aus den MOs der alten und neuen Geometrie. Damit ist es naheliegend, anhand der Beträge der Skalarprodukte zu entscheiden, welche MOs ineinander übergehen: Das MO  $i$  bei  $g(0)$  wird auf das MO  $j$  bei  $g(1)$  abgebildet, für das der Ausdruck

$$|\langle \psi_i^{g(0)} | \psi_j^{g(1)} \rangle| = |\langle C_i^{g(0)} | C_j^{g(1)} \rangle| \quad j = 1, \dots, n/2 \quad (4.6)$$

<sup>7</sup>Anhand der expliziten Formel für die  $m$ -te CI-Zustandsenergie (4.5) mit  $E^{mm} = H^{mm}$  sieht man direkt, wie die Zweielektronenintegrale eingehen. Empirisch zeigt sich in IS/MRCI-Rechnungen, daß der Einelektronen-Energiebeitrag zu  $E^{mm}$  von der gleichen Größenordnung ist wie der Zweielektronenbeitrag.

<sup>8</sup>Die CAS-Verfahren mit dem ihnen inhärenten FCI sowie die  $\nu$ -CI-Verfahren sind invariant gegenüber orthogonalen Transformationen der MOs im besetzten bzw. virtuellen MO-Raum.

maximal wird. Eventuelle Einflüsse der Metrik werden in den NDDO-Verfahren dabei vernachlässigt. Diese Art des „MO-Mapping“ wurde zunächst auch im IS/MRCI-Programm realisiert.

Jedoch resultieren hierbei in vielen Fällen falsche Zuordnungen. Um das zu begründen und eine bessere Lösung aufzuzeigen, betrachten wir den Fall von Rotationen des Moleküls im Raum. Hierbei wird jeder Ortsvektor  $\mathbf{r}^0$  im  $g(0)$ -Koordinatensystem durch eine Matrix  $\mathbf{O}^r \in O(3)$  in einen Vektor  $\mathbf{r}^1$  gedreht. Die MOs erfahren durch die geometrische Rotation des Moleküls eine Drehung durch  $\mathbf{O}^\phi \in O(K)$ .

Als Beispiel denke man sich den extremen Fall, daß das Molekül in der  $xy$ -Ebene um  $90^\circ$  rotiert wird. Falls ein MO  $i$  bei  $g(0)$  etwa ein  $p_x$ -AO war, wird es in  $g(1)$  zu einem  $p_y$ -Orbital, so daß das Skalarprodukt (4.6) verschwindet. Bei unreflektierter Anwendung würde in diesem Fall das  $p_x$ -AO wiederum als  $p_x$ -AO abgebildet, was hier falsch ist.

Ein geeignetes Verfahren zum „MO-Mapping“ sollte wenigstens den Fall reiner Molekülrotationen richtig behandeln können. Deshalb bietet es sich an, eine rotationsinvariante Größe heranzuziehen. Als solche wählen wir zunächst die Norm eines beliebigen MOs  $|\psi_i\rangle$ :

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 2 \sum_{\mu\nu} C_{i\mu}^t C_{\nu i} \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \\ &= \sum_{\mu\mu} |C_{i\mu}|^2 = \sum_{\alpha} \sum_{l_\phi} \sum_{m_\phi} |C_{i\alpha, l_\phi, m_\phi}|^2 \end{aligned}$$

In dieser Gleichung ist  $\mathbf{C}^t$  die transponierte Eigenvektormatrix. Das MO  $i$  wurde zunächst in die orthogonalisierte AO-Basis entwickelt und dann  $\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \delta(\mu, \nu)$  verwendet. In der letzten Zeile wurde die Summe über die AOs aufgeteilt in eine über die AOs an den Atomen  $\alpha = 1, \dots, M$ , mit jeweiliger Bahndrehimpuls- und Magnetquantenzahl  $l_\phi$  bzw.  $m_\phi$ <sup>9</sup>.

Eine Rotation des Moleküls muß nun für ein MO  $i$  die „gebrochene Elektronenzahl“  $\varrho_i(A, l_\phi) \in \mathbb{R}$  in jeder Unterschale  $l_\phi$  an jedem Atom  $A$  invariant belassen. Das ist eine Konsequenz des Unsöld Theorems, wonach die Elektronendichte jeder Unterschale eines Atoms rotationsinvariant ist. Somit gilt die Gleichung:

$$\begin{aligned} \varrho_i^{g(0)}(A, l_\phi) &= \sum_{m_\phi} |C_{iA, l_\phi, m_\phi}^{g(0)}|^2 = \\ &= \sum_{m_\phi} |C_{iA, l_\phi, m_\phi}^{g(1)}|^2 = \varrho_j^{g(1)}(A, l_\phi) \end{aligned} \quad (4.7)$$

<sup>9</sup> Da wir effektive Valenzschalenhamiltonoperatoren benutzen, haben alle AOs an einem Atom die gleiche Hauptquantenzahl, so daß wir sie weglassen können.

Nach dieser Formel operiert auch der „ $\varrho$ -Mapping“-Algorithmus: Für beide Geometrien berechnet man sämtliche  $\{\varrho_i(\alpha, l_\phi)\}$ . Das MO  $i$  wird dann auf das MO  $j$  abgebildet, für das

$$R_j = \sum_{\alpha} \sum_{l_\phi} \left| \varrho_i^{g(0)}(\alpha, l_\phi) - \varrho_j^{g(1)}(\alpha, l_\phi) \right|, \quad j = 1, \dots, n/2 .$$

minimal wird<sup>10</sup>.

In den Einzelpunktrechnungen zur Schiffschen Base MBMH<sup>+</sup> entlang einer QM/MM-Trajektorie (Kapitel 7.1) hat sich gezeigt, daß diese Methode weitaus besser abschneidet als die  $O^\phi$ -Methode (siehe die Diskussion dort),

Der neue Algorithmus ist allerdings nicht in der Lage, die Auswirkungen **starker** MO-Mischungen auf die Zustandsenergien zu beseitigen. Solche Fälle manifestieren sich im Auftreten „pathologischer“  $R_j$ -Werte, d.h. wenn diese für alle  $\{j\}$  groß oder von ähnlicher Größe sind. Dann muß die Rechnung abgebrochen werden und es können im gegenwärtigen Stand der Entwicklung von MRCI nur CAS-Methoden Anwendung finden.

<sup>10</sup> Liegt tatsächlich eine reine Molekülrotation vor, so verschwindet (4.7) für ein  $j$ .



# Kapitel 5

## Anwendungen

### 5.1 Hemicyanin-Farbstoff: Annin

Die erste Anwendung des optimierten IS/MRCI-Programms geschieht noch im Rahmen der Pariser-Pople-Parr (PPP)-Methode, welche im alten Programm den SCF-Teil bildet. Dabei geht es um den Hemicyanin-Farbstoff Annin-3. Abbildung 5.1 zeigt die chemische Formel dieses Moleküls.

Die zwitterionischen Annine gehören zur Gruppe der Hemicyanine. Diese werden zur Färbung von Nervenzellen eingesetzt [182]. Sie zeigen ausgeprägte Fluoreszenzänderungen bei Variation der Solvenspolarität [183] (Solvatochromie) und unter Einfluß eines elektrischen Feldes [182] (Elektrochromie). Eine weitergehende Untersuchung dieser Eigenschaften setzt eine Charakterisierung ihrer niedrigsten elektronisch angeregten Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$  voraus. Da es sich hierbei um  $\pi/\pi^*$ -Übergänge handelt, scheint hier die PPP/MRCI-Methode erfolgversprechend.

Am Anfang einer PPP/MRCI-Rechnung steht nach der Wahl einer Modellverbindung, die hier das  $\pi$ -Bindungsgerüst des Farbstoffs umfaßt (Abbildung 5.1 unten), die Bestimmung der Rechenparameter. Die Geometrie wurde einer MNDO-Rechnung an dem in Abbildung von Danneberg entnommen [184] (Abbildung 5.1 Mitte). Bei der Bestimmung der Anzahl von  $\pi$ -Elektronen im System hat man zu berücksichtigen, daß zusätzlich zu den 13 C-Atomen zwei N-Atome am  $\pi$ -System partizipieren. Der anilinische Stickstoff steuert zwei Elektronen zum  $\pi$ -System bei und der im Pyridin-Teilring wie ein Kohlenstoffatom nur eines. Insgesamt hat man damit 16  $\pi$ -Elektronen an den 15 Zentren. Als nächstes müssen noch die  $\sigma$ -core-PPP-Ladungen der C- und N-Atome bestimmt werden. Diese wurden für das N-Atom der Aminogruppe und für alle Kohlenstoffe der Arbeit von Grossjean und Tavan [39] entnommen. Da dort nur Kationen von aliphatischen Schiffbasen mit dem PPP-Modell behandelt werden, mußte die PPP-Ladung des pyridinischen Stickstoffatoms (Atom 12,  $N_{py}$ ) noch bestimmt werden. Dabei soll modellhaft den Ef-

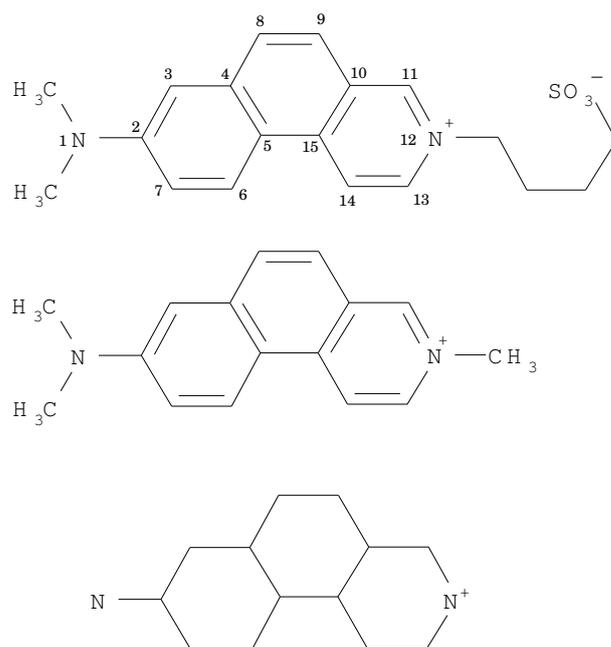


Abbildung 5.1: Oben: Chemische Struktur des Annin-3. Mitte: Modellverbindung für MNDO-Rechnungen. Unten:  $\pi$ -Bindungsgerüst in den PPP-Rechnungen

fechten Rechnung getragen werden, welche im PPP-Modell nicht direkt darstellbar sind. Darunter fallen Abschirmeffekte auf das positivierte pyridinische Stickstoffatom durch die sich permanent in räumlicher Nähe befindliche Sulfonatgruppe und Effekte durch das im Experiment verwendete Solvens Propanol. Während Grossjean und Tavan in ihrer Arbeit die benötigten PPP-Ladungen aus einer Reihe von MNDO-Rechnungen eines Systems aus einem aliphatischen Iminium- und Chloridion ermitteln, soll in dieser Arbeit durch den Vergleich von PPP/MRCI-Anregungsenergien aus Rechnungen mit verschiedenen  $\{\delta(N_{\text{py}})\}$  mit dem experimentellen Absorptionsspektrum die korrekte PPP-Ladung ermittelt werden.

### Beschreibung der Anregungsenergien mittels PPP/MRCI

In den PPP/MRCI-Rechnungen wurden, ausgehend von den Ergebnissen von Grossjean und Tavan, die PPP-Ladungen von  $\delta(N_{\text{py}})$  mit 1.52, 1.62 und 1.72 angesetzt.

Das Kriterium für die Bestimmung der MRCI-Referenzkonfigurationen war in allen Fällen  $\eta_2=90.0\%$  (siehe Kapitel 2.6.1). Damit erhält man für  $\delta(N_{\text{py}})=1.62$  CI-Räume mit Dimensionen von  $2.8 \times 10^4$ ,  $5.3 \times 10^4$ ,  $6.2 \times 10^4$  und  $7.5 \times 10^4$  für die vier energetisch niedrigsten Singulettzustände von Annin-3.

Abbildung 5.2 zeigt die resultierenden vertikalen Anregungsenergien für verschiedene

PPP-Ladungen  $\delta(N_{py})$  mit ihren relativen Intensitäten. Letztere wurden mit Hilfe der Übergangsdipolmomente dargestellt. Ebenso findet sich in der Graphik das Absorptionsspektrum aus der Diplomarbeit von Besel [182]. Man erkennt, daß die mittlere Rechnung mit  $\delta(N_{py})=1.62$  dem Experiment am besten entspricht. Vergleicht man diesen PPP-Ladungswert mit den Rechnungen von Grossjean und Tavan, so entspricht dieser Wert für  $\delta(N_{py})$  einem Abstand zwischen dem Iminium-Stickstoff und dem einer negativen Ladung (Chloridion in [39]) von 2 bis 3 Å. Das kann man als Maß für den mittleren Abstand der Sulfonatgruppe von  $N_{py}$  in unserem Farbstoff nehmen. Im folgenden beziehen wir uns nur noch auf die Ergebnisse mit  $\delta(N_{py})=1.62$  und auf die drei energetisch niedrigsten elektronischen Zustände, da die Anregung zum  $S_4$ -Zustand außerhalb des experimentellen Spektrums liegt.

Bemerkenswert an der Betrachtung des errechneten Spektrums ist, daß unter der breiten Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} \approx 22000 \text{ cm}^{-1}$  sowohl der  $S_0 \rightarrow S_1$ - als auch der  $S_0 \rightarrow S_2$  zu finden sind; letzterer hat aber deutlich geringere Intensität und ist spektroskopisch nur durch die Asymmetrie der Bande zu erahnen.

### Elektronische Zustände von Annin-3

Zur nähereren Charakterisierung der  $\pi$ -Elektronensysteme des Grundzustands und der beiden ersten angeregten Zustände sind die  $\pi$ -Bindungsordnungen (BO) und Dipolmomente in Abbildung 5.3 angegeben. Im PPP-Modell bedeuten BO-Werte kleiner als 0.5 Einfach- und solche im Bereich von 0.5 bis 1 einen hohen Doppelbindungscharakter. Bei Betrachtung der BO-Werte für die ersten drei Zustände fällt auf, daß in den aromatischen Ringen die Doppelbindungen deutlich lokalisiert sind. Sie ändern sich auch nicht wesentlich beim Übergang von einem Zustand in den anderen: So hat der anilinsche Teilring  $p$ -chinoiden Charakter. Den stärksten Doppelbindungscharakter hat die  $C_8 - C_9$ -Bindung, welche von beiden N-Atomen am weitesten entfernt ist. Die  $C_5 - C_{15}$ -Brücke in  $p$ -Stellung zur Ammoniumgruppe stellt sich dagegen im wesentlichen als Einfachbindung dar, was den  $p$ -chinoiden Charakter des anilinschen Rings dämpft. Mit dem Ziel, den Bindungsordnungen durch Lewisstrukturen gerecht zu werden, kann man das Doppelbindungssystem des gesamten Molekülkations im  $S_0$ -Zustand als eine Art Superposition zweier aliphatischer Iminiumsysteeme darstellen, wie in Abbildung 5.4 angedeutet ist. Die IS/MRCI-Wellenfunktion des  $S_1$ -Zustand weist diesen im wesentlichen als  $|HOMO\rangle \rightarrow |LUMO\rangle$ -Anregung aus. Die entsprechende Konfiguration hat hier einen Anteil von 78%. Der  $S_2$ -Zustand hat deutlich multikonfigurationsalen Charakter, mit dem größten Beitrag vom  $|HOMO\rangle \rightarrow |LUMO+2\rangle$ -Übergang und kleiner Beiträge der Konfigurationen  $|HOMO - 1\rangle \rightarrow |LUMO\rangle$  sowie dem  $|HOMO\rangle \rightarrow |LUMO\rangle$ -Übergang.

Deutlichere Diskrepanzen zueinander zeigen die drei elektronischen Zustände bei den  $\pi$ -Partialladungen der Atome. Diese sind in Abbildung 5.5 angegeben. Der Grundzustand

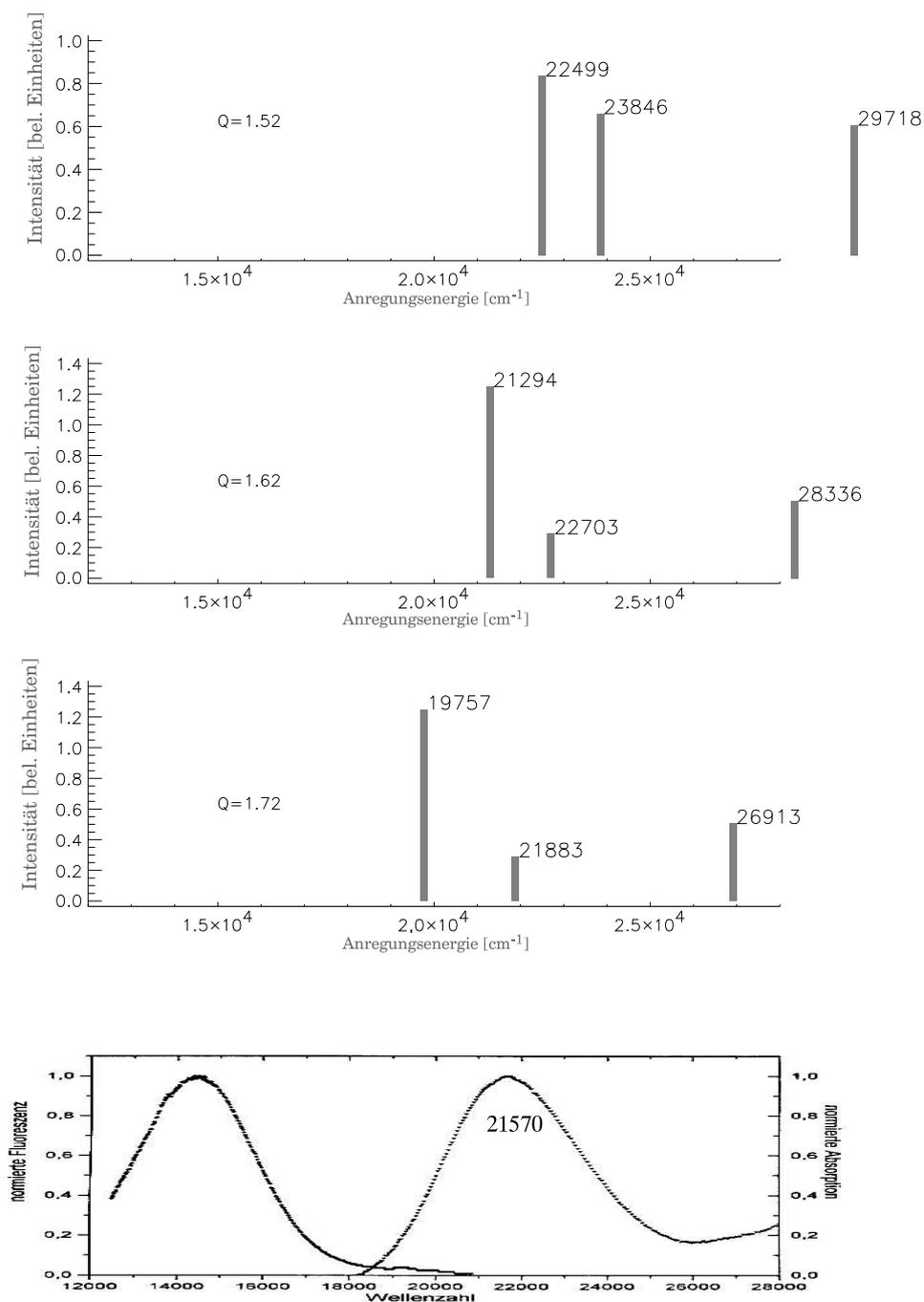


Abbildung 5.2:  $\pi/\pi^*$ -Anregungsenergien aus PPP/MRCI-Rechnungen mit verschiedenen PPP-Ladungen  $\delta(N_{py})$ , hier mit Q bezeichnet am pyridinischen N-Atom. Unten ist das experimentelle Fluoreszenz- (links) und Absorptionsspektrum von Aniline-5, einer Vergleichsverbindung aus [182], angegeben.

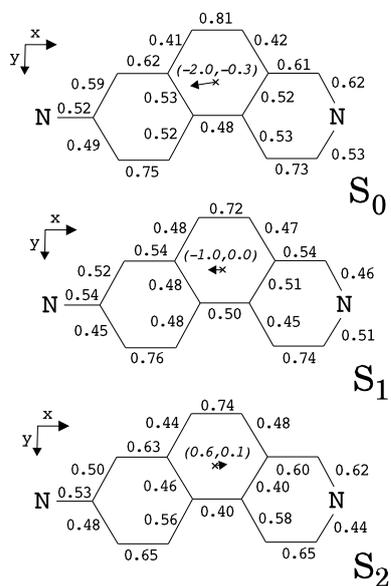


Abbildung 5.3:  $\pi$ -Bindungsordnungen der elektronischen Zustände  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$ . Zusätzlich sind noch die Dipolmomente (kursive Setzung) angegeben und als Vektoren eingezeichnet.

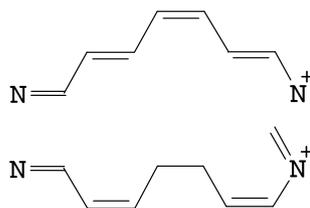


Abbildung 5.4:  $\pi$ -Bindungssystem von Annin-3 als Superposition zweier aliphatischer Schiffbasekationen (nach den Bindungsordnungen aus Abbildung 5.3).

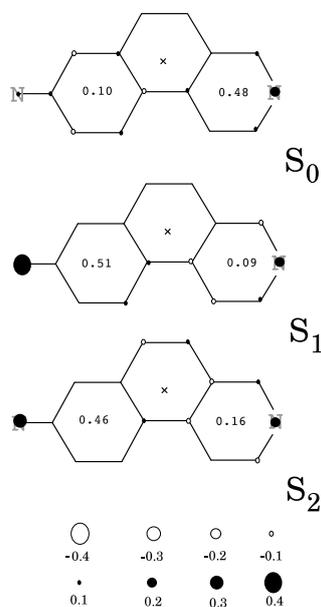


Abbildung 5.5: PPP/MRCI-Partiellladungen in den elektronischen Zustände  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  von Anilin-3. Die Teilringnettoladungen der anilinschen und pyridinischen Einheiten sind auch angegeben.

zeichnet sich durch einen hohen Anteil positiver Nettoladungen an den Atomen im pyridinischen Teilring aus, wobei das  $N_{py}$ -Atom die größte Teilladung ( $+0.23 e$ ) trägt. Gemeinsam mit den negativen Teilladungen im anilinschen Ring kann man dadurch ein starkes Dipolmoment dieses Zustands erklären.

Im  $S_1$ -Zustand kehrt sich diese Situation um: Hier erhalten die Atome im Anilinring starke positive Ladungen, und das anilinsche N-Atom im besonderen. Die  $\pi$ -Elektronenladungen im anilinschen und pyridinischen Rings sind, im Gegensatz zum  $S_0$ -Zustand, einander räumlich näher: mit positiven Teilladungen von etwa  $0.1 e$  an den  $C_5$ - bzw.  $C_6$ -Atomen und negativen (von etwa  $-0.1 e$ ) an den Atomen  $C_{14}$  und  $C_{15}$ . Das erklärt ein kleineres Dipolmoment für den  $S_1$ -Zustand.

In Analogie zu den unterschiedlichen Dipolmomenten beider Zustände fällt auch der elektrochemische Effekt aus: In Grundzustand tragen die Stickstoffatome eine geringere Ladung als im  $S_1$ -Zustand. Bei letzterem erfahren der anilinsche und der pyridinische Teilring als ganze Einheiten durch Anlegen eines Felds in N – N-Richtung entgegengesetzte Polarisation. Das ist im Grundzustand nicht der Fall. Nach diesen Überlegungen wirkt sich ein äußeres elektrisches Feld unterschiedlich polarisierend auf den  $S_0$  und den  $S_1$ -Zustand aus führt somit zur Änderung der Anregungsenergie von  $S_0$  nach  $S_1$ .

Fromherz hat die elektronische Anregung  $S_0 \rightarrow S_1$  in strukturverwandten Hemicyaninen

untersucht [183]. Hinsichtlich der Elektrostatik beschreibt er die  $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregung als eine Monopol-Dipol-Anregung, welche einen Wechsel der Monopolladung von  $N_{12}$  nach  $N_1$  einhergeht, und die von einer Änderung des Dipolmoments begleitet wird. Diese wird wiederum durch eine *Umpolung* an den Atomen  $C_5$  und  $C_{15}$  induziert. Seine Atomladungen stammen aus AM1-Rechnungen und stimmen mit den PPP- $\pi$ -Ladungen in Abbildung 5.5 weitgehend überein.

Im  $S_2$ -Zustand weichen die  $\pi$ -Ladungen im Vergleich zu  $S_0$  oder  $S_1$  in den mittleren anellierten Ring aus und haben dort nur eine geringe Stärke. Die verbleibenden Ladungen an  $N_{1-}$  bzw.  $C_{11}$  sind schwächer als in den anderen Zuständen und führen somit zu einem kleinen Dipolmoment dieses Zustands insgesamt.

Die polarisierende Wirkung eines angelegten  $E$ -Felds sollte deshalb hier keinen großen elektrochromen Effekt bedingen.

Experimentelle Messungen, bei denen der elektrochrome Effekt anhand von Frequenzverschiebungen im Absorptionsspektrum nachvollzogen werden kann, sind noch nicht publiziert. Es liegen lediglich zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren in verschiedenen Medien sowie Lebensdauermessungen des Fluoreszenzsignals verschiedener Annine in äußeren elektrischen Feldern [182]. Die Rechnungen hier haben also prädiktiven Charakter.

Angesichts der Möglichkeiten von MNDO/MRCI oder MNDO/MRCI/EGO ist von theoretischer Seite aus denkbar, mit diesen genaueren Methoden die elektronischen Zustände von Annin noch einmal zu untersuchen. In MNDO97 gibt es zudem einen Modus, konstante externe elektrostatische Felder einzuschalten.

## 5.2 Butadien

*Trans*-Butadien als primäres Anwendungsbeispiel heranzuziehen ist naheliegend: Es ist das Molekül mit dem kleinsten konjugierten Doppelbindungssystem und somit ein Prototyp für die Untersuchung größerer (bio-)organischer Farbstoffe. Wie in den folgenden Abschnitten deutlich wird, ist die Beschreibung der niedrigsten elektronischen Zustände (Grundzustand  $1^1A_g$ , angeregte Zustände  $1^1B_u$  und  $2^1A_g$ ) keine triviale Angelegenheit. Somit ist dieses Untersuchungsobjekt schon eine erste Herausforderung für die Anwendung der MNDO/MRCI-Methode. Wir beschränken uns in dieser Arbeit auf das wichtige *s* – *trans*-Konformer in  $C_{2h}$ -Symmetrie. Der Inhalt der folgenden Kapitel bis zu den Schwingungsspektren ist Inhalt einer Veröffentlichung [185].

### 5.2.1 Experimentelle Erkenntnisse

Gemäß den Auswahlregeln für elektronische Anregungen ist der Übergang vom totalsymmetrischen Grundzustand in den  $1^1B_u$ -Zustand dipolerlaubt und wurde schon früh beob-

achtet [186]. Die breite Absorptionsbande läßt auf Rydberganteile bei der Beschreibung dieses Zustands schließen. Diese werden von McDiarmid auf etwa 20% geschätzt [187]. Aktuelle Messungen von Leopold et al. [188] liefern einen Wert von 5.91 eV für die vertikale (Franck-Condon)-Anregung ( $E_v$ ).

Die Bestimmung des entsprechenden Werts für den „dunklen“  $2^1A_g$ -Zustand ist experimentell schwieriger. Resonanz-Raman-Experimente der Gruppe um Chadwick aus den Jahren 1985 [189] und 1991 [190] ergeben 5.68 eV, und damit liegt der  $2^1A_g$ -Zustand um 0.23 eV **niedriger** als der  $1^1B_u$ -Zustand. Ältere Messungen der Gruppen um Vaida [191] und McDiarmid [192] kommen mittels Multiphotonenionisation und Elektronenverlustspektroskopie auf Werte um 7.4 eV, womit sich die relative energetische Lage der beiden angeregten Zustände umdreht. Einige theoretische Arbeiten berufen sich gelegentlich noch auf letztere Resultate (siehe später).

Was die Anregungsenergien der 0-0-Übergänge ( $E_{00}$ ) betrifft, sind die experimentellen Erkenntnisse unsicherer. Die gerade erwähnte Veröffentlichung von Chadwick et al. [190] enthält einen Wert von 5.73 eV für den Übergang zum  $1^1B_u$ -Zustand. Die Autoren schätzen ferner aus ihren experimentellen Daten einen Wert von  $\approx 5.4$  eV für den Übergang  $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ , unter der Annahme gleicher Linienbreiten für die beiden Übergänge. Somit sind die energetischen Konsequenzen der Geometrie-Relaxation im  $2^1A_g$ - drastischer als im  $1^1B_u$ -Zustand.

In ihrem Übersichtsartikel von 1999 versucht McDiarmid [193] durch Extrapolation aus den Anregungsenergien höherer Homologe und durch Verwendung empirischer Korrekturen auf die Werte von  $E_v(2^1A_g)$  und  $E_{00}(2^1A_g)$  zu kommen (offensichtlich ist sie mit den experimentellen Werten von Chadwick et al. nicht zufrieden). Aus einer Reevaluierung ihrer Rechnungen, die im Anhang C behandelt wird, resultieren allerdings kaum Änderungen der oben zitierten Werte.

Aus dem experimentellen Erkenntnisstand ergibt sich für die Theorie unmittelbar die Aufgabe, die gemessenen Daten zu verifizieren. Im folgenden Abschnitt wird zunächst eine Sichtung des bisherigen Wissensstands vorgenommen und dann unsere Ergebnisse mit den MNDO97/CI-Methoden präsentiert.

## 5.2.2 Semiempirische Rechnungen

Die ersten quantitativen Aussagen über die vertikalen Anregungsenergien wurden im Rahmen der semiempirischen Pariser-Pople-Parr-Theorie [130] gemacht. Zwei wichtige Resultate folgen schon aus den Rechnungen von Schulten und Karplus [194] (1972) auf SDCI Niveau:

- Der  $2^1A_g$ -Zustand hat multikonfiguralen Charakter, d.h. neben der  $|HOMO, HOMO\rangle \rightarrow |LUMO, LUMO\rangle$  Doppeltanregung tragen auch die An-

regungen  $|HOMO - 1\rangle \rightarrow |LUMO\rangle$  und  $|HOMO\rangle \rightarrow |LUMO + 1\rangle$  signifikant bei; deshalb ist für eine Beschreibung nullter Ordnung SDCI-Niveau notwendig.

- Im Gegensatz dazu ist der  $1^1B_u$ -Zustand im wesentlichen die  $|HOMO\rangle \rightarrow |LUMO\rangle$  Anregung, weshalb für die statische Korrelation eine SCI-Beschreibung ausreicht.
- Die vertikale Anregung zum  $2^1A_g$ -Zustand ist in **allen** Polyenen die energetisch niedrigere.

Letzteres konnte für Diphenyl-Ocatetraen auch schon im gleichen Jahr experimentell bestätigt werden [195]. Die Werte weiterer PPP/FCI-Rechnungen von Schulen et al. [196] liegen für Butadien mit 5.81 eV ( $2^1A_g$ ) und 6.01 eV ( $1^1B_u$ ) dicht an den experimentellen. Weitere Ergebnisse korrelierter PPP-Rechnungen [197,198] sind der Abbildung 5.6 zu entnehmen. Die gute Übereinstimmung mit dem Experiment lassen den Schluß zu, daß bei der Wahl vernünftiger PPP-Parameter sehr gute Werte für  $\pi/\pi^*$ -Anregungsenergien zu erzielen sind. Indizien dafür sind ebenso die mit der PPP/IS/MRCI-Methode berechneten Übergangsenergien längerer Polyene, bei denen die Vorhersagen von Tavan und Schulen [134] experimentell bestätigt worden sind [135, 136, 137]. Zu erwähnen sind noch Arbeiten von Dinur et al. [199, 200] sowie von Hosteny et al. [81], in denen die Autoren jeweils Modifikationen an der PPP-Theorie vorgenommen haben. Die resultierenden Anregungsenergien sind allerdings nicht besser als die der bereits abgehandelten PPP/CI-Rechnungen. Das gilt auch für die Anwendung von PPP-Valenzbindungstheorie von Ramasheda und Soos [201] auf dieses Problem.

### 5.2.3 *Ab-initio* und TDDFT-Rechnungen

Die Publikationen der *ab-initio*-Gemeinde über die energetische Lage der elektronischen Zustände des Moleküls sind zahlreich; Abbildung 5.6 zeigt die erhaltenen Anregungsenergien. Hier ist das einzige Paper von Hsu et al. [31] mit zeitabhängige Dichtefunktionalrechnungen, mit einbezogen. Weitere sechs Rechnungen (CIS [31], CASSCF [203, 204], MCSCF [205], MRCI [212] und SOPPA [208]) liegen sogar außerhalb der Grafik. Inzwischen überholte Arbeiten mit sehr kleinen Atombasissätzen und kleinen CI-MO-Räumen [213, 81, 214] sowie Arbeiten, die nur einen der beiden angeregten Zustände behandeln ( $1^1B_u$  [215, 216],  $2^1A_g$  [202]) sind ebenfalls weggelassen.

Man erkennt deutlich, daß die meisten Rechnungen die korrekte Zustandsreihenfolge (d.h.  $E_v(2^1A_g) < E_v(1^1B_u)$ ) verfehlen. Außerdem erzielen sie meistens für **keinen der beiden** Zustände befriedigende, d.h. mit einem Fehler von wenigen kcal/mol ( $\approx 0.1$  eV) behaftete Absolutwerte für die Anregungsenergien:  $E_v(2^1A_g)$  liegt im allgemeinen über 6 eV. Das läßt darauf schließen, daß in diesen Rechnungen Korrelationseffekte des

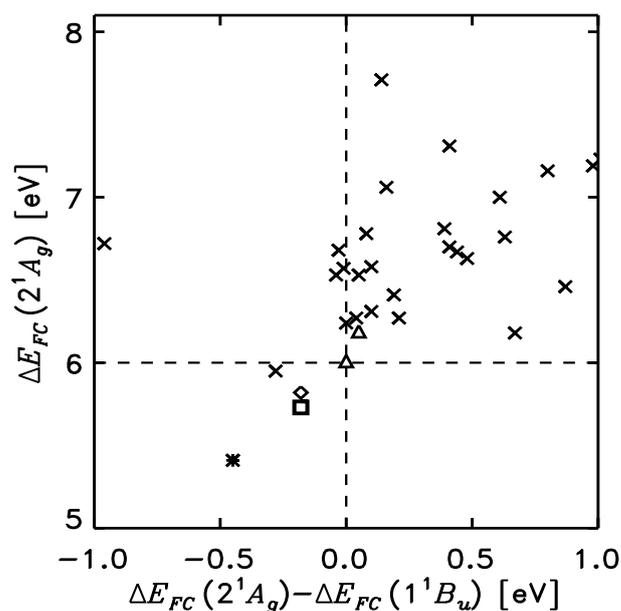


Abbildung 5.6: Vertikale Anregungsenergien  $E_v$  zum  $2^1A_g$ -Zustand (Ordinate, eV) und Energielücke  $E_v(2^1A_g) - E_v(1^1B_u)$  (Abszisse, eV). Quadrat: Experimenteller Wert (siehe Text). Kreuze: *Ab-initio* und TDDFT-Publikationen (Ref. [202, 203, 31, 204, 205, 206, 207, 208, 209] und Verweise in diesen Arbeiten). Dreiecke: Resultate mit der effektiven *ab-initio* „ $H_v$ -Methode“ von Freed et al. [210, 211]. Raute: PPP/volles CI-Resultat [194]. Sterne: weitere semimempirische korrelierte PPP-Rechnung [134]

Grundzustands im Vergleich zum  $2^1A_g$ -Zustands überbetont werden. Gilt das auch für die Beschreibung des  $1^1B_u$ -Zustands relativ zum  $2^1A_g$ , so kann dieser dadurch rechnerisch zum energetisch niedrigeren der beiden werden.

Unangepasste Beschreibungen elektronischer Zustände entstehen erstens in den CASSCF und CASPT2-Methoden, da hier keine CI-Konfigurationen zustandsspezifisch selektiert werden können<sup>1</sup>. Allenfalls lassen sich bei diesen Methoden Selektionen nach den irreduziblen Darstellungen der räumlichen Symmetrie vornehmen. Konkret bedeutet das, daß dieselben CI-Konfigurationen in die Beschreibung **aller**  $A_g$ -Zustände eingehen, was für den Fall des  $2^1A_g$ -Zustands nicht befriedigend ist. Zweitens drückt sich dort, wo MRCI-Methoden verwendet wurden (siehe etwa [217, 212, 205, 218]) die Unausgewogenheit der Beschreibung in der relativen Anzahl der Referenzkonfigurationen aus. Sie sollte für den  $1^1A_g$ - und  $1^1B_u$ -Zustand vergleichbar sein, wohingegen für den  $2^1A_g$ -Zustand deutlich mehr Referenzen verwendet werden müßten. Diese Erwartungen übertragen sich auch

<sup>1</sup>Ein selektives Verfahren, 1998 vom Finley et al. publiziert [43], hat zwar Einzug in das MOLCAS 4 Programm gefunden, aber Publikationen zu Butadien liegen nicht vor.

auf die Größe der jeweiligen variationell behandelten CI-Räume. Tatsächlich findet man aber im allgemeinen in den Rechnungen gerade für  $1^1B_u$  die größten CI-Räume, verglichen mit den CI-Räumen, welche für die beiden anderen Zustände eingesetzt werden. Ein wesentlicher Grund dafür wird erstmals 1988 von Cave und Davidson [219] eingehend erläutert. So ist die massive Berücksichtigung von  $\sigma$ - $\pi$ -Korrelation notwendig, um in den Rechnungen den Rydbergcharakter dieses Zustands aufzuheben und einen Valenzzustand resultieren zu lassen<sup>2</sup>. Ein volles MRCI mit allen Valenz- $\sigma$ -Orbitalen war aber vom Aufwand her nicht möglich, so daß bei der Beschreibung des  $1^1B_u$ -Zustands der volle MRCI-Raum wiederum trunziert werden mußte, in einer Art IS/MRCI (Raum „CI4“ in deren Arbeit). Diese Trunkierungen mußten bei den Rechnungen bezüglich des  $2^1A_g$ -Zustands aus demselben Grund noch viel drastischer ausfallen. Somit sahen sich die Autoren zu einer unausgeglichene MRCI-Behandlung der drei Zustände gezwungen. Man darf annehmen, daß sich das auf die Anregungsenergien auswirkt.

Die sich hieraus ergebende Frage nach dem Einfluß von  $\sigma$ - $\pi$ -Korrelation auf die beiden anderen Zustände soll durch MNDO/MRCI Rechnungen diskutiert werden, da hier die angesprochenen Größenprobleme nicht auftreten (siehe Kapitel 5.2.5).

Auch in den Jahren nach 1987 gibt es kaum Fortschritte bei der Berechnung der Anregungsenergien. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet die CIPSI-2 [127]-Rechnung von Serrano-Andres et al. [205] mit der Koordinate (5.95 eV/-0.28 eV) in Abbildung 5.6 und eine weniger befriedigende CIPSI-3-Rechnung mit (6.22 eV/-0.25 eV, selbe Veröffentlichung). Speziell bei diesen beiden CIPSI-Rechnungen wurden als virtuelle MOs polarisierte Atomorbitale [73] verwendet, welche aus einer Reduktion des virtuellen MO-Raums einer *ab-initio*-SCF-Rechnung auf eine minimale MO-Basis hervorgehen. Diese Vorgehensweise kommt dem Konzept der Minimalbasen semiempirischer Methoden schon sehr nahe. Darüber hinaus beinhalten die CIPSI-Verfahren eine zum IS/MRCI-Verfahren analoge Generierung zustandsspezifischer Referenz- und CI-Räume (siehe Kapitel 2.5.4), so daß hier eine ausgewogene Beschreibung der drei elektronischen Zustände möglich ist. Insgesamt motiviert das die Verwendung von OM2/IS/MRCI für das Butadien-Problem.

Die durch Dreiecke dargestellten *ab-initio*-Resultate sind durch Verwendung des „effektiven Valenzschalen Hamiltonians“  $H^v$  [220] entstanden [210] (vgl. auch die Arbeiten von Lee et al. [221,222]). Ein wichtiges Charakteristikum dieser Methode ist die Verwendung von Störungstheorie 3. Ordnung bei der Berechnung elektronischer Wellenfunktionen unter Verwendung zustandsspezifischer MOs. Letztere stammen aus „normalen“ *ab-initio*-MOs. Durch die Verwendung größerer Basissätze gelang es Chaudhuri et al. [210], daß frühere Ergebnis von Graham et al. [211] noch zu verbessern. Es läßt sich vermuten,

<sup>2</sup>In der Tat war vor 1987 der  $1^1B_u$ -Zustand in *ab-initio*-Rechnungen als Rydberg-artig beschrieben worden.

daß eine Erweiterung des Verfahrens um störungstheoretische Verfahren 4. Ordnung diese Ergebnisse noch näher an die experimentellen führen wird.

Insgesamt macht die Betrachtung der *ab-initio*-Ergebnisse klar, daß das Problem der Beschreibung elektronischer Anregungsenergien des Butadien nach 30 Jahren immer noch nicht befriedigend gelöst ist. Unbeschadet dessen gibt es allerdings schon Arbeiten, die sich mit noch anspruchsvolleren Fragestellungen auseinandersetzen, wie etwa nach einer Erklärung für die fehlende Fluoreszenz nach elektronischer Anregung in den  $1^1B_u$ -Zustand [223]. Zur Klärung dieses Problems und überhaupt nach dem Verlauf der Dynamik in angeregten Zuständen von Butadien und damit auch zur Lokalisierung konischer Durchschneidungen zwischen dem  $1^1B_u$  und  $2^1A_g$ -Zustand braucht man eine gute Potentialflächen der angeregten Zustände. Ob man diese mit der Verwendung von MCSCF [224, 223] oder CASSCF/CASPT2 [225, 226, 207] bereits genügend genau berechnen kann, ist kritisch zu beurteilen. Die in diesen Veröffentlichungen erzielten vertikalen Anregungsenergien sind ebenso in Abbildung 5.6 aufgenommen und kommen den experimentellen Werten auch nicht näher als die anderen *ab-initio*-Resultate.

In Hinblick auf die MNDO/MRCI-Rechnungen erwarten wir folglich: (i) Eine individuelle Auswahl der MRCI-Referenzräume ist unabdingbar. (ii) Die MRCI-Räume für den  $2^1A_g$ -Zustand werden, relativ zu denen der beiden anderen, viel größer ausfallen, und (iii) Effekte der  $\sigma$ - $\sigma$ - und  $\sigma$ - $\pi$ -Korrelation werden sich deutlich auf die Anregungsenergien auswirken.

## 5.2.4 MNDO97/MRCI-Rechnungen

Im MNDO97-Programm von Thiel et al. [57] sind folgende Valenzelektronenhamiltonians implementiert: MNDO [55], AM1 [56], PM3 [158] sowie OM1 [176] und OM2 [159]<sup>3</sup>. Nach den Vorüberlegungen aus Kapitel 4.1 sollten bei der Beschreibung angeregter Zustände die Modelle OM1 und OM2 die besten Ergebnisse liefern. Diese Erwartung soll hier anhand der vertikalen Anregungsenergien zum  $2^1A_g$ - bzw.  $1^1B_u$ -Zustand verifiziert werden. Um ferner den Einfluß des CI-MO-Orbitalraums und damit der  $\sigma$ - $\sigma$ - und  $\sigma$ - $\pi$ -Korrelation auf die Energien der Zustände abzuschätzen, wurden ein großer (11/11) und ein kleiner (2/2) Raum CI-aktiver MOs gewählt. Der (11/11)-Raum enthält alle Valenz-SCF-MOs des Butadiens. Dahingegen ist der (2/2)-Raum beschränkt auf die insgesamt vier  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -MOs, erfaßt somit nur die  $\pi$ - $\pi^*$ -Korrelation. Bei diesen Rechnungen ist zu beachten, daß bei einigen der SCF-Resultate, nämlich bei jenen mit den Hamiltonians vom MNDO-, AM1- und OM2-Typus, in der  $C_{2h}$ -Gleichgewichtsgeometrie energetisch zwischen den beiden  $\pi$ -Orbitalen noch ein delokalisiertes  $\sigma$ -Orbital liegt, daß bei der

<sup>3</sup>neben MNDOC, MNDO/d, MINDO/3 und CNDO/2, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll

Festlegung der CI-MOs „ausgeschaltet“ werden muß.

Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse von FCI-Rechnungen im (2/2)-Orbitalraum. Man

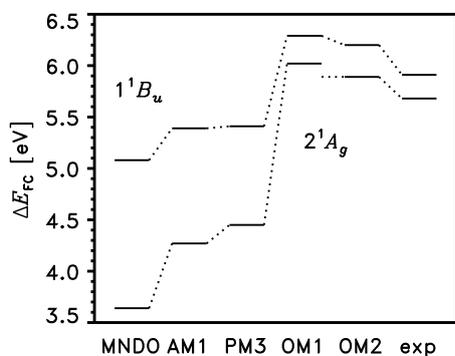


Abbildung 5.7: Vertikale Anregungsenergien  $E_v$  zum  $2^1A_g$ - und  $1^1B_u$ -Zustand. Rechts: experimentelle Ergebnisse. Sonst: FCI-Rechnungen im  $\pi/\pi^*$ -Orbitalraum mit verschiedenen MNDO97 Hamiltonians.

erkennt, daß MNDO, AM1 und PM3 in zweierlei Hinsicht ungeeignet sind: Zum einen liegen alle Anregungsenergien deutlich (0.5 eV bis 2.0 eV) zu niedrig, und zum anderen ist die Energielücke zwischen den angeregten Zuständen von experimentell 0.23 eV drastisch überschätzt. Sie liegt hier mindestens bei 1 eV. OM1 und OM2 sind in jedem Fall dichter an den experimentellen Werten. Die Energielücke zwischen beiden Zuständen liegt bei OM1 bzw. OM2 bei ca. 0.3 eV.

Bei Ausweitung des CI-MO-Raums auf alle Valenzelektronen (11/11) ergibt sich ein qualitativ ähnliches Bild 5.8. MNDO, AM1 und PM3 disqualifizieren sich aus gleichen

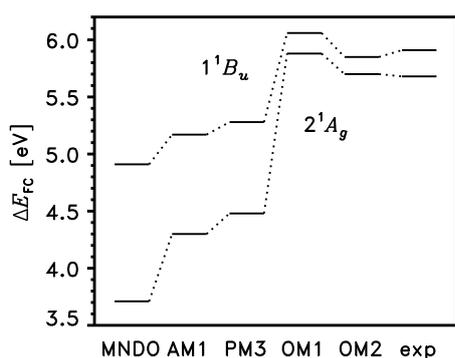


Abbildung 5.8: Vertikale Anregungsenergien  $E_v$  zum  $2^1A_g$ - und  $1^1B_u$ -Zustand. Rechts: experimentelle Ergebnisse. Sonst: MRCI-Rechnungen im (11/11)-CI-MO-Raum mit verschiedenen MNDO97 Hamiltonians.

Gründen wie bei den Rechnungen im (2/2)-CI-MO-Raum. Man erkennt, daß die absoluten Werte im Fall des OM2-Hamiltonians noch etwas besser ausfallen als die bei OM1, was letztlich den Ausschlag für die Verwendung von OM2 in den nachfolgenden Rechnungen gibt. Es ist aber festzuhalten, daß eine Verwendung vom OM1 zur Beschreibung angeregter Zustände auch gerechtfertigt ist und sich ein Vergleich mit OM2-Rechnungen bei kritischen Fällen anbietet.

Weitere Rechenresultate mit den verschiedenen MNDO97-Hamiltonians finden sich bei der Diskussion von Schwingungsspektren (siehe Kapitel 46).

### 5.2.5 Ergebnisse mit OM2

#### Bindungsalternanz im Grundzustand

Eine wichtige Eigenschaft der Geometrien von Polyenen ist die Alternierung der C-C Bindungslängen. Um den Einfluß von Korrelationseffekten hierauf zu ergründen, verwenden wir den Ordnungsparameter  $\Delta l_M$  [134, 39]:

$$\Delta l_M = (-1)^M (l_M - \bar{l}), \quad M = 1, 2, 3. \quad (5.1)$$

Dabei kennzeichnet  $M$  die C-C-Bindung im Molekül, und  $l_M$  die Bindungslänge vom  $M$ -ten zum  $M+1$ -ten C-Atom. Der Parameter  $\bar{l}$  ist die mittlere experimentelle Bindungslänge (1.405 Å in unserem Fall [227], als Mittelwert aus Einfach- und Doppelbindung in Butadien). Starke Bindungsalternanz durch kurze Doppel- und lange Einfachbindung bedeutet einen hohen  $\Delta l_M$ -Wert.

Abbildung 5.9 vergleicht die Resultate von Geometrieoptimierungen auf SCF, (2/2)- und (11/11)-MRCI-Niveau mit den experimentellen Ergebnissen [227]. Der experimentelle Wert stellt sich in dieser Graphik als Konstante dar ( $\Delta l_M = 6.2 \text{ pm}$ ), was dadurch bedingt ist, daß hier beide Doppelbindungen terminal sind. SCF zeigt die Effekte, die durch inhärente *Überbindung*, d.h. Unterschätzung der Bindungslängen, verursacht sind: Bei den Doppelbindungen ist  $\Delta l_M$  groß und bei der Einfachbindung zu klein. Die Berücksichtigung der  $\pi$ -Elektronenkorrelation im kleinen CI-MO-Raum wirkt dem Ergebnis der SCF-Methode entgegen, reduziert aber das Ausmaß der Alternierung gleichzeitig. Am stärksten bewegt die (11/11)-MRCI-Rechnung die Bindungsalternierung in Richtung des experimentellen Ergebnisses. Allerdings ergibt sich die Doppelbindung etwas länger und die Einfachbindung etwas kürzer als im Experiment (oder SCF). Dieser Effekt wurde schon 1990 von Grossjean und Tavan erklärt [228].

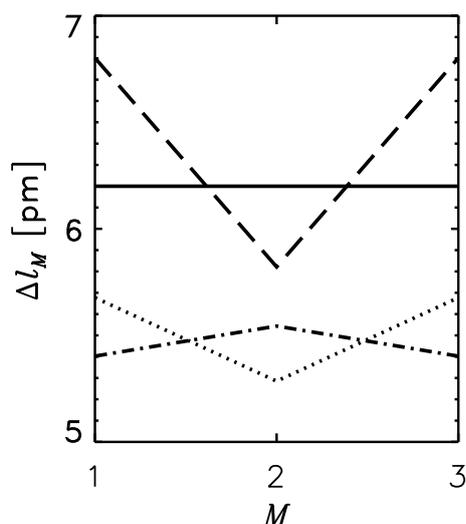


Abbildung 5.9: Bindungsalternierungsparameter  $\Delta l_M$  (zur Definition siehe Gleichung (5.1)) in Abhängigkeit der jeweiligen  $C_M - C_{M+1}$ -Bindung. Durchgezogene Linie: Experiment. Gestrichelt: SCF. Gepunktet: (2/2)-FCI. Gestrichelt-gepunktet: (11/11)-MRCI

### Vertikale Anregungsenergien

In Abbildung 5.10 sind zunächst die spektroskopischen Daten zusammen mit den vertikalen Anregungsenergien  $E_v$  des  $1^1B_u$ - und  $2^1A_g$ -Zustands aus unterschiedlichen OM2/CI-Rechnungen unter Restriktion auf den (2/2)-CI-MO-Raum dargestellt. Wegen der Beschränkung auf die  $\pi$  und  $\pi^*$ -MOs bietet sich hier ein Vergleich mit PPP-CI-Rechnungen [131] an. So ist der Verlauf der Verschiebungen der  $2^1A_g$ - und  $1^1B_u$ -Anregungsenergien in der Sequenz SCI  $\rightarrow$  SDCI  $\rightarrow$  FCI relativ zueinander ähnlich (vgl. Abbildung 2a in [131]), was auf eine entsprechende Natur der Korrelationseffekte zurückzuführen ist. Der  $2^1A_g$ -Zustand wird durch SCI immer unzureichend beschrieben. Was die SDCI-Anregungsenergien anbelangt, so ist bei OM2/SDCI die energetische Reihenfolge beider angeregter Zustände richtig wiedergegeben, aber die absoluten Werte liegen zu hoch. Die PPP/SDCI Ergebnisse von 1979 (mit einer Raute in Abbildung 5.6 symbolisiert) liegen allerdings noch dichter am Experiment. Die OM2/SDCI-Ergebnisse tendieren zur Überschätzung beider Anregungsenergien. Die Wahl von FCI bringt sowohl bei PPP und OM2 kaum eine Veränderung der Ergebnisse mit sich.

Wirft man nun den Blick auf die OM2/CI Ergebnisse im vollen (11/11) CI-MO-Raum (Abbildung 5.11), so erweist sich das MRCI-Resultat klar als das quantitativ beste, mit Werten von 5.70 eV ( $2^1A_g$ ) und 5.85 eV ( $1^1B_u$ ): sowohl die HOMO-LUMO-Energielücke wird mit 0.15 eV sehr gut reproduziert (Experiment: 0.23 eV) als auch

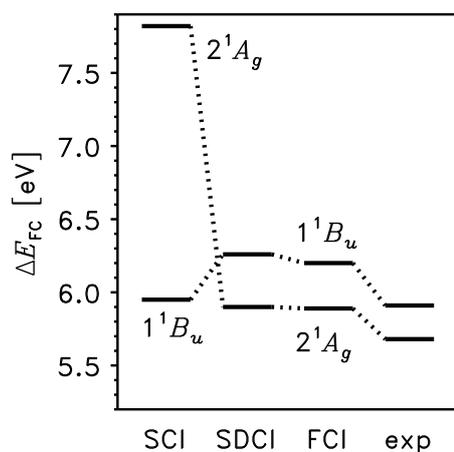


Abbildung 5.10: Vertikale Anregungsenergien aus OM2-Rechnungen im (2/2)-CI-MO-Raum

die absolute Lage der Anregungen. Sie ist nur um ca. 0.05 eV niedriger als das Experiment. Auch in diesen Rechnungen ist das SCI-Niveau untauglich zur Beschreibung des  $2^1A_g$ -Zustandes. SDCI erreicht schon die richtige energetische Reihenfolge beider Zustände. MRCI schließlich ist, im Gegensatz zu den Resultaten im (2/2)-CI-MO-Raum, demgegenüber noch einmal ein Fortschritt. Der relative Verlauf der Anregungsenergien ähnelt den PPP/CI-Ergebnissen höherer Polyene bei Tavan und Schulten (Zum Beispiel *all-trans*-Octatetraen, Abbildung 2d in [131]).

### $\sigma$ - $\sigma$ - und $\sigma$ - $\pi$ -Korrelation und Polarisation

Ein wesentlicher Fortschritt bei der Anwendung semiempirischer Hamiltonians auf Butadien ist die Ergründung des Einflusses von  $\sigma$ - $\sigma$ - und  $\sigma$ - $\pi$ -Korrelation auf die Beschreibung der elektronischen Zustände, was doch wiederholt von Seiten der *ab-initio*-Forscher auf dieses Manko von PPP/CI-Rechnungen besonders in Hinblick auf den  $1^1B_u$ -Zustand hingewiesen worden [229, 230] (siehe auch die Diskussion der *ab-initio*-Rechnungen). Mit der ökonomischen OM2/MRCI-Methode ist es nunmehr möglich, diese Korrelationseffekte für alle drei Zustände ausgewogen zu beschreiben.

Die Resultate der OM2/MRCI-Rechnungen sind in Abbildung 5.12 zu finden, in der die Energieabsenkung jedes Zustands beim Wechsel vom (2/2)- auf den (11/11)-CI-MO-Raum dargestellt ist, unter Anwendung jeweils analoger CI-Verfahren. Aus diesen Resultaten lassen sich vier Schlüsse ziehen:

1. Die  $\sigma$ - $\sigma$ - und  $\sigma$ - $\pi$ -Korrelation des Grundzustands wird durch die doppeltangeregten SACs hinreichend beschrieben. Höhere Anregungen (MRCI) ändern das Ergebnis

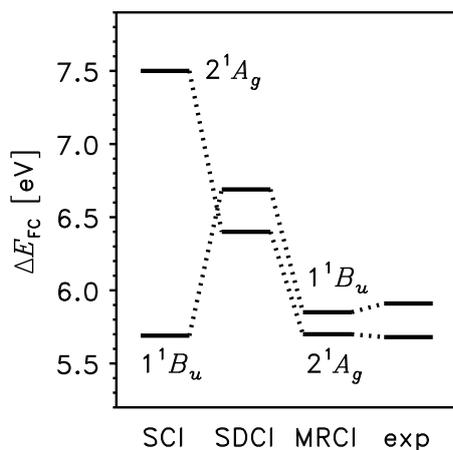


Abbildung 5.11: Vertikale Anregungsenergien aus OM2-Rechnungen im (11/11)-CI-MO-Raum

kaum.

- Die Beschreibungen nullter Ordnung beider angeregter Zustände (SCI für  $1^1B_u$ , SDCI für  $2^1A_g$ ) werden durch Einbeziehung von  $\sigma$ - bzw.  $\sigma^*$ -Orbitalen nur wenig ( $\approx -0.3$  eV) abgeändert.
- Deutliche  $\sigma$ - $\pi$ -Korrelationsenergien von ungefähr -0.9 eV ergeben sich beim Übergang von den Beschreibungen nullter Ordnung zu MRCI. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem von Cave und Davidson [219]. Danach sollte der Effekt für den ionischen  $1^1B_u$  Zustand ausgeprägter sein als für den kovalenten  $2^1A_g$ -Zustand, da im ersteren die  $\sigma$ -Elektronen stärker polarisiert werden. Den rechnerischen Beleg dafür bleiben die Autoren aber schuldig (siehe Kapitel 5.2.3). In den OM2/MRCI-Rechnungen ist der  $1^1B_u$ -Zustand jedenfalls nur geringfügig stärker (um ca. 0.1 eV) von der  $\sigma$ - $\pi$ -Korrelation betroffen.
- Die ähnlichen Stärken von  $\sigma$ - $\pi$ - und  $\sigma$ - $\sigma$ -Korrelation beim Übergang von der jeweiligen Beschreibung nullter Ordnung zu MRCI rechtfertigen im Nachhinein auch die Verwendung von reinen  $\pi$ -Elektronenmodellen: Offensichtlich hebt sich deren Einfluß auf die  $\pi$ -Elektronenübergänge heraus.

### Geometrierelaxation in den angeregten Zuständen

Um die Leistungsfähigkeit der OM2/MRCI-Methode zur Berechnung von Potentialhyperflächen abzuschätzen (vgl. auch Anmerkung zu den *ab-initio*-Arbeiten in Kapitel 5.2.3), wurden für beide angeregte Zustände Geometrieoptimierungen unter Beschränkung auf

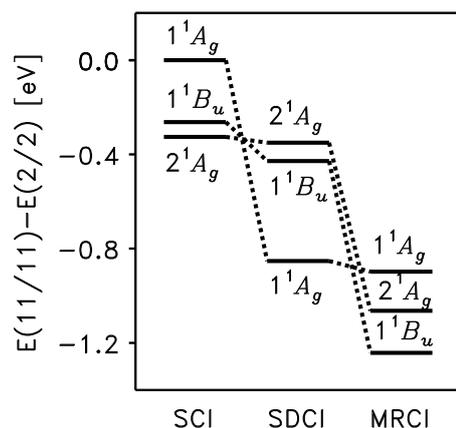


Abbildung 5.12: Energieabsenkung durch Wechsel vom (2/2)- zum (11/11)-CI-Raum bei analogem CI-Niveau. Das (2/2)-FCI (Abbildung 5.10) entspricht in unserem Fall einem (2/2)-MRCI

$C_{2h}$ -Symmetrie auf (11/11)-MRCI-Niveau vorgenommen. Nach den verschiedenen Vorarbeiten auf diesem Gebiet [217, 197, 200, 224, 218, 203, 231, 202] erwartet man die relevantesten Änderungen bei den C-C-Bindungslängen:

- für den  $1^1B_u$ -Zustand: eine Nivellierung aller C-C-Bindungen
- für den  $2^1A_g$ -Zustand: eine Invertierung der Bindungslängen gegenüber dem Grundzustand,

was sich mit dem Ordnungsparameter  $\Delta l_M$  (Gleichung (5.1)) erfassen läßt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Man sieht, daß OM2/MRCI in der Lage ist, die Erwartungen bezüglich  $\Delta l_M$  zu erfüllen: eine fast verschwindende Bindungsalternanz im  $1^1B_u$ -Zustand sowie eine zum Grundzustand umgekehrte für den  $2^1A_g$ -Zustand; hier bedeutet der große negative Wert für  $\Delta l_1$  bzw.  $\Delta l_3$ , daß die Doppelbindungen zu Einfachbindungen geworden sind, unter Stärkung der mittleren C-C-Bindung ( $\Delta l_2$  ist klein und negativ).

Die OM2/MRCI-Methode ist auch in der Lage, gute Potentialhyperflächen zu generieren. Abbildung 5.14 zeigt die drei durch Einzelpunktrechnungen erhaltenen Kurven als Funktion eines Geometrieparameters  $g$ , der unter  $C_{2h}$ -Symmetrie zwischen den Minimumsgeometrien der drei Zustände interpoliert. Letztere Rechnungen erlauben auch die Bestimmung der Franck-Condon-Energien. Der Wert von 0.22 eV für den  $1^1B_u$ -Zustand liegt dicht am Experiment. Was den  $2^1A_g$ -Zustand anbelangt, so ist die Diskrepanz ausgeprägter: Die Rechnung ergibt 0.87 eV, während die Abschätzungen aus dem Experiment

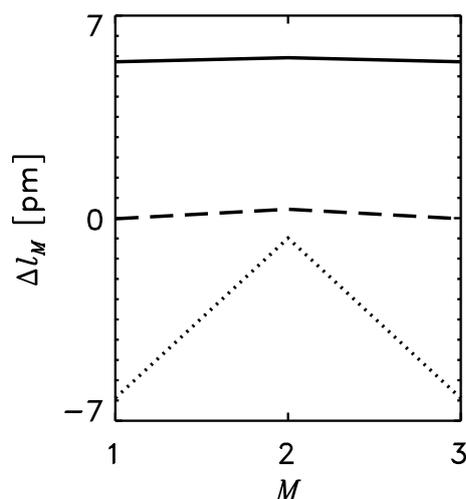


Abbildung 5.13: Bindungsalternierungsparameter  $\Delta l_M$  aus OM2/(11/11)-MRCI-Rechnungen (Definition siehe Gleichung (5.1)) in Abhängigkeit von der jeweiligen  $C_M - C_{M+1}$ -Bindung. Durchgezogene Linie: Grundzustand Gestrichelt:  $1^1B_u$ -Zustand. Gepunktet:  $2^1A_g$ .

für diesen einen Bereich von 0.28–0.61 eV angeben. Neuere *ab-initio*-Ergebnisse [203] sind vergleichbar mit unseren (0.28 eV für  $1^1B_u$  und 0.82 eV für  $2^1A_g$ )<sup>4</sup>.

### Schwingungsspektren

Der Vergleich zwischen berechnetem molekularem Kraftfeld und Schwingungsfrequenzen aus IR-oder Raman-Spektren ist ein wichtiges Kriterium für die Güte der quantenmechanischen Rechenmethode. Diese beruhen im allgemeinen auf der harmonischen Näherung für das Kraftfeld:

$$E(\mathbf{R}) \approx E(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \cdot \mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \quad (5.2)$$

In dieser Gleichung ist  $E$  die Gesamtenergie des elektronischen Systems und  $\mathbf{K}$  die Hessematrix. Sie enthält die zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten  $\{\mathbf{R}_i\}$ . Der theoretische Weg von diesem Ansatz bis hin zur Berechnung von Normalmoden soll hier nicht beschrieben werden, siehe dazu etwa Tavan [232].

Was die semiempirischen MRCI-Rechnungen anbelangt, seien vor der Darstellung der numerischen Ergebnisse noch folgende Bemerkungen angebracht:

<sup>4</sup>In einem aktuellen Paper von Lappe und Cave [202] geben die Autoren allerdings 1.48 eV für den 0-0 Übergang von  $2^1A_g$  nach  $1^1A_g$  an.

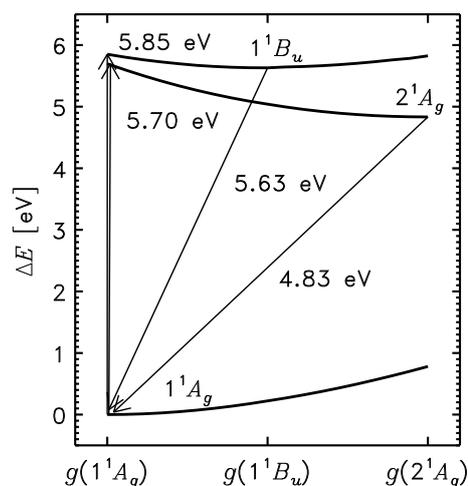


Abbildung 5.14: Potentialkurven für die drei niedrigsten elektronischen Zustände des Butadiens. Dabei wurde zwischen den jeweiligen Minimumsenergien  $g$  interpoliert.

- In Ermangelung analytischer Gradienten für OM2 sind zur Aufstellung der Hesse-Matrix Einzelpunkt-Rechnungen erforderlich. Selbst bei Ausnutzung von räumlicher Symmetrie bedeutet dies einen Rechenaufwand, der quadratisch mit der Zahl der Freiheitsgrade ( $3N$ ) skaliert. Das ist selbst bei Verwendung von moderat großen IS/MRCI-Räumen ein sehr hoher Aufwand, den man allenfalls bei sehr kleinen Systemen wird treiben können.
- Soll IS/MRCI bei der Berechnung des molekularen Kraftfelds verwendet werden, so darf zum einen die Auswahl der IS/MRCI-Basis nicht allein in der  $a_g$ -Minimumsgeometrie vorgenommen werden, da der IS/MRCI-Raum sonst nicht den durchlaufenen Zwischengeometrien angepaßt ist (siehe Kapitel 4.2.2). Ferner darf man nicht zu stark selektieren; empirisch zeigt es sich, daß  $v_\zeta \geq 1.0 \cdot 10^{-5}$  (Seite 37) gewählt werden muß, damit die Energie noch ausreichend genau berechnet werden kann und die Resultate um weniger als  $3 \text{ cm}^{-1}$  vom korrespondierenden vollen MRCI-Ergebnis abweichen.

Insbesondere soll in diesem Kapitel untersucht werden, inwiefern die Kombination aus semiempirischen Methoden und CI das Butadien-Kraftfeld gegenüber entsprechenden SCF-Rechnungen verbessern kann. Wegen fehlender Behandlung der Korrelationseffekte neigen *ab-initio*-SCF-Ergebnisse zu *Überbindung* und damit zur Überschätzung der Kraftkonstanten und -frequenzen. Obwohl semiempirische Methoden durch ihre Parametrisierung Korrelationseffekte schon auf SCF-Niveau berücksichtigen, bedeutet das nicht, daß gute Kraftkonstanten resultieren, denn diese Methoden sind nicht speziell auf Kraft-

feldrechnungen abgestimmt. Außerdem beeinflusst auch die NDDO-Näherung selbst die Ergebnisse. Deshalb kann man von vorneherein für semiempirische Methoden keine Ergebnisse von der Güte stark korrelierter *ab-initio*-Methoden antizipieren.

Zur Beurteilung des errechneten Butadien-Kraftfelds wählen wir von den 24 Normalmoden die fünf wichtigsten aus, d.h. diejenigen unter wesentlicher Beteiligung des Kohlenstoffgerüsts: die symmetrische und antisymmetrische C = C-Streckschwingung, die beiden entsprechenden C–H-*Rocking*-Moden und die C–C-Streckschwingung (siehe Abbildung 5.15). Der relative Anteil an C – C-Streckdeformationsauslenkung in den

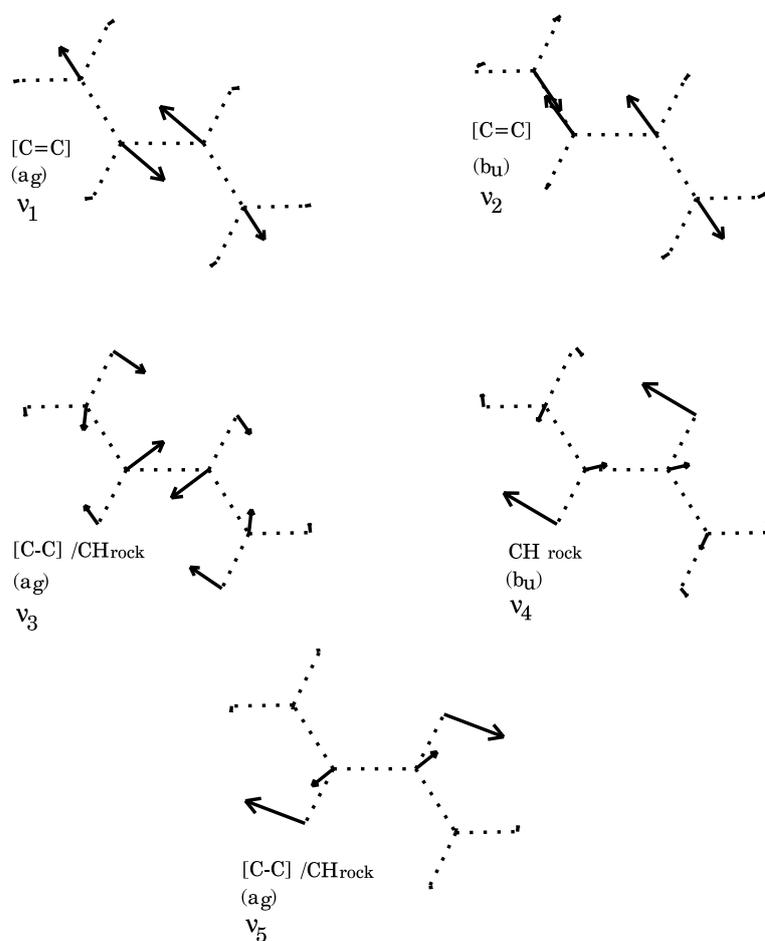


Abbildung 5.15: Wichtige Normalschwingungen des Butadiens unter signifikanter Beteiligung des Kohlenstoffgerüsts

skizzierten Moden ist dabei  $\nu_1 \approx \nu_2 > \nu_3 > \nu_5 > \nu_4$ . Das eröffnet die Möglichkeit, zu beurteilen, ob der Einfluß von CI auf diese Schwingungsanteile signifikant ist.

Eine Übersicht über experimentelle und theoretische Werte des Butadien-Kraftfelds

geben Orlandi et al. [233]. Darin sind allerdings die *ab-initio*-Arbeiten von Aoyagi [224], von Guo und Karplus [234] sowie von Lee et al. [235] nicht enthalten. In gewisser Analogie zu den Verhältnissen bei den Anregungsenergien zeigt sich, daß auch hier eine modifizierte PPP/CI-Methodik (QCFF/PI [236]) unmittelbar gute Ergebnisse liefert, was bei den *ab-initio*-Methoden wegen teilweiser Vernachlässigung der Korrelationseffekte kaum erreicht werden kann.

Die in den MNDO97/MRCI verwendeten Parameter lehnen sich eng an diejenigen aus den vorherigen Kapiteln an (siehe auch Anhang A). Es wurde immer im vollen (11/11)-CI-Orbitalraum gerechnet, und die MRCI-Basis mit der Schwelle  $\eta_2 = 95\%$  selektiert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen und wichtiger *ab-initio* Publikationen sind in Abbildung 5.16 wiedergegeben. An erster Stelle findet sich das Ergebnis einer DFT-Rechnung von Schettino et al. [237] mit dem *B3LYP*-Funktional. DFT-Rechnungen unter Verwendung dieses Funktionals können, wie etwa von Nonella und Tavan [238] für den Fall von p-Benzochinon gezeigt, auch unskaliert gute Schwingungsfrequenzen liefern, und sind somit der Maßstab für die *first-principles*-(d.h. *ab-initio* und TDDFT)-Rechnungen. In der Tat liefert die DFT-Rechnung innerhalb der *ab-initio*-Gruppe auch das beste Ergebnis mit einem mittleren relativen Fehler von 4.0 Prozent. An dieses Ergebnis reicht die wesentlich aufwendigere MP4-Rechnung nicht heran.

In Butadien werden die niedrigeren Frequenzen der C – H-Deformations (*Rocking*)-Moden und die der C – C-Streckschwingung in allen Theorieergebnissen weniger stark überschätzt als die der beiden C = C-Valenzschwingungen. Das liegt daran, daß bei ersteren Schwingungstypen im wesentlichen  $\sigma$ -Bindungen ausgelenkt werden, während bei der Auslenkung der Doppelbindung auch noch die Beschreibung der  $\pi$ -Wechselwirkung eingeht. Wenn beide Bindungsanteile überschätzt werden, resultiert eine entsprechende starke Blauverschiebung. Das relative Ausmaß dieser Verschiebung folgt auch dem jeweiligen C – C-Bindungsanteil in den Schwingungen ( $\nu_1 \approx \nu_2 > \nu_3 > \nu_5 > \nu_4$ ).

Bei Betrachtung der semimempirischen Ergebnisse schneiden die *klassischen* MNDO97-Methoden (MNDO,AM1,PM3) auch schon auf SCF-Niveau besser ab als die neuen Modelle OM1 und OM2. Bei allen Methoden weicht die berechnete  $\nu_4$ -Mode am wenigsten stark vom Experiment ab. Das gilt auch schon auf SCF-Niveau. Da sie diejenige mit geringstem C – C-Anteil ist, liegt es nahe, anzunehmen, daß die Stärke von C – C-Bindungen gegenüber C – H-Bindungen signifikant überschätzt wird.

Die starke Blauverschiebung aller anderen Moden führt bei sämtlichen SCF-Rechnungen bis auf MNDO dazu, daß sich die experimentell kleinere Frequenz der  $\nu_3$ -Mode nun über die von  $\nu_4$  schiebt. Im Falle vom AM1 und PM3 wird die reale Reihenfolge beim Übergang von SDCI zu MRCI wiederhergestellt. Das ist insofern bemerkenswert, als sich diese Methoden von MNDO und voneinander im wesentlichen nur durch eine andere Behandlung der Kern-Kernrepulsion unterscheiden und durch eine jeweils

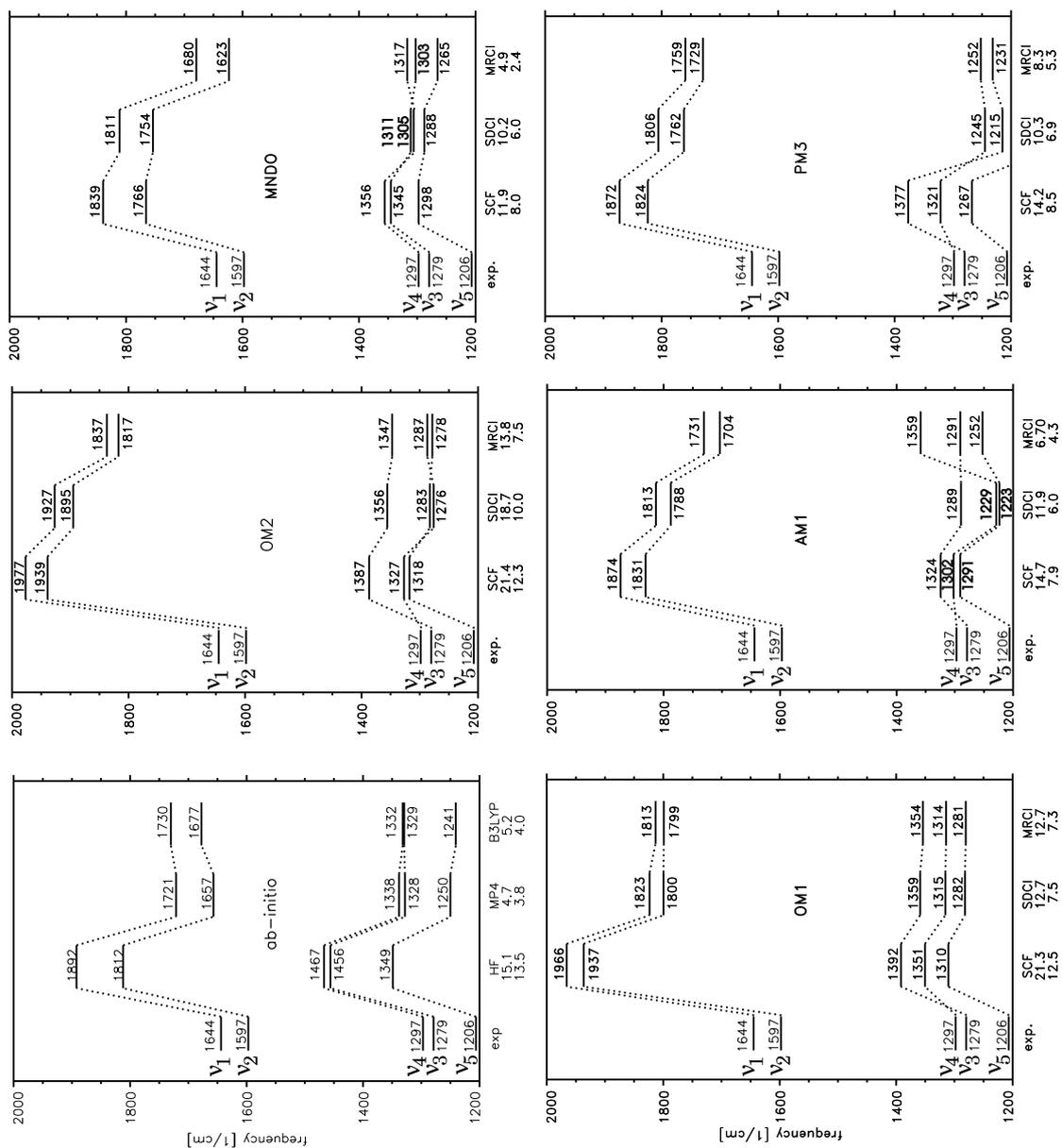


Abbildung 5.16: Experimentelle und *ab-initio*-Schwingungsfrequenzen (unskaliert). Zur Bezeichnung der Schwingungsmoden  $\nu_1$  bis  $\nu_5$  siehe Abbildung 5.15. Zwei Schwingungsmoden liegen außerhalb der Zeichnung: PM3/SDCI/ $\nu_5=1144$  cm<sup>-1</sup> und PM3/SDCI/ $\nu_5=1157$  cm<sup>-1</sup>. Unterhalb der jeweiligen Methode (SCF,SDCI,MRCI) ist der maximale und in der untersten Zeile der mittlere Fehler innerhalb der fünf Frequenzen angegeben. Diese Werte sind in Prozent und relativ zum Experiment.

neue Parametrisierung.

Hinsichtlich der Schwingungsfrequenzen sind die OM-Ergebnisse nicht überzeugend: Die Blauverschiebung der SCF-Resultate relativ zum Experiment ist erheblich, und kann selbst durch MRCI nicht kompensiert werden. Wenigstens verhält sich die CI-Korrektur für jede Mode monoton, falls man vom Übergang OM2/SDCI/ $\nu_{4,5}$  zu OM2/MRCI/ $\nu_{4,5}$  absieht, wo die Moden fast entartet sind, so daß die systematische Anwendung von Frequenzskalierungen, wie sie im *ab-initio*-Sektor üblich ist, denkbar ist.

Die Ursache für die Defizienzen der OM-Modelle in diesem Kontext ist die Parametrisierung beider Methoden, welche nicht auf die Berechnung molekularer Kraftfelder ausgerichtet ist. Die Einführung von Orthogonalisierungskorrekturen im OM/SCF-Formalismus sollte jedenfalls die Beschreibung von chemischen Bindungen verbessern, und damit letztlich die Normalschwingungsmoden. Das gilt noch stärker für OM2 als für OM1, bei dem auch Dreizentrensterme in den Korrekturen enthalten sind. Somit sind weitere Untersuchungen hier in jedem Fall nötig, etwa um zu manifestieren, wie die Schwingungsfrequenzen anderer Molekülklassen in OM-Rechnungen resultieren.

## **Teil III**

# **Chromophor in komplex strukturierter Umgebung: Das QM/MM-Modell**



# Kapitel 6

## Weiterentwicklung des CPMD/EGO QM/MM-Verfahrens

Wie in der Einleitung erwähnt, liegt mit CPMD/EGO bereits ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes QM/MM-Verfahren vor. Es zeichnet sich auf der MD-Seite durch eine effiziente Behandlung der elektrostatischen Wechselwirkung aus, wie im folgenden noch deutlich gemacht wird. Die Behandlung der QM/MM-Wechselwirkungen wurde auf ihre Eignung getestet und das Konzept, unter kleinen Modifikationen, auch schon von anderen Gruppen übernommen [239]. Die Entwicklung eines MNDO/IS/MRCI/EGO-Verfahrens wird sich natürlich so eng wie möglich an diesen Fortschritt anlehnen.

### 6.1 Klassische Molekulardynamik mit EGO

In einer Molekulardynamiksimulation werden die  $M$  Atome (mit jeweiligem Index  $i$ , Ort  $\mathbf{R}_i$  und Punktmassen  $m_i$ ) durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen propagiert

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{R}_i = \mathbf{F}_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = -\nabla_i E_{MM}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad i = 1, \dots, M \quad . \quad (6.1)$$

Üblicherweise wird diese Gleichung durch Zeitdiskretisierung mit Zeitschritten in Größenordnung von Femtosekunden unter Verwendung des Verlet-Algorithmus (siehe zum Beispiel [240]) integriert.

Die konservativen Kräfte  $\{\mathbf{F}_i\}$  werden durch Differentiation der molekülmechanischen Potentialenergiefunktion  $E_{MM}$ , dem *Kraftfeld*, gewonnen. Die detaillierte Aufteilung von  $E_{MM}$  in einzelne Teilbeiträge und deren Darstellung zeichnet eine jeweilige MD-Methode aus.

Dieses zerfällt in zwei grundsätzliche Anteile lokaler ( $E_b$ ) und langreichweiter ( $E_{nb}$ )

Wechselwirkungen:  $E_{MM} = E_b + E_{nb}$  .

Die lokalen Wechselwirkungen sind die bindenden Wechselwirkungen. Zu deren Beschreibung wählt man interne Koordinaten ( $M_d$  Bindungslängen  $d$ ,  $M_\varphi$  Bindungswinkel  $\varphi$  und  $M_\vartheta$  Dihedralwinkel  $\vartheta$  entlang kovalenter Bindungen). Die Gleichung für  $E_b$  lautet in diesen Koordinaten:

$$E_b = \sum_{i=1}^{M_d} \alpha_i (d_i - d_i^0)^2 + \sum_{i=1}^{M_\varphi} \beta_i (\varphi_i - \varphi_i^0)^2 + \sum_{i=1}^{M_\vartheta} E_i^\vartheta(\vartheta_i) .$$

In dieser Gleichung bezeichnen die  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  Kraftkonstanten und  $d_i^0$  bzw.  $\varphi_i^0$  Gleichgewichtsabstände bzw. -winkel. Die analytische Form für die Dihedralpotentiale  $E_i^\vartheta(\theta_i)$  ist etwas komplizierter und soll hier nicht näher diskutiert werden. Wegen der Lokalität dieser Potentiale (in jedem Term sind maximal vier Atome involviert) fällt die Berechnung dieser Wechselwirkungsterme bezüglich der Rechenzeit nicht stark ins Gewicht; sie skaliert linear mit der Anzahl der Atome im System.

Die nicht-bindenden Wechselwirkungen  $E_{nb}$  umfassen die langreichweitigen Wechselwirkungen. Der Vorstellung folgend, daß derartige Wechselwirkungen zwischen chemisch gebundenen Atomen schon in  $E_b$  enthalten sind, werden die  $E_{nb}$ -Beiträge stufenweise durch eine Funktion  $\epsilon(i, j)$  eingeschaltet:

$$\epsilon(i, j) = \begin{cases} 0 & j \text{ ist weniger als 3 Bindungen von } i \text{ entfernt} \\ 0.4 & j \text{ ist 3 Bindungen von } i \text{ entfernt} \\ 1 & j \text{ ist mehr als 3 Bindungen von } i \text{ entfernt} . \end{cases}$$

Eine Sorte von intermolekularer Wechselwirkungen sekundärer Natur ist die vom *van-der-Waals*-Typ,  $E_{vdw}$ . Sie wird durch ein 6-12-Lennard-Jones-Potential beschrieben:

$$E_{vdw} = \sum_{i>j} \epsilon(i, j) \left( \frac{c_{ij}^{(12)}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^{12}} - \frac{c_{ij}^{(6)}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^6} \right) .$$

Der Term, welcher wie  $R^{-12}$  abfällt, modelliert die Pauli-Repulsion zwischen den Elektronenhüllen der Atome  $i$  und  $j$  und der attraktive Teil mit  $o(R^{-6})$  von der Dispersionswechselwirkung her. Wegen des schnellen Abfalls der Potentiale ist es gerechtfertigt,  $E_{vdw}$  nur für Atome zu berücksichtigen, die näher als ein gewisser Abschneideradius  $d_{vdw}^{cut}$  sind. Dieser ist mit 10 bis 15 Å angesetzt. Die EGO-Parameter der bisher erwähnten Wechselwirkungen stammen aus dem CHARMM-Kraftfeld [241].

Unter den nicht-bindenden Wechselwirkungen ist neben  $E_{vdw}$  die Wechselwirkung vom Coulomb-Typ mindestens genauso wichtig.

Aufgrund des langsamen Abfalls ( $\sim d^{-2}(i, j)$ ) der Coulombkraft mit dem Abstand zweier Ladungen  $q_i$  und  $q_j$  müssen in Molekulardynamiksimulationen grundsätzlich alle derartigen Wechselwirkungen zwischen nicht-gebundenen Atomen berücksichtigt werden, auch wenn die auftretenden Ladungen „Nettoladungen“ ganzer Atome oder einzelner Ionen sind

$$E_{cou} = \sum_i^M E_{i,cou} = \sum_i^M \sum_{j<i}^M \epsilon(i, j) \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} . \quad (6.2)$$

Ohne geeignete Näherungsverfahren läßt die Auswertung von Gleichung (6.2) den Rechenaufwand quadratisch mit der Atomanzahl anwachsen und ist somit limitierend für die behandelbaren Systemgrößen. Oder der Rechenaufwand zwingt zum Abschneiden der Coulombwechselwirkung, was allerdings zu Artefakten führen kann [242, 243, 244].

Mit der Entwicklung des „structure adapted multipole method“- (SAMM)-Algorithmus von Niedermeier und Tavan [244, 245] und dessen Weiterentwicklung zum „fast multiple time step“-SAMM (FAMUSAMM) vom M. Eichinger (et al.) [246, 247] wurde zur Lösung des Problems ein Verfahren entwickelt, bei dem die elektrostatische Wechselwirkung für jedes Atom hierarchisch berechnet wird. Die Idee dahinter ist, die Coulombenergie eines Atoms  $i$ ,  $E_{cou}^i$ , als Summe eines Nah- ( $E_{cou}^{c,i}$ ) und Fern- ( $E_{cou}^{f,i}$ )-Anteils zu formulieren. Der Fernanteil wird dabei noch weiter hierarchisch aufgeteilt, was schmetisch in Abbildung 6.1 angegeben ist. Für ein gegebenes Atom  $i$  wird in der

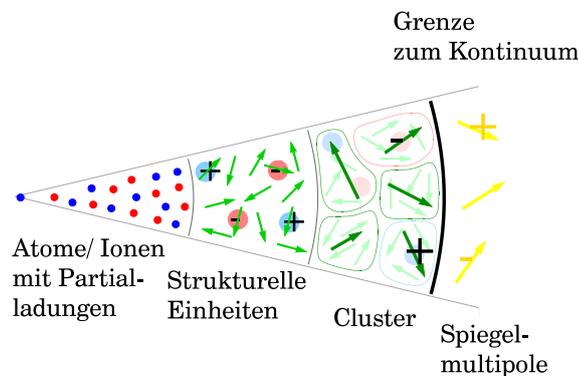


Abbildung 6.1: Hierarchie der elektrostatischen Wechselwirkung (aus [23]): Die Partialladungen wechselwirken mit den Partialladungen der nahen Nachbarn und den Multipolmomenten aller weiter entfernten Objekte. Diese sind Atomgruppen (*Strukturelle Einheiten*) und Cluster aus diesen. Spiegelmultipole treten bei der Einbettung des Simulationssystems in ein dielektrisches Kontinuum auf.

ersten Hierarchieebene nur die elektrostatische Wechselwirkung mit seinen näheren Nachbarn  $\{j | d(i, j) < d_c\}$  als Coulombsumme berechnet. Weiter entfernte Ladungen wirken

näherungsweise an einem Atomort  $\mathbf{R}_i$  nur als Nettopotential  $\Phi^f(\mathbf{R}_i)$ . Dieses wird mittels des SAMM-Verfahrens aus mehreren Beiträgen berechnet. Dazu teilt man das Simulationssystem in der zweiten Hierarchieebene, ausgehend von den Atomen, zunächst in strukturelle Einheiten (SE) ein. Diese umfassen die Atome funktioneller Gruppen (z. B. die Peptidgruppe) oder kleine neutrale Moleküle (z.B. Wasser). Einfache Ionen (z.B. Chlorid) bilden ebenso strukturelle Einheiten. Für jede dieser SE werden die ersten nicht-verschwindenden Multipolmomente, bezogen auf den Ladungsschwerpunkt der SE,  $\mathbf{R}^{SE}$  gebildet. In der nächsten Hierarchieebene werden räumlich benachbarte SE wiederum zu größeren Clustern zusammengefaßt, und die aus den konstitutiven SE resultierenden Multipolmomente berechnet. Diese Repräsentation der Elektrostatik wird in einer Baumstruktur gespeichert, in der die Wurzel das Gesamtsystem und jedes Blatt ein Atom mit der Ladung darstellt.

Im Lauf einer MD-Simulation wird die Clusterbildung und die Berechnung der dazugehörigen Multipolmomente periodisch wiederholt. Mit dieser Methode läßt sich eine lineare Skalierung des Rechenaufwands mit der Systemgröße erreichen.

In jüngerer Zeit wurde eine Kombination dieser Elektrostatikmethode mit periodischen Randbedingungen („periodic boundary conditions“) von G. Mathias [248] entwickelt und implementiert. Dabei befindet sich das Simulationssystem in einem Kubus oder auch Rhombododekaeder, der periodisch in alle drei Raumrichtungen wiederholt wird.

Eine weitere aktuelle Erweiterung von B. Egwolf [249] und G. Mathias ist ein Reaktionsfeldverfahren. Dieses dient zur Beschreibung der Wechselwirkung der Cluster höchster Hierarchiestufe mit einem kontinuierlichen dielektrischen Medium. Durch die Behandlung einer solchen Wechselwirkung vermeidet man Artefakte durch das ansonsten angrenzende Vakuum und kann innerhalb so einer Näherung die Coulombwechselwirkung bis ins Unendliche fortsetzen.

Mit der Bestimmung der verschiedenen Anteile an  $E_{MM}$  und der Kräfte  $\{\nabla_i E_{MM}\}$  ist das Wesentliche für die Propagation der Atome getan. Gegebenenfalls müssen noch weitere Aufgaben bewältigt werden, wie etwa die Aufrechterhaltung der Temperatur- oder Druckkonstanz.

## 6.2 Die Behandlung des QM-Fragments

### 6.2.1 Übersicht

Mit der Präsenz eines QM-Fragments, wie zum Beispiel eines Chromophors, ist eine Aufteilung der  $M$  Atomkoordinaten in  $\{\mathbf{R}^{QM}\}$  und  $\{\mathbf{R}^{MM}\}$  gegeben. Häufig tritt dabei das Problem auf, daß das Chromophor kovalent an eine Proteinumgebung gebunden ist. Die in der Einleitung erwähnten Beispiele BR, GFP und PYP gehören allesamt zu dieser

Kategorie.

Für solche Fälle muß ein Weg gefunden werden, den Übergang vom QM-Fragment zum MM-Fragment mit beiden Verfahren korrekt zu beschreiben. Für das QM/MM-Modell wurde dazu das „scaled position link atom“ (SPLAM)-Verfahren von Eichinger et al. [18, 19] entwickelt. Eine allgemeine Übersicht über derartige Verfahren findet sich in den Arbeiten von Bakowies und Thiel [250, 12].

Im SPLAM-Verfahren wird dasjenige MM-Atom, welches durch eine Einfachbindung an ein QM-Atom gebunden ist, in der QM-Rechnung durch ein Link-Atom, ein Wasserstoffatom ersetzt, wie in Abbildung 6.2 dargestellt ist. Damit behandelt das QM-Programm

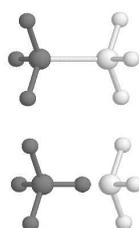


Abbildung 6.2: Illustration der SPLAM-Methode: Für die QM-Rechnung wird die  $C^{QM} - C^{MM}$ -Bindung durch eine  $C^{QM} - H$  Bindung ersetzt. Der Abstand  $d_{C^{QM} - H}$  wird durch das SPLAM-Verfahren festgelegt (aus [19])

ein chemisch abgesättigtes Fragment. Die Platzierung des H-Atoms auf der ursprünglichen Bindungsachse folgt der Forderung, die Artefakte dieser Substitution möglichst gering zu halten. Das beinhaltet vor allem die Kraft, die durch Auslenkung der Bindung zwischen dem QM- und MM-Atom aus der Gleichgewichtslage entsteht. In der Simulation ist aus „Sicht“ der QM-Rechnung das QM-Fragment an das MM-Teilsystem nicht chemisch, d.h. nicht kovalent, gebunden.

Der grundsätzliche Ablauf einer QM/MM-Rechnung ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Wie daraus zu entnehmen ist, übernimmt EGO den wesentlichen Teil der QM/MM-Aufgaben. Die ersten beiden Schritte, das SMM-Clustering des Simulationssystems und die Berechnung der führenden Multipolmomente für alle Cluster in den verschiedenen Clusterebenen, sind schon im vorherigen Abschnitt angesprochen worden. Das folgende, die Behandlung der Elektrostatik im QM-Programm, ist nun der Schritt, wo, ausgehend vom CPMD/EGO-Verfahren, deutliche Modifikationen vorzunehmen sind.

Weitere Rechenschritte wie die Behandlung von Winkel- und Dihedralkräften an der QM-MM-Schnittstelle, Modifikationen bei der Behandlung der Elektrostatik werden genauso wie das Grundkonzept von CPMD/EGO in das MNDO/IS/MRCI/EGO-Verfahren übernommen.

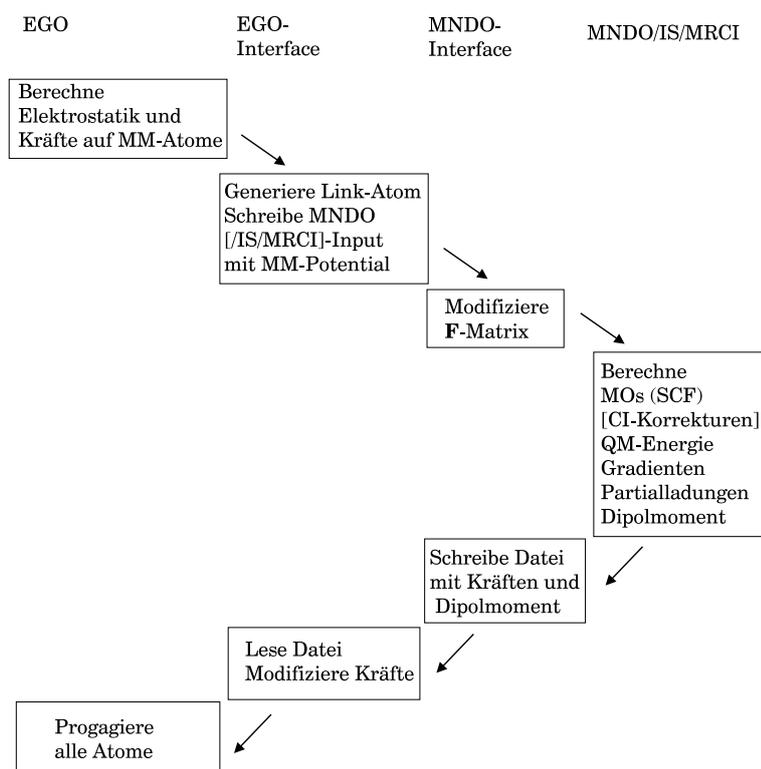


Abbildung 6.3: Schematischer Ablauf einer QM/MM-Simulation.

## 6.2.2 Behandlung der Umgebungselektrostatik in CPMD

In Analogie zur Behandlung der Coulomb-Wechselwirkung eines MM-Atoms mit seiner Umgebung unterteilt man auch hier die Wechselwirkung eines QM-Atoms mit den MM-Atomen in einen Beitrag der nahen MM-Atome, ausgedrückt durch den Operator der potentiellen Energie naher MM-Atome,  $\hat{V}^{MM,c}$ , und in einen der fernen MM-Anteile,  $\hat{V}^{MM,f}$ .

Diese fließen in den Operator des externen Potentials der Elektronen,  $\hat{V}$  aus Gleichung (2.1), mit ein:

$$\hat{V} \longrightarrow \hat{V} + \hat{V}^{MM,c} + \hat{V}^{MM,f} .$$

Der Beitrag  $\hat{V}^{MM,c}$  hat dabei dieselbe Struktur wie die Wechselwirkungsterme der Elektronen mit den QM-Atomen (in atomaren Einheiten):

$$\hat{V}^{MM,c} = \sum_{i=1}^n \Phi^{MM,c}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^n \sum_{\{j|d(i,j)<d_c\}} \frac{q_j^{MM,c}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j^{MM,c}|} .$$

Für die Beiträge  $\hat{V}^{MM,f}$  der weiter entfernten MM-Atome gilt:

$$\begin{aligned} \hat{V}^{MM,f} &= \sum_{i=1}^n \Phi^{MM,f}(\mathbf{r}_i) \\ &= \sum_{i=1}^n \left( \Phi_0^{MM,f}(\mathbf{R}_e) + \mathbf{E}^{MM,f}(\mathbf{R}_e) \cdot \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{T}^{MM,f}(\mathbf{R}_e) \cdot \mathbf{r}_i \right) . \end{aligned} \quad (6.3)$$

Hier ist  $\mathbf{E}$  das elektrische Feld und  $\mathbf{T}$  die Matrix mit den Feldgradienten, die gemeinsam mit den konstanten Potential  $\Phi_0^{MM,f}$  am Entwicklungspunkt  $\mathbf{R}_e$  ausgewertet werden. Für  $\mathbf{R}_e$  kann man zum Beispiel der Ladungsschwerpunkt des QM-Fragments wählen. Der Vektor  $\mathbf{r}_i$  gibt die Position von Elektron  $i$  relativ zu  $\mathbf{R}_e$  an.

Diese Beiträgen müssen nun im DFT-Verfahren ausgewertet werden. Sie gehen in den Kohn-Sham-Operator  $\hat{k}(\mathbf{r}_i)$ , das Pendant zum Fock-Operator  $\hat{f}$  (Gleichung (2.10)) aus der HF-Theorie, ein. Dieser geht in einen entsprechend erweiterten über:

$$\begin{aligned} \hat{k}(\mathbf{r}_i) \longrightarrow & \hat{k}(\mathbf{r}_i) + \sum_{\{j|d(i,j)<d_c\}} \left( \frac{q_j^{MM,c}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j^{MM,c}|} \right) \\ & + \Phi_0^{MM,f}(\mathbf{R}_e) + \mathbf{E}^{MM,f}(\mathbf{R}_e) \cdot \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{T}^{MM,f}(\mathbf{R}_e) \cdot \mathbf{r}_i . \end{aligned} \quad (6.4)$$

Das gilt für den Fock-Operator analog.

Nun ist das CPMD-Programm ein „plane-wave-code“, d.h. es operiert mit einer Entwicklung der Kohn-Sham-Orbitale als Linearkombination ebener Wellen auf einem

Raumgitter („QM-Box“), in dem das QM-Fragment eingebettet ist (siehe [251]). Während einer CPMD-Rechnung wird in jedem SCF-Zyklus das gesamte Potential, welches auf die Elektronen wirkt, an den Stützstellen  $\{\mathbf{R}_s\}$  eines solchen Raumgitters berechnet.

Bei der Auswertung von  $\hat{V}^{MM,c}$  müssen hier zwei Fälle unterschieden werden: Zum einen diejenigen MM-Atome, deren Zentren weit weg von der QM-Box liegen, und zum zweiten diejenigen, die mit der QM-Box überlappen. Während die erste Sorte unproblematisch ist, käme es bei direkter Anwendung von Gleichung (6.4) bei den anderen zu „electron spill-out“-Effekten, das heißt, zu einer Überpolarisierung der Elektronendichte in deren Nähe. Der Effekt rührt daher, daß das Coulomb-Potential an diesen Orten für die Elektronen rein attraktiv ist, und sich die Elektronen besonders in „plane-wave“-Verfahren beliebig stark in solche Senken verlagern können. Im CPMD/EGO-Verfahren wird das Problem durch „Verschmierung“ dieser problematischen MM-Atome unter Verwendung von *Gauß-Ladungsverteilungen* (siehe [18] und [239]) gelöst.

Der  $\hat{V}^{MM,f}$ -Beitrag wird folgendermassen behandelt: Für jede Stützstelle  $\mathbf{R}_s$  des Gitters wird das nächste Zentrum einer strukturellen Einheit  $\mathbf{R}^{SE}$  ermittelt und der Wert des Potentials  $\Phi^{MM,f}(\mathbf{R}_s)$  durch Taylorentwicklung ermittelt

$$\Phi^{MM,f}(\mathbf{R}_s) = \Phi_0^{MM,f}(\mathbf{R}^{SE}) + \mathbf{E}^{MM,f}(\mathbf{R}^{SE}) \cdot (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}^{SE}) + (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}^{SE}) \cdot \mathbf{T}(\mathbf{R}^{SE}) \cdot (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}^{SE}) \quad (6.5)$$

### 6.2.3 Modifikationen für MNDO/IS/MRCI/EGO

Ein völlig analoges Vorgehen für den SCF-Teil des MNDO/IS/MRCI-Programms ist nicht möglich. Das liegt daran, daß MNDO eine LCAO-Methode ist. Die MM-Beiträge wirken hier auf die Elemente der Fock-Matrix  $\mathbf{F}$  (siehe Abschnitt 2.2):

$$F_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad \mu, \nu = 1, \dots, K \quad (6.6)$$

Die Beiträge der kinetischen Energie  $T_{\mu\nu}$  und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $G_{\mu\nu}$  bleiben von der Einwirkung des MM-Fragments unbeeinflusst. Durch die Präsenz der MM-Atome erhalten wir für  $V_{\mu\nu}$ :

$$V_{\mu\nu} \rightarrow V_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{MM,c} + V_{\mu\nu}^{MM,f} \quad .$$

Dabei kann wegen seiner funktionalen Form als Summe von Punktladungsbeiträgen  $V_{\mu\nu}^{MM,c}$  genauso ausgewertet werden wie das Potential der QM-Atomkerne (siehe etwa Szabo und Ostlund [63], Anhang A).

Da bei den MNDO97-Hamiltonoperatormodellen (bis auf MNDO/d) keine diffusen AOs im Basissatz vorhanden sind, in denen sich die Ladungen sehr naher MM-Atomen

befinden könnten, darf man annehmen, daß keine *spill-out*-Effekte zu befürchten sind. Die Wechselwirkung der QM-Atomkerne mit den Elektronen wird in NDDO-Verfahren durch Punktladungswechselwirkungen approximiert [55, 252]. Dazu werden die Elektronendichten, die aus Produkten von Atomorbitalpaaren  $\phi_\mu^*(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$  resultieren, durch Punktmultipolkonfigurationen dargestellt. Damit sind die Repräsentation der Elektronenverteilung gegenüber den in *ab-initio*-Methoden verbreiteten Gaußfunktionen relativ stark um die Atomkerne lokalisiert. Aus diesem Grund liegt es nahe, die Unterscheidung „nahe“ und „ferne“ Umgebungselektrostatik für die NDDO-Methoden fallen zu lassen und **gesamte** elektrostatische Wechselwirkung des QM-Fragments mit den MM-Atomen gemäß der Fernelektrostatik durchzuführen. Folglich notieren wir den MM-Beitrag zur Fockmatrix einfach als  $V_{\mu\nu}^{MM}$  (Eine Aufteilung in  $V_{\mu\nu}^{MM,c}$  und  $V_{\mu\nu}^{MM,f}$  wäre als Erweiterung auch möglich). Alle anderen NDDO-QM/MM-Methoden, wie etwa auch das Verfahren von Bakowies und Thiel [11, 12] oder die AM1/CHARMM-Kopplung von Field et al. [50] sind den anderen Weg gegangen und stellen die Umgebungselektrostatik ausschließlich mit Punktladungen, also mittels der „nahen“ Elektrostatik, dar. Die einzelnen Beiträge  $V_{\mu\nu}^{MM}$  sind:

$$V_{\mu\nu}^{MM} = V_{\mu\nu}^{MM,\Phi 0} + V_{\mu\nu}^{MM,E} + V_{\mu\nu}^{MM,T} . \quad (6.7)$$

Für diese Beiträge des konstanten Potentials, des Felds und der Feldgradienten, welche um die Stelle  $\mathbf{R}_{\mu\nu}$  entwickelt werden, gilt dann

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu}^{MM,\Phi 0} &= \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu^{QM}) \Phi_0^{MM,f}(\mathbf{R}_{\mu\nu}) \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu^{QM}) \\ &=: q_{\mu\nu} \Phi_0^{MM}(\mathbf{R}_{\mu\nu}) \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu}^{MM,E} &= \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu^{QM}) \mathbf{E}^{MM,f}(\mathbf{R}_{\mu\nu}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu^{QM}) \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu^{QM}) \\ &=: \boldsymbol{\mu}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{E}^{MM,f}(\mathbf{R}_{\mu\nu}) \end{aligned} \quad (6.9)$$

sowie

$$\begin{aligned} V_{\mu\nu}^{MM,T} &= \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu^{QM}) (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu^{QM}) \cdot \mathbf{T}^{MM,f}(\mathbf{R}_{\mu\nu}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu^{QM}) \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu^{QM}) \\ &=: Sp [\mathbf{Q}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{T}^{MM,f}(\mathbf{R}_{\mu\nu})] . \end{aligned} \quad (6.10)$$

Dabei haben wir die Ladung  $q_{\mu\nu}$ , das Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}_{\mu\nu}$  und das Quadrupolmoment  $\mathbf{Q}_{\mu\nu}$  für die Elektronendichte  $\phi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu^{QM})\phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu^{QM})$  definiert.

Eine rigorose (d.h. analytische) Behandlung der auftretenden Integrale letzterer Gleichung ist möglich [253, 254, 255]. So ist etwa  $q_{\mu\nu}$  gleich dem Überlappintegral  $S_{\mu\nu}$  zweier

AOs; die Integrale  $\mu_{\mu\nu}$  und  $Q_{\mu\nu}$  treten zum Beispiel bei der Berechnung des Erwartungswerts für das molekulare Dipol- bzw. Quadrupolmoment,  $\langle \mu \rangle$  bzw.  $\langle Q \rangle$ , auf und könnten somit problemlos verwendet werden.

Ein solches Vorgehen wäre allerdings für die semiempirischen SCF-Methoden unangemessen, da diese Modelle bereits bei den „normalen“ Integralen der Fockmatrix Approximationen machen. Das Ziel muß somit sein, für die Integrale der Gleichungen (6.8)-(6.10) konsistente semiempirische Ausdrücke zu finden. Im folgenden wird sich zeigen, daß dabei auf die Entwicklungen von Bakowies [11, 12] und Geleßus [256] zurückgegriffen werden kann.

### 6.2.4 Realisierung externer Elektrostatik in MNDO/IS/MRCI/EGO

Zur Integration der  $\hat{V}^{MM}$ -Anteile benützen wir eine Methode, die von Gelessus [256] in MNDO97 implementiert worden ist. Sie kann als Variante zur vorher zitierten Behandlung von externen Punktladungen in NDDO-Methoden nach Bakowies und Thiel angesehen werden und steht dem klassischen Konzept der Wechselwirkung zweier entfernter Ladungsverteilungen nahe. Als eine dieser beiden wählen wir die an einem QM-Ort  $\mathbf{R}_A^{QM}$  um die AOs  $\mu$  und  $\nu$  zentrierte Elektronendichte  $\phi_\mu^*(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$ . Deren Multipolmomente  $q_{\mu\nu}$ ,  $\mu_{\mu\nu}$  und  $Q_{\mu\nu}$  dortwechselwirken mit dem MM-Potential und dessen Ableitungen,  $\Phi_0^{MM}$ ,  $\mathbf{E}^{MM}$  und  $\mathbf{T}^{MM}$  und führen auf diese Weise genau zu den in den Gleichungen (6.8)-(6.10) angegebenen Fock-Matrixbeiträgen, wobei nun als Entwicklungspunkte  $\{\mathbf{R}_{\mu\nu}\}$  die QM-Orte  $\{\mathbf{R}_A\}$  zu gewählt werden.

Bei Auswertung dieser Wechselwirkung sind entsprechende Routinen bereits in MNDO vorhanden: Zu Beginn einer SCF-Rechnung berechnet das Programm die nichtverschwindenden Multipolmomente aller AO-Paarelektronendichten  $\phi_\mu^*(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$ . Formeln dafür sind in der Dissertation von Geleßus zu finden, der diese Ausdrücke für seine Implementierung des COSMO-Verfahrens zur Behandlung von Lösungsmiteleinflüssen bestimmt hat (zu COSMO siehe [257, 258]). Tatsächlich ist es in MNDO97 möglich, in diesem Modus auch externe Punktladungen zu behandeln. Zu diesem Zweck errechnet MNDO97 das Potential und Potentialableitungen dieser Punktladung an jedem QM-Atomort und läßt diese dann mit den AO-Multipolmomenten wechselwirken.

Angesichts dieser Alternativmethode ist klar, wie die Integrierung des Potentials  $V^{MM}$  zu bewerkstelligen ist: Im EGO-Programm werden wie im CPMD/EGO-Modus die Ableitungen des Potentials  $\Phi^{MM,f}$  der MM-Atome an allen QM-Atomorten  $\{\mathbf{R}^{QM}\}$  berechnet und an MNDO97 übergeben. Mit Hilfe dieser Daten wertet das MNDO-Programm die Gleichungen (6.8), (6.9) und (6.10) für alle an den einzelnen Atomzentren vorkommenden Multipole aus.

Nachdem nun ausgeführt ist, wie dem Einfluß der MM-Atomladungen auf die Elektro-

nenstruktur im QM/MM-Modell Rechnung getragen werden kann, soll nicht unerwähnt bleiben, daß auch die klassische Wechselwirkung von  $\Phi^{MM}$  mit den QM-Atomkernen noch geeignet berücksichtigt werden muß. Das geschieht für einen Atomort  $\mathbf{R}_A^{QM}$  über einen Beitrag der Form  $q_A \Phi_0^{MM}(\mathbf{R}_A^{QM})$ <sup>1</sup>.

### 6.2.5 Technische Anmerkungen

**Implementierung** Technisch gesehen ist bei der Implementierung des EGO- $V^{MM,f}$ -Potentials eine Überarbeitung der MNDO97-Routinen erforderlich, da die Berechnung der Multipolmomente der AOs und des Potentials der externen Punktladung sowie dessen Ableitungen nicht getrennt waren. Ferner muß für den Fall, daß in der QM-Rechnung Gradienten zu bestimmen sind (und das ist der Regelfall in der QM/MM-Methode, siehe Kapitel 6.3) und diese durch finite Differenzen gebildet werden, vorgesorgt werden, daß beim Aufstellen der Fockmatrix in der Schleife über alle  $\{\mu\nu\}$  genau das AO-Paar  $\mu\nu$ , für das gerade  $V_{\mu\nu}^{MM,f}$  berechnet wird, an jenem Atom  $A$  zentriert ist, welches ausgelenkt ist. Dann stimmt nämlich der ursprüngliche Aufpunkt  $\mathbf{R}_A$  nicht mehr mit der aktuellen Kernposition  $\mathbf{R}_A + \delta\mathbf{R}$  überein. Obwohl der Wert von  $\delta\mathbf{R}$  üblicherweise klein ist ( $5 \cdot 10^{-2}$  Å), führt das zu deutlichen Fehlern im Gradienten (von etwa 10-30 %). Zur Lösung dieses Problems wird eine Taylorentwicklung des Potentials von  $\mathbf{R}_A$  nach  $\mathbf{R}_A + \delta\mathbf{R}$  durchgeführt.

**Analytische Gradienten** Die in MNDO97 für manche semiempirischen Methoden enthaltenen analytischen Gradienten berücksichtigen externe Potentiale nicht. Daher müssen in solchen Fällen Finite-Differenzen-Gradienten eingeschaltet werden.

**Verifikation** Die Verifikation der Implementierung erfolgte mit Hilfe von Rechnungen, die jeweils aus dem Kation der Schiffschen Base MBMH<sup>+</sup> (siehe Einleitung) zusammen mit einem distanten Chloridion als externer Punktladung bestehen. Das Chloridion wurde dabei immer nach der fernen MM-Elektrostatik behandelt. Eine OM2/SCF-Rechnung, bei dem MNDO97 das Chlorid-Ion als externe Punktladung berücksichtigt liefert dabei im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit die gleichen Werte für die Gradienten an den QM-Atomen wie eine QM/MM-Rechnung mit Behandlung des Chlorid-Ions im EGO-Modus. Die Abweichung beider SCF-Energien liegt bei den Rechnungen unter  $10^{-6}$  eV. Was die Gradienten anbelangt, hat man einen durchschnittlichen Fehler von 0.1 eV/Å mit einem Maximalwert von 1.1 eV/Å am positivierten Stickstoffatom. Diese Disprepanzen lassen sich durch die Verarbeitung der Chlorid-Ladung durch EGO erklären, wel-

<sup>1</sup>Hätte man auch Nahbeiträge vom  $\Phi^{MM,c}$ -Typ, so sind in semiempirischen Verfahren Modifikationen gegenüber dieser Darstellung als reine Coulombrepulsion vorzunehmen. Sie dazu Bakowies [11]

ches die Ableitungen des Potentials an den QM-Orten durch Taylorentwicklung am molekularen Schwerpunkt der Partiaalladungen erhält, während MNDO diese Näherung nicht durchführt.

### 6.3 Verarbeitung der QM-Ergebnisse in der MD-Rechnung

Nachdem nun die Behandlung der MM-Umgebungselektrostatik in MNDO/IS/MRCI beschrieben ist, können wir zum Ablauf des Gesamtprogramms (Abbildung 6.3) zurückkehren. Im CPMD/EGO-Verfahren werden nach Ablauf der QM-Rechnung folgende Daten an EGO zurückgegeben:

- Die Gesamtenergie des QM-Fragments (elektronische plus elektrostatische Kern-Kern-Repulsion).
- die Kräfte  $\{F_i^{QM}\}$  an den QM-Atomen als Gradienten der QM-Gesamtenergie.
- die Partiaalladungen an den QM-Atomen. CPMD bietet hierfür „electrostatic potential“ (ESP)-Ladungen [259] an.
- das elektrische Feld im Ladungsschwerpunkt des QM-Fragments.

Die Kräfte  $\{F_i^{QM}\}$  werden von EGO noch um die bislang nicht berücksichtigten *van-der-Waals*-Wechselwirkungen des QM-Fragments mit den MM-Atomen ergänzt und die von den QM-Partiaalladungen induzierten Kräfte auf die MM-Atome ausgerechnet.

Bei der Verwendung von MNDO/IS/MRCI anstelle vom CPMD werden im wesentlichen die selben Informationen übergeben. Dabei bleibt noch folgendes anzumerken:

- Bei den Partiaalladungen muß man auf die Berechnung der MNDO-Partiaalladungen zurückgreifen. Diese beinhalten aber die NDDO-Näherung und sind deshalb ungenau. Durch Erweiterung des Programms sind nun alternativ zu diesen auch Mullikenladungen verfügbar.
- Das elektrische Feld im Molekül kann in MNDO97 nicht ohne weiteren Aufwand berechnet werden. Dazu wäre es erforderlich, den Gradienten des Erwartungswerts des elektrischen Potentials im Ladungsschwerpunkt zu implementieren [12], wovon allerdings Abstand genommen wurde. Die bereits vorhandene Funktionalität erlaubt nur die Berechnung des elektrischen Felds für Orte außerhalb des Molekül. Da diese Größe von EGO nicht weiter Verwendung findet, wird in der momentanen Implementierung des QM/MM-Interfaces  $E \equiv 0$  an EGO übergeben.

# Kapitel 7

## Anwendung: Die Schiffsche Base

### MBMH<sup>+</sup> in Wasser

#### 7.1 Vorarbeiten

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, kann das N – (1 – (3 – Methyl) – 2 – butenyl) – N – methyl – iminium-Kation (MBMH<sup>+</sup>, Abbildung 7.1) als eines der kleinsten Mo-

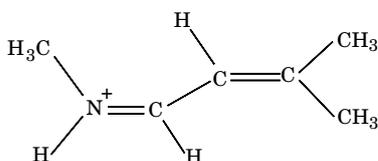


Abbildung 7.1: Chemische Formel für das MBMH<sup>+</sup>-Kation

dellensysteme für Retinal angesehen werden: Das protonierte Stickstoffatom mit seinem Methylsubstituenten stellt die Schiffsche Base des Lysin-216-Rests dar, der an das Protein gebunden ist. Die terminale aliphatische Doppelbindung von MBMH<sup>+</sup> entspricht derjenigen des Kations der Schiffschen Base in Bakteriorhodopsin, bei der die lichtinduzierte Photoreaktion stattfindet, von 13-*trans* nach 13-*cis*. Das macht MBMH<sup>+</sup> zu einem interessanten Forschungsobjekt.

Bisherige theoretische Arbeiten an diesem System und seinem deprotonierten Analogon, der Schiffschen Base MBM, drehen sich weitestgehend um die Schwingungsspektren dieser Moleküle. Eichinger untersuchte in seiner Dissertation [18] zunächst anhand von Vakuumsrechnungen die relative Lage der C = N - und C = C-Banden der protonierten und deprotonierten Form. Als erste Modellierung einer komplexen Lösungsumgebung wurde von ihm ein Chloridion in einem Abstand von 3 Å zu MBMH<sup>+</sup> positioniert

und wiederum die Frequenzen der gerade erwähnten Schwingungsmoden bestimmt. Der experimentelle Frequenzabstand der beiden Moden wird dadurch hervorragend wiedergegeben.

Im Rahmen seiner Arbeit führte Eichinger auch MD-Rechnungen mit MBMH<sup>+</sup> und einer MM-Umgebung aus 931 Wassermolekülen, zwei Natrium- und drei Chloridionen durch. Aus einer Trajektorie der Dauer von 210 ps zog er 13 Konfigurationen mit einem ungefähren Zeitabstand von 10 ps, ließ diese jeweils über 200 fs schnell abkühlen und berechnete bei festgehaltener MM-Umgebung wiederum die Normalmoden des MBMH<sup>+</sup>-Moleküls. Eichinger generierte aus diesen Einzelspektren durch Überlagerung ein ensembledemitteltes Schwingungsspektrum, welches wiederum die experimentellen Bandenlagen noch besser beschreibt als die Ergebnisse der einfacheren Modellrechnungen mit Gegenion.

Mathias gelang es in seiner Diplomarbeit unter anderem, durch erneute Auswertung der Einzelspektren entlang der von Eichinger berechneten MD-Trajektorie aufzuzeigen, daß das Ensemblespektrum von MBMH<sup>+</sup> im wesentlichen aus der Überlagerung zweier deutlich unterscheidbarer Spektren stammt. Das eine resultiert aus MBMH<sup>+</sup>, bei welchem eine Salzbrücke zwischen der NH<sup>+</sup>-Einheit und einem nahen Chlorid-Ion kurzzeitig gebildet wird. Das zweite IR-Spektrum ist dasjenige des freien MBMH<sup>+</sup>. Zeitlich aufeinanderfolgende Schwingungsspektren sind deshalb nicht mehr unkorreliert, da die Salzbrücke über mehrere aufeinanderfolgende Spektren hinweg besteht. Der Vergleich aller überlagerten Intensitäten mit experimentellen Daten einer Vergleichsverbindung bestätigt die Rechnungen von Mathias.

Ziel dieser Arbeit ist jedoch nicht eine weitere Analyse von Grundzustandseigenschaften. Vielmehr sollen anhand von QM/MM-Rechnungen Aussagen zu den optischen Anregungsenergien des Systems in die ersten beiden angeregten Zustände ( $S_1$  und  $S_2$ ) gemacht werden. Dazu gibt es nur wenige Vorarbeiten anderer Autoren. Sheves et al. [260] geben das experimentelle Absorptionsmaximum  $\lambda_{max}$  einer strukturähnlichen Verbindung von MBMH<sup>+</sup>, dem N – butenyl – pyrrolidinium-Kation (NBuP<sup>+</sup>), mit 276 nm (das entspricht einer Photonenenergie von 4.63 eV) an. Ein vollständiges experimentelles Spektrum ist jedoch nicht verfügbar. Du et al. [261] erhalten aus *ab-initio* IS/MRCI-Rechnungen mit einem älteren DZP-Basissatz [262] eine Anregungsenergie von 5.67 eV für die Anregung zum ersten angeregten Zustand. Garavelli et al. finden hier in neueren CASSCF-Untersuchungen einen Wert von 5.11 eV [263]. Die Theorie hat hier wie bei Butadien wieder signifikante Probleme, die Anregungen korrekt zu behandeln (siehe Kapitel 5.2).

## 7.2 Elektronische Zustände von MBMH<sup>+</sup> und Butadien

MBMH<sup>+</sup> besitzt wie Butadien ein konjugiertes Doppelbindungssystem mit vier  $\pi$ -Elektronen. Daher bietet es sich zunächst an, einen Vergleich der drei niedrigsten elektronischen Zustände von Butadien und MBMH<sup>+</sup> vorzunehmen, auch im Hinblick auf die Frage, ob in den N-substituierten Verbindungen die  $1^1B_u$ - oder  $2^1A_g$ -artigen Zustände energetisch niedriger liegen.

Dazu betrachten wir propädeutisch zunächst die energetische Lage der MOs in der HOMO-LUMO-Region (Abbildung 7.2). Der Übergang von Butadien zu MBMH<sup>+</sup> in einer Wasserumgebung über die Schritte des N – butenyl – iminium-Kations (NBu<sup>+</sup>) und des isolierten MBMH<sup>+</sup> ist dort wiedergegeben. Im Raum der besetzten Orbitale bewirkt

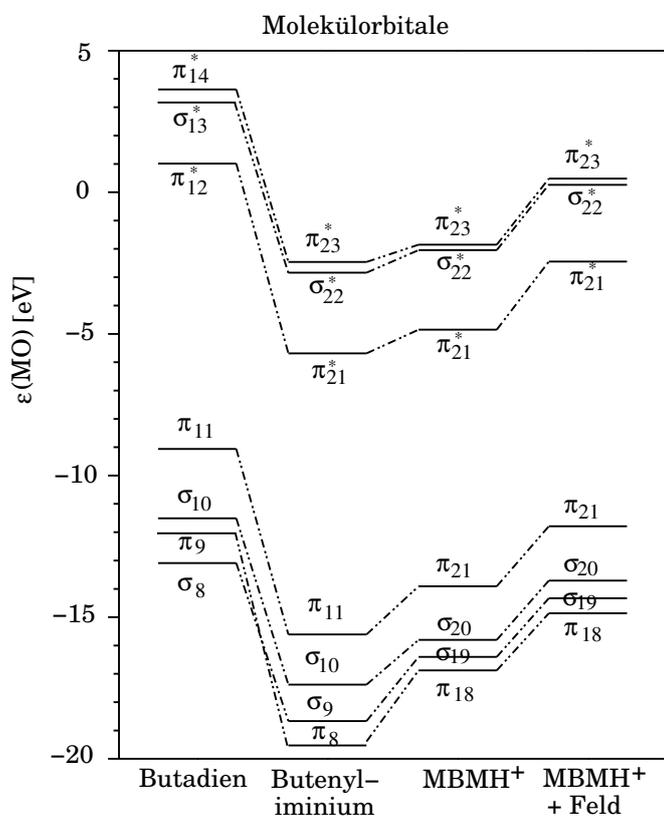


Abbildung 7.2: Energetische Lage und Numerierung der MOs von Butadien, dem N – butenyl – iminium-Kation, MBMH<sup>+</sup> und MBMH<sup>+</sup> in einer zufällig gewählten Konfiguration entlang einer QM/MM-Trajektorie.

die formale Substitution eines terminalen C-Atoms durch ein isoelektronisches Stickstoffkation eine deutliche energetische Absenkung der Valenzorbitale, bedingt durch die

stärkere Kernanziehung. Des weiteren schiebt sich ein zweites  $\sigma$ -Orbital ( $\sigma_8$  bei Butadien,  $\sigma_9$ ) bei  $\text{NBu}^+$  zwischen die beiden  $\pi$ -Orbitale. Es handelt sich dabei um ein MO mit hohen Anteilen von denjenigen  $p$ -AOs, die in der Molekülebene liegen. Durch den  $+I$ -Effekt der aliphatischen Substitution beim Übergang  $\text{NBu}^+ \rightarrow \text{MBMH}^+$  werden die Auswirkungen der positiven Ladung auf die MOs gemildert. Das gilt auch für die Situation in der MM-Umgebung. Ähnliches gilt für die virtuellen Orbitale, bei denen die Verschiebungen der Orbitalenergien für die einzelnen MOs in jedem Fall monoton verlaufen.

Für die IS/MRCI-Rechnungen wurde aus der Betrachtung der MO-Diagramme ein aktiver CI-MO-Raum aus jeweils fünf Orbitalen gewählt, wodurch auch der  $\sigma - \pi$ -Korrelation zum Teil Rechnung getragen wird. Diese Wahl des CI-MO-Raums wird später noch motiviert. Was die Wahl der korrespondierenden IS/MRCI-Räume anbelangt, wurden diese in Hinblick auf späteren QM/MM-Rechnungen klein gehalten, mit dem Kriterium  $\eta_2 = 95.0\%$  und  $v_\zeta = 5.0 \cdot 10^{-5}$ . Die Größe der resultierenden IS/MRCI-Räume ist in Tabelle 7.1 dargestellt. Der IS/MRCI-Raum ändert sich beim Übergang von Butadien

Zustand	But.	$\text{NBu}^+$	$\text{MBMH}^+$	$\text{MBMH}^+/\text{F}$
$1^1A_g/1A'/S_0$	574	570	497	526
$2^1A_g/2A'/S_2$	2398	1493	988	1347
$1^1B_u/1A'/S_1$	1493	1498	786	1073

Tabelle 7.1: Dimension der IS/MRCI-Räume in den Rechnungen zu den drei niedrigsten elektronischen Zuständen der im Text diskutierten Verbindungen.

zu  $\text{NBu}^+$  für den Grundzustand und für den  $1^1B_u$ -artigen Zustand kaum. Das liegt daran, daß in allen Verbindungen der HF-Grundzustand bzw. die HOMO-LUMO-Anregung die wichtigsten Konfigurationen bei der Beschreibung der Wellenfunktionen des  $1^1A_g$ - und  $1^1B_u$ -artigen Zustands bleiben. Das gilt für den  $2^1A_g$ -artigen Zustand nicht mehr. Er wechselt deutlich seinen Charakter von einem multikonfiguralen Zustand mit einem hohem Anteil der  $|HOMO, HOMO\rangle \rightarrow |LUMO, LUMO\rangle$ -Anregung, wie es bei Butadien (siehe Seite 90) der Fall ist, zur  $|HOMO - 2\rangle \rightarrow |LUMO\rangle$ -Anregung bei  $\text{NBu}^+$  bzw.  $\text{MBMH}^+$ . Diese Anregung trägt zur Elektronendichte des Zustands der IS/MRCI-Beschreibung von  $\text{NBu}^+$  ca. 91% bei.

Die signifikante Änderung der elektronischen Zustände schlägt sich auch in den Zustands- und vertikalen Anregungsenergien nieder, die in Abbildung 7.3 angegeben sind. Im  $\text{NBu}^+$ -Kation wird der  $1^1B_u$ -artige Zustand nun zum ersten angeregten Zustand und verdrängt den  $2^1A_g$ -artigen Zustand. Der Grund dafür ist wahrscheinlich im ionischen Charakter des  $1^1B_u$ -Zustands zu finden: Im Fall des Butadien tragen die terminalen C-Atome jeweils negative bzw. positive Partialladungen. Bei  $\text{NBu}^+$  bzw.  $\text{MBMH}^+$  kann

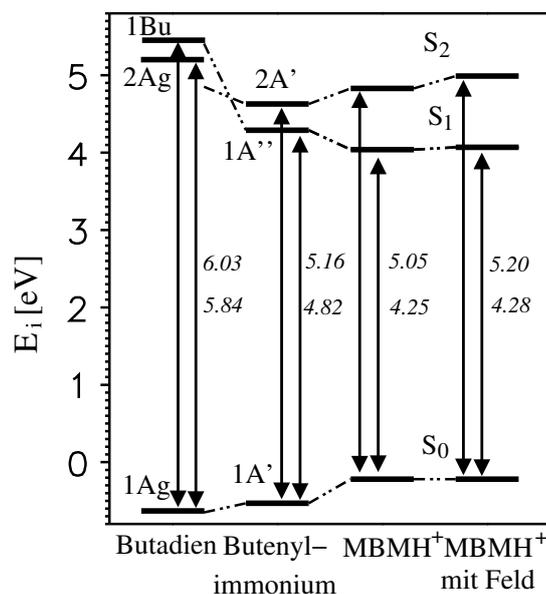


Abbildung 7.3: OM2/IS/MRCI(EGO) Zustands- und Anregungsenergien der Verbindungen aus Abbildung 7.2

das elektroneivere N-Atom die negative Partialladung besser als ein C-Atom stabilisieren. Im kovalenten  $2^1A_g$ -Zustand ist eine derartige Stabilisierung nicht möglich. Um diese Vermutung zu erhärten, bräuchte es allerdings bessere als die in den Rechnungen ausgegebenen MNDO-Ladungen und ferner noch Angaben zu den Bindungsordnungen, welche dort aber nicht verfügbar sind.

Ein Blick auf die Anregungsenergien in Abbildung 7.3 zeigt neben der Invertierung der Zustandreihenfolge  $2^1A_g \leftrightarrow 1^1B_u$  auch, daß mit der getroffenen Wahl der IS/MRCI-Räume die beiden Anregungsenergien von Butadien relativ zum Experiment ca. um 0.1 eV zu niedrig resultieren. Die erhaltenen Werte für  $NBu^+$  und  $MBMH^+$  rahmen  $\lambda_{max}$  von  $NBuP^+$  (4.63 eV) ein. Die ionenhaltige Wasserumgebung hat in der gewählten Konfiguration keinen großen Einfluß auf die Zustandsenergien.

Die Güte der OM2/IS/MRCI-Beschreibung ist also auch hier sehr zufriedenstellend, gerade auch im Vergleich mit der *ab-initio*-Rechnung, so daß die nun folgenden QM/MM-Rechnungen eine solide Vorhersage etwa für zeitaufgelöste Absorptionsspektren sein sollten.

## 7.3 Ergebnisse aus QM/MM-Rechnungen

### 7.3.1 Zielsetzung

Die QM/MM-Rechnungen am System der Schiffschen Base  $\text{MBMH}^+$  in einer isotonischen  $\text{NaCl}$ -Lösung haben primär zwei Ziele: Zum einen soll geprüft werden, ob das MNDO/CI/EGO-Verfahren physikalisch korrekte Daten produziert. Zwar ist schon bei der Implementierung des QM/MM-Verfahrens anhand des Systems aus einem Chlorid-Ion und  $\text{MBMH}^+$  die numerische Korrektheit der Behandlung der Elektrostatik von OM2/SCF/EGO im Vergleich mit der Behandlung einer externen Ladung durch MNDO97 alleine verifiziert worden (siehe Anhang D)<sup>1</sup> Um zu überprüfen, ob die QM/MM-Potentialkurven stetig verlaufen, werden als erstes entlang einer kurzen (100 fs)-Trajektorie Q1S OM2/IS/MRCI-Rechnungen durchgeführt.

Des Weiteren sollte noch die physikalische Frage behandelt werden, wie sich die Bildung einer transienten Salzbrücke zwischen einem Chloridion und dem Iminiumion auf die Energetik der elektronischen Zustände auswirkt. Dazu mußte ein Satz  $\{Q_i\}$  von QM/MM-Trajektorien zuerst auf das Vorkommen von Konfigurationen mit kleinem  $\text{MBMH}^+$ -Cl-Abstand durchsucht werden.

### 7.3.2 Durchführung der Rechnungen

Als Vorbereitung dazu wurde von Mathias ein MD-System bestehend aus  $\text{MBMH}^+$ , 2352  $\text{H}_2\text{O}$  (TIP3 [264]), 7  $\text{Cl}^-$  und 6  $\text{Na}^+$  generiert. Unter periodischen Randbedingungen wurde es im NPT-Ensemble 100 ps lang unter Kopplung an ein externes Wärmebad bei 300 K nach dem Verfahren von Berendsen [265] equilibriert, wobei die O–H-Bindungsabstände der TIP3-Wassermoleküle in ihren jeweiligen Gleichgewichtslagen eingefroren wurden (SHAKE [266]). Als Zeitschritt wurde 1 fs gewählt. Die anschließende MD-Trajektorie von 3 ns, unter denselben Bedingungen diente der Generierung von Startpunkten der QM/MM-Trajektorien.

Aus dieser langen MD-Trajektorie wurden insgesamt 20 Startpunkte für QM/MM-Trajektorien  $Q_1, \dots, Q_{20}$  in einen Abstand von 20 ps ausgewählt. Nach Einschalten von OM2/SCF wurde bei jeder dieser Trajektorien mit einem Zeitschritt von 0.25 fs eine freie Simulation mit der Dauer von 1 ps durchgeführt. Die kurze Trajektorie wurde in Anschluß an  $Q_1$  durch eine kurze Propagation von 100 fs unter Kopplung an ein Wärmebad von 300 K erhalten.

Der Satz an QM/MM-Trajektorien wurde mit Hilfe des *limp*-Programms [267] dahingehend untersucht, ob eines oder mehrere der Chloridionen sich (transient) mit einem

---

<sup>1</sup>Bei dynamischen Rechnungen tritt allerdings als weiteres wichtiges Problem das der Stetigkeit der Zustandsenergien entlang der QM/MM-Trajektorie auf (vgl. Kapitel 4.2.2)

Abstand von kleiner als ca. 5 Å zum Stickstoffatom der Schiffischen Base aufhält. Für die Trajektorie Q3 war das der Fall (siehe später), und somit wurde das MBMH<sup>+</sup>-Kation hier 4 ps lang unter Wärmebadkopplung bei 300 K unter OM2/SCF weiterpropagiert.

Die Berechnung der Zustandenergien erfolgte im Anschluß an die jeweilige Propagation. Das Vorgehen für beide Trajektorien Q1s und Q3 ist dabei analog.

Der erste Schritt ist eine Analyse der MOs. Die Anzahl der CI-MOs sollte dabei mindestens die  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -MOs umfassen und darüberhinaus noch diejenigen MOs zusätzlich umfassen, die bei entsprechender geometrischer Verzerrung des Moleküls entlang der Trajektorie mit den  $\pi$  und  $\pi^*$ -MOs und untereinander mischen. Zu diesem Zweck wurden die MOs mit dem in Kapitel 4.2.2 angegebenen Verfahren an jedem Punkt der Trajektorie auf die MOs der Startgeometrie abgebildet. Dabei wurde in allen Fällen das HOMO- $\pi$ -MO auf das HOMO- $\pi$ -MO abgebildet; das gleiche gilt für das LUMO- $\pi^*$ -MO. Zwischen diesem und dem anderen  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -MO plazierten sich jedoch in ca. 15 % der Konfigurationen bis zu drei  $\sigma$ - bzw.  $\sigma^*$ -MOs, so daß der CI-MO-Raum als (5/5) gewählt wurde. In ca. 1 % der Fälle wäre es streng genommen nötig gewesen, den CI-Raum noch größer zu wählen, um das Hinauslaufen von SCF-MOs völlig zu verhindern. Um einen „abgeschlossenen“ CI-MO-Raum zu erhalten, würde er allerdings dann die Größe (17/17) annehmen, was im Rahmen dieser Arbeit ein zu großer Aufwand gewesen wäre.

In einem zweiten Schritt wurde bei jeder Konfiguration entlang der Trajektorie für die drei Zustände die jeweilige IS/MRCI-Basis bestimmt. In einem Satz von Rechnungen wurde dabei der  $O^\phi$ -MO-Mappingalgorithmus und in einem weiteren Satz  $\rho$ -Mapping verwendet. Die Selektionsparameter für den IS/MRCI-Raum waren dabei, wie bei den obigen statischen Rechnungen,  $\eta_2 = 95.0\%$  und  $v_\zeta = 5.0 \cdot 10^{-5}$ . Anschließend an die Basisbestimmung wurden die IS/MRCI-Räume (für jeden Zustand getrennt) vereinigt und durch erneute Iteration über alle Punkte der Trajektorie die Energien der einzelnen Zustände bestimmt. Bei der längeren Trajektorie Q3 wurde nur jeder hundertste Punkt entlang der Trajektorie verwendet.

### 7.3.3 Die kurze QM/MM-Trajektorie

Der Verlauf der Potentialkurven für die drei Zustände ist in Abbildung 7.4 angegeben. Zu deren Berechnung ist es wichtig, das MO-Mapping zwischen den einzelnen Punkten der Trajektorie korrekt durchzuführen (Kapitel 4.2.2). Mit dem  $O^\phi$ -Algorithmus ist das in manchen Abschnitten der Potentialkurve, dort wo MOs relativ stark mischen, nicht möglich. Diese Bereiche sind in der Abbildung grau hinterlegt. Man erkennt, daß ohne  $\rho$ -MO-Mapping eine korrekte Darstellung der Potentialkurve nicht möglich ist. Im Bereich um 32 fs hat allerdings auch das neue Verfahren ein Problem, die MOs mitzuführen, was am Energieverlauf im  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustand deutlich zu sehen ist. In diesem Bereich mi-

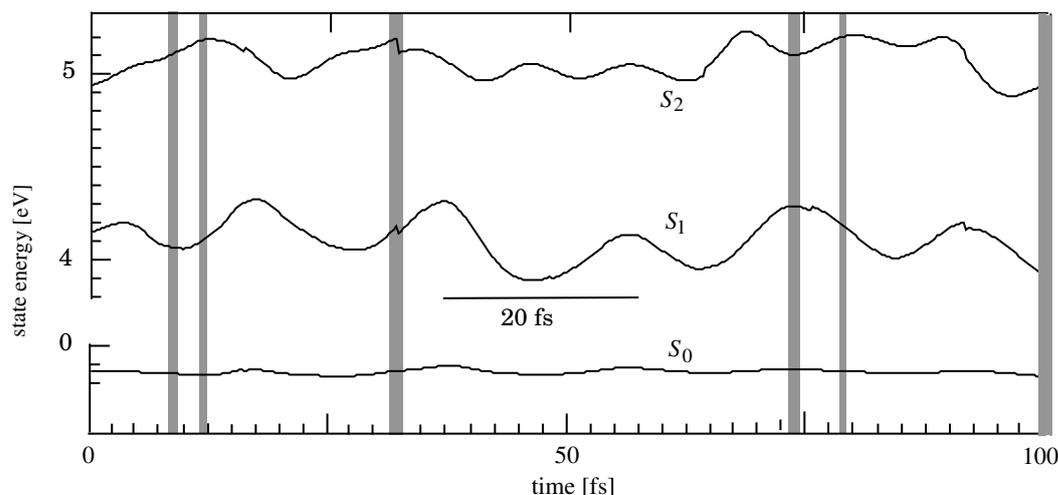


Abbildung 7.4: Oszillationen der IS/MRCI-Zustandsenergien entlang der 100 fs-OM2/SCF/EGO-Trajektorie. Grau hinterlegt: Bereiche, bei denen das alte Verfahren des MO-Mapping (siehe Kapitel 4.2.2) nicht funktioniert.

schen die MOs zu stark untereinander, wobei das neue Verfahren nicht mehr anwendbar ist.

Abbildung 7.4 zeigt des weiteren, daß die drei Zustände unterschiedlich stark an verschiedene Grundzustandsschwingungen des MBMH<sup>+</sup> koppeln: Der  $S_0$ -Zustand ist hier relativ unempfindlich mit einer Schwankung um die 0.1 eV, wohingegen die beiden angeregten Zustände stärker oszillieren.

Insgesamt belegt die Inspektion der Potentialkurven, daß die IS/MRCI/EGO-Methode in der Lage ist, in QM/MM-Rechnungen ein physikalisch korrektes Bild zu liefern. Somit können wir uns der physikalischen Fragestellung nach dem Ausreten einer Salzbrücke und deren Auswirkungen auf die elektronischen Zustände zuwenden.

### 7.3.4 Die 4 ps-Trajektorie

Bei Berechnung der Zustandsenergien entlang der Q3-Trajektorie wurde sichergestellt, daß auch hier der (5/5)-CI-MO-Raum ausreicht, um alle ( $\pi/\pi^*$ )-MOs und die wichtigsten ( $\sigma/\sigma^*$ )-MOs mit zu berücksichtigen. Abbildung 7.5 zeigt neben dem Verlauf der Zustands- und vertikalen Anregungsenergien auch den Abstand der nächsten Chloridionen (Cl-5 und Cl-1) vom N-Atom der Schiffsbasis. Hier läßt sich entnehmen, daß wir die Ablösung des Chloridions Cl-5 von der Schiffsbasis im Zeitraum um 1.4 ps nach Start der Trajektorie beobachten, das bei 0.3 ps einen Minimalabstand von ca. 3.5 Å zu MBMH<sup>+</sup> einnimmt. Des weiteren nähert sich im Zeitfenster von 2.8 ps bis 3.8

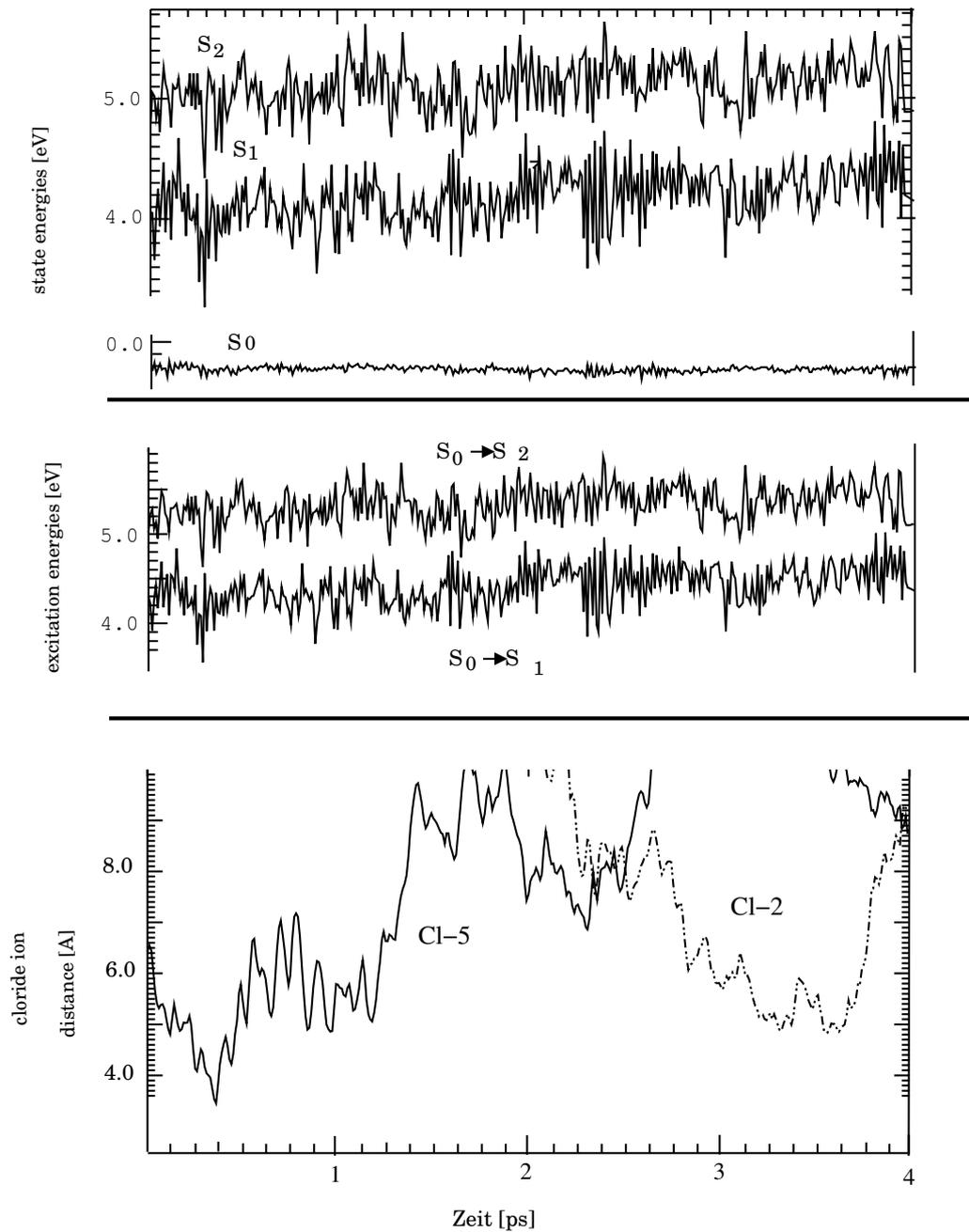


Abbildung 7.5: Oben: Zustandsenergien entlang der Q3-Trajektorie. Mitte: Dazu gehörende vertikale Anregungsenergien. Unten: Abstand der beiden Chloridionen (von insgesamt sieben), die sich dem N-Atom von MBMH<sup>+</sup> am stärksten nähern.

ps Cl – 2 an. Was allerdings die Zustandsenergien und auch die Anregungsenergien betrifft, lassen sich bei diesen Vorgängen keine drastischen Änderungen erkennen. Auch bei näherer Inspektion der ersten 1.6 ps (Abbildung 7.6) sind die Änderungen der Zustands-

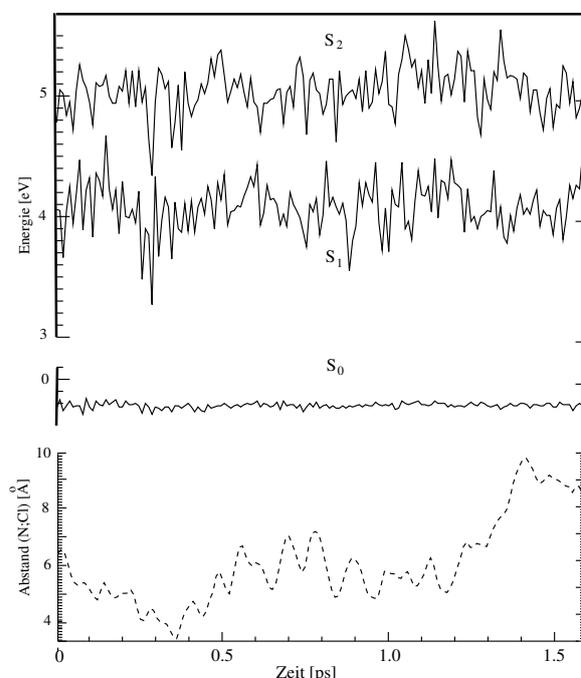


Abbildung 7.6: Vergrößerter Ausschnitt aus der  $Q_3$ -Trajektorie von Abbildung 7.5.

energien nicht mit dem N – Cl-Abstand korreliert: der Abfall von  $E^1$  auf 3.2 eV und von  $E^2$  auf 4.3 eV zum Zeitpunkt 0.3 ps fällt zwar praktisch mit der größten Annäherung des Chloridions zusammen, korrespondiert jedoch nicht mit der weiteren Dynamik des Chloridions.

### 7.3.5 Fazit

Mit diesen QM7MM-Rechnungen ist ein wichtiges methodologisches Ziel erreicht: Die Simulation der Dynamik von elektronisch angeregten Zuständen mittels OM2/IS/MRCI unter Berücksichtigung der Umgebungselektrostatik durch MM-Atome ist nun möglich, und damit, bei Generierung eines Satzes statistisch unabhängiger Ausgangskonfigurationen, auch die Simulation von UV/VIS-Absorptionsspektren<sup>2</sup>. Ebenso ist es nun prinzipiell möglich, auch die Dynamik von Chromophoren im angeregten Zustand zu betrachten,

<sup>2</sup>Darauf wurde in dieser Arbeit wegen des hohen Rechenaufwands noch abgesehen.

also etwa Isomerisierungsprozesse in Anwesenheit einer komplexen Chromophorumgebung. Dazu müssen allerdings noch geeignete Verfahren bereitgestellt werden, die hier sehr wichtigen Übergangsprozesse an konischen Durchschneidungen mitzubehandeln. Was die Photochemie des  $\text{MBMH}^+$ -Kations anbelangt, ist eine weitergehende Untersuchung vom QM/MM-Trajektorien notwendig. So müßte etwa noch eine größere Anzahl von Salzbrückenbildungen betrachtet werden, um etwa zu manifestieren, ob bestimmte Typen von Konfigurationen des  $\text{MBMH}^+/\text{Cl}^-$ -Komplexes stärkeren Einfluß auf die elektronische Struktur der Schiffischen Basen in den drei Zuständen haben.



**Teil IV**  
**Anhang**



# Anhang A

## Allgemeine MNDO/IS/MRCI-Parameter

Folgende Parameter wurden in den MNDO/IS/MRCI-Rechnungen gegenüber den MNDO-bzw. IS/MRCI-Rechnungen auf PPP-Basis geändert.

Parameter	Wert	Bemerkung
IPLSCF	8	Das erhöht die Genauigkeit der AO→MO Transformation
ISCF	8	dito.
LFAC	25	Kleinere Auslenkungen ( $\Delta R = 2.5 \times 10^3 \text{ \AA}$ ) bei numerischen Gradienten führen zu kleineren MO-Änderungen
INC	-25	dito. für Schwingungsspektren (negativer Wert bedeutet Angabe in $\text{Å}$ )
IPREC	100	Größere Präzision bei Geometrieoptimierungen (wegen kleinerem LFAC und INC).
MATRIX_ELEMENT_THRESH	1.0e-9	kleinere Schwelle für numerisch verschwindende $H$ -Matrixelemente
DIAGONALISATION_CONV SHAVITT	1.0e-9	Energiekonvergenzkriterium für Shavitt-Diagonalisierung

Das Konvergenzkriterium für die iterative Diagonalisierung nach Shavitt [84] wurde wegen der Hessematrixberechnung durch finite (doppelte) Differenzen so stringent gewählt und führt gelegentlich zu Konvergenzproblemen.

Für QM/MM-Rechnungen wurde die Funktionalität weiterer MNDO97-Eingabeschlüsselwörter modifiziert. Details dazu sind dem MNDO97/MRCI-Manual zu entnehmen.



# Anhang B

## Algorithmische Details zur Lösung des SB-Problems

Die in diesem Anhang vorkommende Notation primitiver Kets ist, im Einklang mit der Funktionsweise des IS/MRCI-Programms von Tavan und Schulten, immer die Teilchen-Loch-Notation, so daß wir hier auf eine besondere Kennzeichnung dessen ( $|\mu^{TL}\rangle$  etc.) verzichten.

### B.1 Der Konfigurationsbaum

Die Implementierung des Baums aus Abschnitt 3.5.1, der die Orbitalkonfigurationen einer IS/MRCI-Basis enthält, muß angesichts seiner beachtlichen Größe und wegen des erforderlichen ständigen Zugriffs sehr effizient gestaltet werden. Das ist ein Grund, warum die Datenstrukturen und die auf ihnen operierenden Algorithmen zur Speicherung und Suche von OCs und Implementierung der SAAP-Listen hier im Detail dargelegt werden sollen, ebenso wie der Algorithmus der Baumwanderung zum Auffinden wechselwirkender Konfigurationen. Man kann erwarten, daß die Verwendung von Standardbibliotheken, wie etwa STL in C++, zu einem Leistungsabfall führen würde, da sie nicht speziell für unsere Aufgabenstellung konzipiert sind.

Der ternäre OC-Baum ist in in einem Integerfeld  $u$  untergebracht <sup>1</sup>, in welchem eine dreifache Verzweigung (vgl. Abbildung B.1 und 3.5a) an einem Knoten durch einen Satz von drei aufeinanderfolgenden Feldelementen (einer *Zelle*), repräsentiert wird. Das ist in Abbildung B.1 dargestellt. Den Startindex einer Zelle im Feld  $u$  bezeichnen wir mit  $p$ . Die relativen Indizes der Feldelemente innerhalb einer Zelle (0,1 oder 2) codieren die (Teilchen oder Loch-) Besetzungen  $\mu_i \in \{0, 1, 2\}$  des Orbitals  $i$  einer Orbitalkonfigura-

---

<sup>1</sup>Alle hier behandelten Felder müssen mit "Nullen" vorinitialisiert sein.

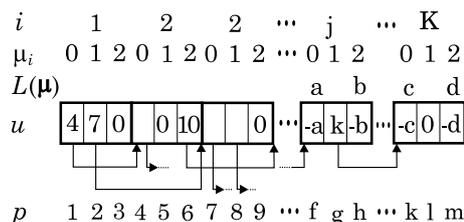


Abbildung B.1: Anfangs- und Endteil des Integerfelds  $u$ , welches einen OC-Baum darstellt. Zusätzlich zu den Verzweigungen der Orbitale  $i=1,2$  ist noch eine Verzweigung eines innenliegenden Orbitals  $j$ , und ein Knoten am letzten Orbital  $K$  gezeigt. Vier terminierende Blätter, die primitive Kets mit den Laufzahlen  $L(\boldsymbol{\mu}) \in \{a, b, c, d\}$ , entspringen aus Verzweigungen mit  $i = j$  bzw.  $i = K$ . Zur Erklärung siehe den Text.

tion  $|\mu\rangle$ . Die Inhalte der Feldelemente einer Zelle enthalten dann entweder die Adressen  $p$  nachfolgender Knoten (positiver Inhalt), falls diese im Baum überhaupt existieren, oder geben das Fehlen einer Verzweigung an (Inhalt Null) oder geben die Laufzahl  $L(\boldsymbol{\mu})$  der Orbitalkonfiguration an (Inhalt negativ), wenn das Ende eines Pfades erreicht ist. Letztere Konvention erlaubt eine verkürzte Beschreibung von  $|\mu\rangle$  für den Fall, daß (i)  $|\mu\rangle$  schon nach dem Erreichen des Orbitals  $j$  ( $j < K$ ) vollständig beschrieben ist (alle Teilchen- und Loch-Labels von  $|\mu\rangle$  sind kleiner oder gleich  $j$ ) und (ii) keine andere Konfiguration  $|\mu'\rangle$  bis zum Erreichen von Orbital  $j$  die gleiche Partialkonfiguration hat. Solche verkürzten, zu  $|\mu\rangle$  äquivalenten Partialkonfigurationen bezeichnen wir mit  $|\hat{\mu}\rangle$ . Im ungünstigsten Fall enthält eine Konfiguration gerade acht Labels, was im allgemeinen deutlich weniger ist als die Anzahl aller Orbitale  $K$ . Deshalb sind in durchschnittlichen IS/MRCI-Rechnungen derartige verkürzte Pfade sehr häufig, was die Leistung des Algorithmus steigert. Auch der exemplarische OC-Baum der Abbildung 3.5b enthält solche Pfade.

Der Algorithmus zur Insertion einer Konfiguration berücksichtigt natürlich diese Konvention. Für diesen Vorgang brauchen wir die Teilchen- und Lochbesetzungszahlen  $\{\mu_i\}$  von  $|\mu\rangle$  in der 012-Darstellung (2.20), den Anregungsgrad  $\nu(|\mu\rangle)$ , den Laufindex  $L(\boldsymbol{\mu})$  und den Index  $q$  der ersten ungenutzten Zelle in  $u$ . Dann starten wir an der Wurzelzelle ( $p = 1$ ), also am Orbital  $i = 1$ , mit der folgenden Rekursion:

•

Dekrementiere  $2\nu$  um  $\mu_i$ .

Falls  $u[p + \mu_i] > 0$ :

(Verzweigung existiert)

Setze  $p = u[p + \mu_i]$ .

(Folge dem Zweig)

Sonst: Falls  $u[p + \mu_i] = 0$ :

Falls  $2\nu = 0$ :

(Beschreibung von  $|\mu\rangle$  fertig)

Setze  $u[p + \mu_i] = -L(\boldsymbol{\mu})$ .

( $L(\boldsymbol{\mu})$  gespeichert)

**Ende.**  
 Sonst:  
   Setze  $u[p + \mu_i] = q, p = q$ .  
   Setze  $q = q + 3$ . *(Neuer Knoten)*  
 Sonst: *( $-L(\hat{\mu})$  gefunden)*  
 Falls  $2\nu = 0$ : *(Beschreibung vollständig:  $|\mu\rangle \equiv |\hat{\mu}\rangle$ )*  
   **Ende.** *( $L(\mu)$  schon gespeichert)*  
 Sonst: *( $|\mu\rangle \neq |\hat{\mu}\rangle$ )*  
   Setze  $u[q] = u[p + \mu_i], u[p + \mu_i] = q$ , und  $p = q$ . Setze  $q = q + 3$ . *( $-L(\hat{\mu})$  zu neuer Zelle verschoben)*  
 Setze  $i = i + 1$ . Gehe zu • *(Springe zu neuem Knoten bei  $p$ )*

Ein entsprechender Algorithmus zur Suche einer Orbitalkonfiguration  $|\mu\rangle$  und der Bestimmung ihrer Laufzahl  $L(\mu)$  ist etwas einfacher:

- Dekrementiere  $2\nu$  um  $\mu_i$ .

Falls  $u[p + \mu_i] > 0$ : Setze  $p = u[p + \mu_i]$ .

Sonst: Falls  $u[p + \mu_i] = 0$ : **Ende.** ( $|\mu\rangle$  ist nicht gespeichert)

Sonst:

Falls  $2\nu = 0$ : **Ende.** (*Beschreibung:  $|\mu\rangle$  ist mit  $L(\mu) = -u[p + \mu_i]$  gespeichert*)

Sonst: **Ende.** (*Beschreibung ist noch nicht vollständig:  $|\mu\rangle$  ist nicht gespeichert*)

Nehme nächstes  $i$ . Gehe zu • (*springe zum nächsten Knoten bei  $p$* )

Um eine noch kompaktere Speicherung des Baumes zu ermöglichen, kann man die Reihenfolge der Orbitale im Baum auch permutieren. So enthalten die meisten OCs einer IS/MRCI-Basis Teilchen/Loch-Anregungen um die HOMO/LUMO-Region, weshalb man diese Orbitale als erste im Baum anordnen kann, und die durchschnittliche Pfadlänge sinkt. Was den Speicherplatzbedarf des Baumes anbelangt, so liegt er im bei großen IS/MRCI-Räumen bei etwa  $5n_\nu$  Feldelementen. Im Programm ist eine Heuristik für die Abschätzung des Speicherbedarfs für  $u$  eingebaut.

## B.2 Listenstruktur zur Speicherung von SACs

Hier wenden wir uns den Datenstrukturen und Algorithmen zum Speichern und Abrufen von SACs zu. Gemäß Abbildung 3.6 sind alle SACs  $|\mu; l\rangle \in \mathcal{V}$ , die mit dem selben primitiven Ket  $|\mu\rangle$  assoziiert sind, als verkettete Liste am Ende eines  $|\mu\rangle$ -Pfads angeköpelt.

Wie aus Abbildung B.2 ersichtlich, werden dazu zwei Integerfelder  $S_1$  und  $S_2$  verwendet.

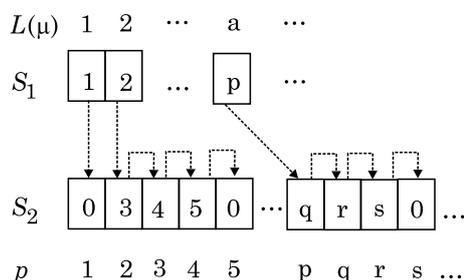


Abbildung B.2: Implementierung der Listen mit den CI-Raumindizes  $\{r(|\mu; l\rangle)\}$  aller  $|\mu\rangle$ -assoziierter SACs anhand eines spezifischen Beispiels. Für jeden Laufzahlindex  $L(\mu)$  eines primitiven Kets an einem Blatt des OC-Baums assoziiert eine verbundene Zeigerstruktur aus den beiden Feldern  $S_1$  und  $S_2$  eine Kette von Indizes  $\{r(|\mu; l\rangle)\}$  mit  $L(\mu)$ . Die CI-Raumindexlisten dreier verschiedener primitiver Kets sind gezeigt, für  $[L(\mu, \{r|\mu; l\rangle\})] = [1, \{1\}]$ ,  $[2, \{2, 3, 4, 5\}]$  und  $[a, \{p, q, r, s\}]$ .

Die Dimension von  $S_1$  ist durch die Anzahl verschiedener OCs in  $\mathcal{V}$  gegeben, wohingegen die von  $S_2$  die Dimension  $n_{\mathcal{V}}$  annimmt. Die Elemente werden über den Laufindex  $L(\mu)$  adressiert und enthalten die Indizes  $r = S_1[L(\mu)]$  von Elementen des Felds  $S_2$ . Dabei entspricht jeder Index  $r$  der Laufzahl des ersten SACs  $|\mu, l_1\rangle$  mit der Orbitalkonfiguration  $|\mu\rangle$ , d.h.  $r(|\mu; l_1\rangle) \equiv r$ . Falls es in der IS/MRCI-Basis noch ein zweites SAC  $|\mu; l_2\rangle$  mit  $|\mu\rangle$  als primitivem Ket gibt, ist  $S_2[r]$  von Null verschieden und enthält den Index eines weiteren Elements von  $S_2$ . Dieser Feldindex ist zugleich die Laufnummer:  $r(|\mu; l_2\rangle) \equiv S_2[r]$ . Das Verfahren wird solange fortgesetzt, bis man auf eine Null in  $S_2$  stößt.

Insgesamt kann man nun die Aufgabe, für eine gegebene Orbitalkonfiguration  $|\tilde{\mu}\rangle$  festzustellen, ob es dazu assoziierte SACs in der IS/MRCI-Basis gibt, und, in Fall einer positiven Antwort, die Laufnummern der entsprechenden SACs  $\{|\mu; \tilde{l}_j\rangle\}$  zu bestimmen, folgendermaßen angehen: Wir versuchen im OC-Baum dem Pfad von  $|\tilde{\mu}\rangle$  zu folgen, mittels der in  $u$  enthaltenen Adressen. Falls  $|\tilde{\mu}\rangle$  im OC-Baum enthalten ist, erhalten wir auch seine Laufnummer  $L(\tilde{\mu})$ , und im Anschluß daran die  $|\tilde{\mu}\rangle$ -assozierten SACs  $\{r(|\mu; \tilde{l}_j)\} | j = 1, 2, \dots\}$  durch das oben beschriebene Springen in den Feldern  $S_1$  und  $S_2$ .

### B.3 Implementierung des SB/B-Algorithmus

An dieser Stelle soll die algorithmische Ausführung der Bestimmung von  $\mathcal{I}^{\mathcal{V}}(\lambda)$ , also aller CI-Raumindizes derjenigen SACs  $|\mu; \tilde{l}\rangle \in \mathcal{V}$ , welche mit einem gegebenen SAC  $|\lambda; k\rangle \in \mathcal{V}$  wechselwirkenden beschrieben werden, was durch eine „Baumwanderung“

bewerkstelligt wird. Das Generieren der Baumstruktur geschieht dabei genauso wie im SB/A-Algorithmus (siehe vorherige Abschnitte).

Zu diesem Zweck benutzen wir einen Stapelspeicher. Dieser nimmt Tripel der Form  $[p, i(p), m(p)]$  auf, wobei  $p$  der Index einer Zelle im Feld  $u$  ist,  $i(p)$  das Orbital angibt, welches zu dieser Zelle gehört, und  $m(p)$  die Anzahl der unterschiedlich besetzten Orbitale zwischen  $|\lambda\rangle$  und dem Teilpfad eines Kets  $|\mu\rangle$  bis zu der Zelle bei  $p$  darstellt. Die Besetzungszahlen der  $\nu$ -fach angeregten primitiven Kets  $|\lambda\rangle$  geht in den Algorithmus über die 012-Darstellung  $\lambda_i$  (2.20) ein. Des weiteren wird ein Feld  $v_i = 2\nu - \sum_{k=1}^i \lambda_k = 2\nu - \bar{\lambda}_i$  ( $i = 1, \dots, K$ ) für die Behandlung von  $|\mu\rangle$ -Pfadern, die kürzer sind als  $K$  verwendet<sup>2</sup>. Nach der Initialisierung des Stapels mit  $(1, 1, 0)$  arbeitet der Algorithmus folgendermaßen:

- Nehme  $(p, i(p), m(p))$  vom Stapel. Falls keines mehr vorhanden: **Ende**.  
Falls  $m(p) = 4$ :  $(m(p)$  maximal)
    - Falls  $u[p + \lambda_{i(p)}] > 0$ :  $(\text{folge } \mu \text{ wie durch } \lambda \text{ angegeben})$   
Setze  $p = u[p + \lambda_{i(p)}]$ . Gehe zu ••.
    - Sonst: Falls  $u[p + \lambda_{i(p)}] < 0$ :  $(L(\boldsymbol{\mu}) \text{ gefunden})$   
Falls  $v_{i(p)} = 0$ :  $)|\mu\rangle \equiv |\tilde{\mu}\rangle \in \mathcal{I}_{OC}^{\nu}(\boldsymbol{\lambda})$   
Set  $L(\boldsymbol{\mu}) = -u[p + \lambda_{i(p)}]$ .  
Speichere alle  $\{r(|\tilde{\mu}; l_j\rangle)\}$  in  $I^{\nu}(\boldsymbol{\lambda})$ .
  - Sonst:  
Für  $w = 0, 1, 2$ :  $(\text{Iteriere über die Zweige } w \text{ at } p)$   
Falls  $m(p) + |w - \lambda_{i(p)}| \leq 4$ :  $(m(p) \text{ ist noch nicht maximal})$   
Falls  $u[p + \lambda_{i(p)}] < 0$ :  $(L(\boldsymbol{\mu}) \text{ gefunden})$   
Falls  $m(p) + |w - \lambda_{i(p)}| + v_{i(p)} \leq 4$ :  $(|\mu\rangle \equiv |\tilde{\mu}\rangle \in \mathcal{I}_{OC}^{\nu}(\boldsymbol{\lambda}))$   
Setze  $L(\boldsymbol{\mu}) = -u[p + \lambda_{i(p)}]$ .  
Speichere alle  $\{r(|\tilde{\mu}; l_j\rangle)\}$  in  $I^{\nu}(\boldsymbol{\lambda})$ .  
Sonst: Falls  $u[p + \lambda_{i(p)}] > 0$ :  $(\text{Verzweigung gefunden})$   
Lege  $(u[p + \lambda_{i(p)}], i(p) + 1, m + |w - \lambda_{i(p)}|)$  auf den Stapel.
- Gehe zu •

<sup>2</sup>siehe Diskussion im vorangehenden Abschnitt



## Anhang C

# Extrapolation der Butadien-Anregungsenergien

Wie schwierig es ist, an die spektroskopischen 0-0 Anregungsenergien des  $1^1B_u$  bzw.  $2^1A_g$  Zustands in Butadien zu kommen, zeigt der Versuch von McDiarmid [193] auf, den Wert für  $E_{00}(2^1A_g)$  durch Extrapolation aus den Werten der entsprechenden Übergänge höherer Homologer zu gewinnen. Sie kommt auf 5.07 eV für den Übergang  $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ , aber die von ihr verwendete funktionale Abhängigkeit  $E_{00}(2^1A_g) = f(n)$  ist nicht klar. Hier ist  $n$  die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen. Tavan und Schulten [134, 38] geben eine Relation der Form  $E_{00}(2^1A_g) \sim 1/(n+1)$  an, welche aufgrund theoretischer Überlegungen obere Grenzen für  $E_{00}(2^1A_g)$  liefert. Extrapoliert man nun die von ihr angegebenen experimentellen Daten (Abbildung 7 bzw. Tabelle 7 in [193]) neu, so resultiert 5.45 eV, was dem von Chadwick angegebenen Wert schon näher kommt (siehe Abbildung C.1). Als unmittelbare Plausibilitätskontrolle bietet sich der extrapolierte Wert für 0-0-Übergang zum  $1^1B_u$ -Zustand an: McDiarmid kommt hier auf 5.53 eV (Abbildung 7 in ihrer Veröffentlichung) und wir auf 5.84 eV. Der Wert von McDiarmid fällt hier also deutlich zu niedrig aus, unserer liegt um etwa 0.11 eV über dem Experiment (5.73 eV).

Ein naheliegender Variante dieses Vorgehens ist es, auch den Wert für die **vertikale** Anregung  $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$  durch Extrapolation zu bekommen. Die einzelnen experimentellen Werte und die Ergebnisse der Extrapolation aus den Daten von Hexatrien und Octatetraen sind in Abbildung C.1b zu finden. Letztere liegen bei 5.87 eV ( $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ ) und 6.04 eV für die Anregung zum  $2^1A_g$ -Zustand (siehe Abbildung C.1b). Der Wert für die Anregung zum  $1^1B_u$ -Zustand ist somit in guter Übereinstimmung zum spektroskopischen Wert von 5.91 eV, wohingegen die extrapolierte Anregungsenergie zum optisch verbotenen Zustand stark unterschätzt wird. Ein Grund dafür ist die experimentelle Unsicherheit in der Anregungsenergie von Hexatrien. Der hier angesetzte Wert von 4.8 eV ist selber wiederum nur eine Schätzung von McDiarmid. Alle Werte unter 4.7 eV führen zur richti-

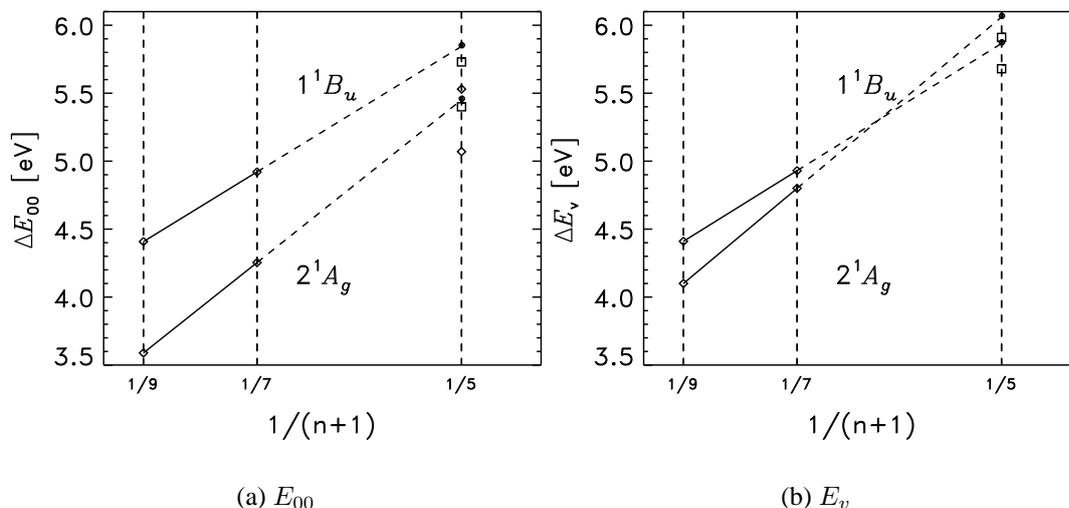


Abbildung C.1: (a) Spektroskopische 0-0 Anregungsenergien [193] des  $1^1B_u$  und  $2^1A_g$ -Zustands in Polyenen mit  $n = 6$  und  $n = 8$  gegen  $1/(n + 1)$  aufgetragen. Gestrichelte Linien: Lineare Extrapolation von längeren Polyenen zu Butadien ( $1/(n + 1) = 1/5$ ) (als obere Grenze). Zusätzlich ist noch die von McDiarmid geschätzte untere Grenze angegeben (Raute) und die spektroskopischen Werte für  $E_{00}(1^1B_u)$  und  $E_{00}(2^1A_g)$  von Chadwick et al. [189, 190] (Quadrate). (b) Wie (a), aber für die vertikalen Anregungsenergien [193]. Hier sind wiederum die (für  $2^1A_g$  geschätzten) experimentellen Ergebnisse von Chadwick et al. [189, 190] als Quadrate eingezeichnet

gen Zustandsreihenfolge. Klärende experimentelle Daten darüber sind nicht verfügbar.

Diese Argumentation zeigt insgesamt deutlich auf, wie schwierig es in Fall der kurzen Polyene schon ist, eindeutige und verlässliche Aussagen aus Extrapolationen zu bekommen. Weitere präzise Experimente sind hier unbedingt erforderlich.

# Anhang D

## Numerische Ergebnisse von Testrechnungen

Die Rechnungen zur Verifikation der analytischen IS/MRCI-Gradienten und zur Darstellung externer Potentiale wurde jeweils anhand des MBMH<sup>+</sup>-Ions durchgeführt. Abbildung D.1 zeigt die Nummerierung der kartesischen Freiheitsgrade, für die die Gradienten berechnet wurden.

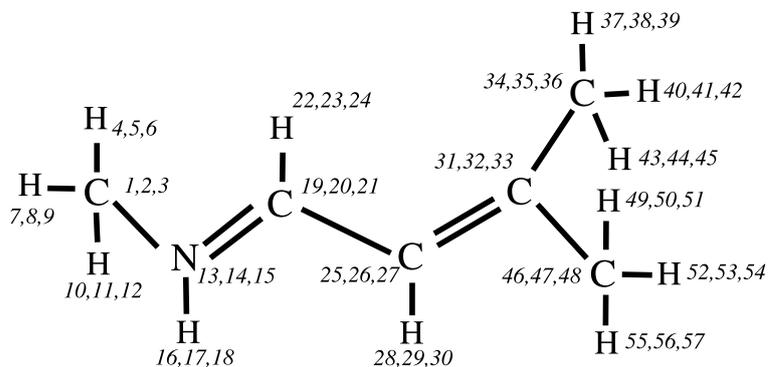


Abbildung D.1: Numerierung der  $x, y, z$ -Koordinaten an den Atomen des Schiffbasekations MBMH<sup>+</sup> in den Gradientenrechnungen.

### D.1 Verifikation der analytischen IS/MRCI-Gradienten

Der Vergleich zwischen analytischen und „finite-Differenzen“-Gradienten wurde in der Grundzustandskonformation von MBMH<sup>+</sup> durchgeführt. Die MNDO/IS/MRCI-Rechnung bezieht sich auf den  $S_1$ -Zustand; als Selektionsparameter dienten  $\eta_2 = 95\%$

(Seite 36) und  $v_\zeta = 2.0 \cdot 10^{-3}$  (Seite 37). Die „finite Differenzen“-Gradienten wurden mit einer Schrittweite von  $\delta\mathbf{R} = 10^{-2} \text{ \AA}$  berechnet. Anhand von Tabelle D.1 sieht man, daß die Abweichungen beider methoden voneinander hinreichend klein sind.

## D.2 Verifikation der Behandlung einer externen Punktladung

Hier wurde ein System aus dem Schiffbasekation MBMH<sup>+</sup> und einer Punktladung der Grösse  $1e$  gewählt, die sich in einem Abstand von ca.  $3 \text{ \AA}$  von der C = N leicht unterhalb der Molekülebene befindet. In der ersten Rechnung wurde die externe Punktladung durch EGO behandelt, und in der zweiten direkt durch die in MNDO97 bereits vorhandenen Routinen. Wieder wurden Gradienten berechnet, da sie (i) empfindlicher sind als nur Energieberechnungen und (ii) da sie im QM/MM-Modus ständig gebraucht werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle D.1 dargestellt. Hier läßt sich entnehmen, daß der relative Fehler bei den meisten Atomen sehr klein ist. Nur bei den schweren Atomen, die der externen Punktladung räumlich sehr nahe kommen, kann dieser um die 10% annehmen. Gemessen an der Tatsache, daß in der EGO-Rechnung das Potential der Punktladung an den QM-Atomen jeweils durch Taylorentwicklung vom Schwerpunkt des molekularen Systems aus berechnet wird, und nicht einzeln zwischen jedem QM-Atom und der Punktladung (wie im Fall der MNDO-Behandlung), ist der Fehler erklärbar.

$i$	Num. vs. analyt. Gradienten			Externe Punktladung		
	$\nabla_i(\text{num})$	$\nabla_i(\text{ana})$	$ \Delta\nabla_i $	$\nabla_i(\text{EGO})$	$\nabla_i(\text{MNDO})$	$ \Delta\nabla_i $
1	-21724.5	-21725.8	1.3	932.9	936.4	3.5
2	-24781.6	-24782.0	0.4	355.5	364.8	9.3
3	5591.2	5592.8	1.5	-8.2	1.3	9.5
4	-703.0	-701.0	2.0	-62.2	-62.2	0.0
5	-23.8	-23.9	0.1	-349.8	-349.8	0.0
6	24344.4	24343.5	0.9	-189.2	-189.2	0.0
7	-980.5	-980.2	0.3	-64.1	-64.1	0.0
8	453.8	454.6	0.8	-346.8	-346.8	0.0
9	-30339.2	-30338.3	0.9	194.2	194.2	0.0
10	23575.3	23574.8	0.5	-374.8	-374.8	0.0
11	24439.4	24438.6	0.8	-683.2	-683.3	0.0
12	422.9	423.9	1.0	3.6	3.6	0.0
13	-17024.3	-17023.9	0.4	-810.0	-891.0	81.0
14	-9121.6	-9120.7	0.9	1546.0	1531.5	14.5
15	-11073.5	-11070.4	3.1	-91.6	-86.0	5.6
16	16638.9	16640.9	2.0	911.8	911.5	0.3
17	8381.7	8382.5	0.9	3512.0	3510.2	1.8
18	11070.8	11070.0	0.8	-22.7	-22.7	0.0
19	23453.7	23451.7	2.0	4630.5	4691.0	60.5
20	-27700.3	-27703.0	2.7	-3600.0	-3608.2	8.3
21	-20120.0	-20120.1	0.1	124.6	49.3	75.2
22	-22878.6	-22880.6	2.0	-579.1	-579.1	0.0
23	29096.7	29097.0	0.3	-2348.4	-2348.4	0.0
24	19890.6	19896.6	6.0	15.5	15.5	0.0
25	28067.9	28071.8	3.9	-1466.9	-1581.1	114.2
26	21453.8	21452.6	1.2	6907.6	6915.5	7.9
27	20028.8	20022.9	5.9	-162.4	-160.4	1.9
28	-26204.9	-26224.1	19.2	567.3	567.1	0.3
29	-21966.8	-21962.2	4.6	452.6	452.7	0.0
30	-19834.6	-19828.8	5.8	-0.8	-0.8	0.0
31	-4706.0	-4699.9	6.1	-5293.8	-5295.0	1.2
32	-67.7	-68.5	0.8	-1319.3	-1319.3	0.1
33	233.6	232.1	1.4	-15.8	-14.8	1.1
34	1106.6	1102.3	4.3	1335.6	1343.1	7.5
35	972.4	971.7	0.6	1140.1	1140.1	0.0
36	646.5	645.1	1.4	3.7	-2.5	6.2
37	-522.7	-522.6	0.1	-442.9	-442.9	0.0
38	560.4	560.2	0.1	452.6	452.6	0.0
39	-63.3	-64.7	1.4	-5.6	-5.6	0.0
40	174.6	173.7	0.9	527.5	527.5	0.0
41	-112.5	-113.1	0.7	-48.9	-48.9	0.0
42	231.4	231.2	0.2	884.7	884.7	0.0
43	446.9	449.2	2.3	535.8	535.8	0.0
44	-332.0	-331.3	0.7	-62.6	-62.5	0.0
45	-643.4	-644.0	0.7	-878.8	-878.8	0.0
46	589.4	590.0	0.6	2040.9	2036.9	3.9
47	-771.1	-767.2	3.9	165.7	167.4	1.8
48	-13.1	-3.8	9.4	5.7	8.2	2.5
49	383.7	391.8	8.1	295.3	295.3	0.0
50	-31.5	-31.4	0.0	-226.9	-226.9	0.0
51	639.5	640.6	1.1	838.3	838.4	0.0
52	-511.8	-514.8	3.1	-1029.1	-1029.1	0.0
53	-395.5	-395.9	0.4	-810.6	-810.6	0.0
54	20.6	21.8	1.2	1.3	1.3	0.0
55	826.2	826.7	0.5	303.0	303.0	0.0
56	-57.5	-58.1	0.6	-239.8	-239.8	0.0
57	-1049.2	-1050.5	1.3	-831.8	-831.8	0.0

Tabelle D.1: Differenzen in berechneten Gradienten (a.u.) bei Freiheitsgrad  $i$  (Abbildung D.1) für numerische vs. analytische Gradienten (Spalten 2-5) und für MNDO vs. EGO Behandlung einer externen Ladung (siehe Text)



# Literaturverzeichnis

- [1] J. K. Lanyi und H. Luecke. Bacteriorhodopsin. *Curr. Opin. Struc. Biol.*, 11:415–419, 2001.
- [2] U. Haupts, J. Tittor und D. Oesterhelt. Closing in on bacteriorhodopsin: progress in understanding the molecule. *Ann. Rev. Biophys. Biophys. Chem.*, 28: 367–399, 1999.
- [3] H. Luecke, B. Schobert, H.-T. Richter, J.-P. Cartailler und J. K. Lanyi. Structure of bacteriorhodopsin at 1.55 Å resolution. *J. Mol. Biol.*, 291: 899–911, 1999.
- [4] M. Zimmer. Green fluorescent protein (GFP): Applications, structure, and related photophysical behavior. *Chem. Rev.*, 102: 759–781, 2002.
- [5] V. Molina und M. Merchan. On the absorbance changes in the photocycle of the photoactive yellow protein: A quantum-chemical analysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 98: 4299–4304, 2001.
- [6] A. Brünger. *X-PLOR Manual*. The Howard Hughes Medical Institute and Department of Molecular Biophysics and Biochemistry, Yale University, New Haven, 1992.
- [7] M. Head-Gordon. Quantum chemistry and molecular processes. *J. Phys. Chem.*, 100: 32130–13225, 1996.
- [8] M. C. Strain, G. E. Scuseria und M. J. Frisch. Achieving linear scaling for the electronic quantum coulomb problem. *Science*, Seite 51–53, 1996.
- [9] J. J. P. Stewart. Application of localized molecular orbitals to the solution of semiempirical self-consistent field equations. *Int. J. Quantum Chem.*, 58: 133–146, 1996.
- [10] S. J. Tittmuss, P. L. Cummins, A. A. Bliznyuk, A. P. Rendell und J. E. Gready. Comparison of linear-scaling semiempirical methods and combined quantum mechanical/molecular mechanical methods applied to enzyme reactions. *Chem. Phys. Lett.*, 320: 169–176, 2000.
- [11] D. Bakowies. *Hybridmodelle zur Kopplung quantenchemischer und molekülmechanischer Verfahren*. Dissertation, Universität Zürich, 1994.
- [12] D. Bakowies und W. Thiel. Semiempirical treatment of electrostatic potentials and partial charges in combined quantum mechanical and molecular mechanical approaches. *J. Comp. Chem.*, 17: 87–108, 1996.
- [13] J. Gao. Hybrid quantum and molecular mechanical simulations: An alternative avenue to solvent effects in organic chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 29: 298–305, 1996.

- [14] G. Monard und K. M. Merz. Combined quantum mechanical/ molecular mechanical methodologies applied to biomolecular systems. *Acc. Chem. Res.*, 32: 904–911, 1999.
- [15] G. Gogonea, D. Suarez, A. van der Vaart und K. W. Merz. New developments in applying quantum mechanics to proteins. *Curr. Opin. Struc. Biol.*, 11: 217–223, 2001.
- [16] J. Hutter, B. Ballone, M. Bernasconi, P. Focher, E. Fois, S. Goedecker, D. Marx, M. Parinello und M. Tuckerman. *CPMD Version 3.0*, 1995.
- [17] M. Eichinger, H. Grubmüller und H. Heller. *User Manual for EGO\_VIII, Release 2.0*. Theoretische Biophysik, Institut für Medizinische Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstr. 67, D-80585 München, 1995. Electronic access: <http://www.imo.physik.uni-muenchen.de/ego.html>.
- [18] M. Eichinger, P. Tavan, J. Hutter und M. Parrinello. A hybrid method for solutes in complex solvents: Density functional theory combined with empirical force fields. *J. Chem. Phys.*, 110: 10452–10467, 1999.
- [19] M. Eichinger. *Berechnung molekularer Eigenschaften in komplexer Lösungsumgebung: Dichtefunktionaltheorie kombiniert mit einem Molekularmechnik-Kraftfeld*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1999.
- [20] D. Frenkel. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Academic Press, San Diego (u.a.), 2002.
- [21] N. Diaz, D. Suarez, T. L. Sordo und K. M. Merz. Acylation of class A beta-lactamases by penicillins: A theoretical examination of the role of serine 130 and the beta-lactam carboxylate group. *J. Phys. Chem. B*, 105: 11302–11313, 2001.
- [22] C. D. Berweger, W. Thiel und W. F. van Gunsteren. Molecular-dynamics simulation of the beta domain of metallothionein with a semiempirical treatment of the metal core. *Proteins*, 41: 299–315, 2000.
- [23] G. Mathias. *Anwendung von QM/MM-Hybridmethoden zur Berechnung der Schwingungsspektren von biologischen Chromophoren in situ*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2000.
- [24] J. Quenneville, M. Ben-Nun und T. J. Martinez. Photochemistry from first principles - advances and future prospects. *J. Photochem. Photobiol. A*, 144: 229–235, 2001.
- [25] W. Koch und M. C. Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. Wiley-VCH, New York, Weinheim, 2001.
- [26] R. G. Parr und W. Yang. Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 46: 701–728, 1995.
- [27] E. K. U. Gross, J. F. Dobson und M. Petersilka. Density-functional theory of time-dependent phenomena. *Top. Curr. Chem.*, 181: 81–172, 1996.
- [28] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, 256: 454–464, 1996.
- [29] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant,

- S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle und J. A. Pople. *Gaussian 98 (Revision A.7)*, 1998.
- [30] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system TURBOMOLE. *Chem. Phys. Lett.*, 162: 165–169, 1989.
- [31] C.-P. Hsu, S. Hirata und M. Head-Gordon. Excitation energies from time-dependent density functional theory for linear polyene oligomers: butadiene to decapentaene. *J. Phys. Chem. A*, 105: 451–458, 2001.
- [32] D. J. Tozer und N. C. Handy. On the determination of excitation energies using density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2: 2217–2121, 2000.
- [33] R. J. Cave. *Modern electronic structure theory and applications in organic chemistry*, Seite 197–255. World Scientific, Singapore, 1997.
- [34] I. Frank, J. Hutter, d. Marx und M. Parinello. Molecular dynamics in low-spin excited states. *J. Chem. Phys.*, 108: 4060–4069, 1998.
- [35] G. Molteni, I. Frank und M. Parinello. An excited state density functional theory study of the rhodopsin chromophore. *J. Am. Chem. Soc.*, 121: 12777–12783, 1999.
- [36] P. Tavan und K. Schulten. An efficient approach to CI: General matrix element formulas for spin-coupled particle-hole excitations. *J. Chem. Phys.*, 72: 3547–3576, 1980.
- [37] P. Tavan und K. Schulten. The low-lying electronic excitations in long polyenes: A PPP-MRDCI study. *J. Chem. Phys.*, 85: 6602–6609, 1986.
- [38] P. Tavan und K. Schulten. Quasi-particle excitations in polyenes and polyacetylene. In A. J. Heeger, J. Orenstein und D. Ulrich, Herausgeber, *Nonlinear Optical Properties of Polymers*, Seite 163–170, Pittsburgh, 1988. Materials Research Society.
- [39] M. F. Grossjean und P. Tavan. Wavelength regulation in bacteriorhodopsin and halorhodopsin: A Pariser-Parr-Pople multireference double excitation configuration interaction study of retinal dyes. *J. Chem. Phys.*, 88: 4884–4896, 1988.
- [40] J. Olsen, D. L. Yeager und P. Jørgensen. Optimization and characterisation of a multiconfigurational self-consistent field MCSCF state. *Adv. Chem. Phys.*, 54: 1–176, 1983.
- [41] B. O. Roos. *Ab-initio methods in quantum chemistry II*. Wiley, New York, 1987.
- [42] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, P. Å. Malmquist, I. Serrano-Andrés, K. Pierloot und M. Merchán. Multiconfigurational perturbation theory: applications in electronic spectroscopy. *Adv. Chem. Phys.*, 43: 219–329, 1996.
- [43] J. Finley, P. A. Malmquist, B. Roos und L. Serrano-Andrés. The multi-state CASPT2 method. *Chem. Phys. Lett.*, 288: 299–306, 1998.

- [44] J. Olsen und P. Jørgensen. Linear and nonlinear response functions for an exact state and for an MCSCF state. *J. Chem. Phys.*, 82: 3235–3264, 1985.
- [45] J. F. Stanton und R. J. Bartlett. The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties. *J. Chem. Phys.*, 98: 7029–7039, 1993.
- [46] L. Adamowicz und R. J. Bartlett. Direct-coupled calculations on excited-states. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, 19: 217–220, 1985.
- [47] G. A. Segal. *Semiempirical methods of electronic structure calculation*. Plenum Press, New York u.a., 1977.
- [48] W. Thiel. Perspectives on semiempirical molecular orbital theory. *Adv. Chem. Phys.*, 93: 703–757, 1996.
- [49] W. Thiel. *Semiempirical methods. NIC series vol. 1*, Seite 233–255. John von Neumann Institute, Jülich, 2000.
- [50] M. J. Field, P. A. Bash und M. Karplus. A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulation. *J. Comp. Chem.*, 11: 700–733, 1990.
- [51] W. Antoczak, G. Monrad, M. Ruiz-Lopez und J. L. Rivail. Modeling of peptide hydrolysis by thermolysin. a semiempirical and QM/MM study. *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 8825–8833, 1998.
- [52] E. R. Bittner und D. S. Kosov. Car-Parinello molecular dynamics on excited state surfaces. *J. Chem. Phys.*, 110: 6645–6656, 1999.
- [53] N. L. Doltsinis und D. Marx. Nonadiabatic Car-Parinello Molecular Dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 88: 166402, 2002.
- [54] S. Spörlein, H. Carstens, H. Satzger, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, P. Tavan, W. Zinth und J. Wachtveitl. Ultrafast spectroscopy reveals subnanosecond peptide conformational dynamics and validates molecular dynamics simulation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99: 7998–8002, 2002.
- [55] M. S. Dewar und W. Thiel. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximation and parameters. *J. Am. Chem. Soc.*, 99: 4899–4907, 1977.
- [56] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy und J. J. P. Stewart. The development and use of quantum-mechanical molecular models. 76. AM1-A new general-purpose quantum-mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107: 3902, 1985.
- [57] W. Thiel. *MNDO97, Version 5.0*, 1997.
- [58] B. T. Sutcliffe. *Methods in molecular physics*. Plenum Press, New York, 1992.
- [59] W. Kutzelnigg. *Einführung in die theoretische Chemie. Band 2*. Verlag Chemie, Weinheim, 1993.
- [60] J. P. Grivet. The hydrogen molecular ion revisited. *J. Chem. Edu.*, 79: 127–132, 2002.
- [61] C. G. Barraclough und J. R. Mooney. Higher-order finite difference solutions of the Schrödinger equation of the helium atom. *J. Phys. Chem.*, 54: 35–44, 1971.
- [62] J. K. L. MacDonald. Successive approximations by the Rayleigh-Ritz variation method. *Phys. Rev.*, 43: 830–833, 1933.

- [63] A. Szabo und N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1989.
- [64] D. B. Cook. *Handbook of computational chemistry*. Oxford University Press, Oxford, New York, 1998.
- [65] P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev.*, 136: B864–B871, 1964.
- [66] E. Runge und E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52: 997–1000, 1984.
- [67] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida und D. R. Salahub. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionisation threshold. *J. Chem. Phys.*, 108: 4439–4449, 1997.
- [68] A. Görling. New KS method for molecules based on an exchange charge density generating the exact local KS exchange potential. *Phys. Rev. Lett.*, 83: 5459–5462, 1999.
- [69] A. Görling. Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem. *Phys. Rev. A*, 59: 3359–3374, 1999.
- [70] F. Furche. On the density matrix based approach to time-dependent density functional response theory. *J. Chem. Phys.*, 114: 5982–5992, 2001.
- [71] M. S. Lee und M. Head-Gordon. Polarized atomic orbitals for self-consistent field electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.*, 107: 9085–9095, 1997.
- [72] M. S. Lee und M. Head-Gordon. Extracting polarized atomic orbitals from molecular orbital calculations. *Int. J. Quantum Chem.*, 76: 169–184, 2000.
- [73] G. Chambaud, M. Gérard-Aïn, E. Kassab, B. Lévy und P. Pernot. Valence bond calculations with polarized atomic orbitals. *Chem. Phys.*, 90: 271–289, 1984.
- [74] P. O. Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. III. Extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects. *Phys. Rev.*, 97: 1509–1520, 1955.
- [75] P. E. M. Siegbahn. *Lecture notes in quantum chemistry: European summer school in quantum chemistry*, Seite 255–293. Springer, New York, 1992.
- [76] J. H. Summerfield, G. S. Beltrame und J. G. Loeser. A simple model for understanding electron correlation methods. *J. Chem. Edu.*, 76: 1430–1438, 1999.
- [77] W. T. Borden und E. R. Davidson. The importance of including dynamic electron correlation into *ab-initio* calculations. *Acc. Chem. Res.*, 29: 67–75, 1996.
- [78] P. O. Löwdin. The historical development of the electron correlation problem. *Int. J. Quantum Chem.*, 55: 77–102, 1995.
- [79] M. Endmann. *Weiterentwicklung des Konfigurationswechselwirkungs-Programmes MRDCI*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1997.
- [80] J. J. C. Mulder. On the number of configurations in an  $n$ -electron system. *Mol. Phys.*, 10: 479–488, 1966.
- [81] R. R. Hosteny, T. H. Dunning, R. R. Gilman und A. Pipano. *Ab-initio* study of the  $\pi$ -electron states of *trans*-butadiene. *J. Chem. Phys.*, 62: 4764–4779, 1975.

- [82] C. W. Murray, S. C. Racine und E. R. Davidson. Improved algorithms for the lowest few eigenvalues and associated eigenvectors of large matrices. *J. Comp. Chem.*, 1103: 382–389, 1992.
- [83] B. O. Roos. A new method for large-scale CI calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 15: 153–159, 1972.
- [84] I. Shavitt. The iterative calculation of several of the lowest or highest eigenvalues and corresponding eigenvectors of very large symmetric matrices. *J. Chem. Phys.*, 11: 90–108, 1973.
- [85] E. R. Davidson. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Chem. Phys.*, 17: 87–94, 1975.
- [86] R. Pauncz. *Spin Eigenfunctions*. Plenum, New York, 1979.
- [87] J. Karwowski. Calculation of the one-electron coupling coefficients in the configuration interaction method. *Chem. Phys. Lett.*, 124: 442–446, 1986.
- [88] J. Stewart. *MOPAC 2000*, 1999.
- [89] T. Helgaker, J. H. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. D. E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. M. P. Norman, M. J. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor und O. Vahtras. *DALTON, version 1.2*, 2001.
- [90] E. Rossi, G. L. Bendazzoli und S. Evangelisti. Full configuration interaction algorithm on a massively parallel architecture: Direct-list implementation. *J. Comp. Chem.*, 19: 658–672, 1998.
- [91] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34: 1293, 1929.
- [92] J. C. Slater. Molecular energy levels and valence bonds. *Phys. Rev.*, 38: 1109, 1931.
- [93] E. U. Condon. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 36: 1121, 1930.
- [94] W. Duch und J. Karwowski. Symmetric group approach to configuration interaction methods. *Comp. Phys. Rep.*, 2: 93–170, 1985.
- [95] R. Pauncz. *The symmetric group in quantum chemistry*. CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [96] J. Karwowski. Symmetric-group based methods in quantum chemistry. *J. Math. Chem.*, 23: 127–149, 1998.
- [97] J. Karwowski. *Methods in Computational Molecular Physics*, Seite 65–98. Plenum Press, New York, 1992.
- [98] M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro und T. Kimura. *Tables of molecular integrals*. Maruzen, Tokyo, 1963.
- [99] K. Ruedenberg. Expectation Values of Many-Fermion Spin Eigenstates. *Phys. Rev. Lett.*, 27: 1105–1108, 1971.
- [100] J. Karwowski. Matrix elements of one- and two-electron operators. *Theoret. Chim. Acta*, 29: 151–166, 1973.

- [101] V. Pleß. *Ein direktes, individuell-selektierendes Multireferenz- Konfigurationswechselwirkungsverfahren*. Dissertation, Universität Bonn, 1994.
- [102] W. Duch und J. Karwowski. A multireference direct CI program based on the symmetrical group graphical approach. *Theoret. Chim. Acta*, 71: 187–199, 1987.
- [103] M. McMurchie, S. T. Elbert, S. R. Langhoff, E. R. Davidson und D. Feller. *MELDF program*, 1993.
- [104] A. Guldberg, S. Rettrup, G. L. Bendalozzi und P. Palmeri. A new symmetric group program for direct configuration interaction studies in molecules. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, 21: 513–521, 1987.
- [105] C. R. Sarma und S. Rettrup. A new programmable spin-free ci method. *Theoret. Chim. Acta*, 46: 63–72, 1977.
- [106] J. Paldus. *The Unitary Group for the Evaluation of Electronic Energy Matrix Elements*, Seite 1–49. Springer, Berlin, 1981.
- [107] F. A. Matsen. *The unitary group in quantum chemistry*. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [108] P. E. S. Wormer. *The Unitary Group for the Evaluation of Electronic Energy Matrix Elements*, Seite 286–296. Springer, Berlin, 1981.
- [109] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, M. S. G. S. T. Elbert, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis und J. A. Montgomery. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comp. Chem.*, 14: 1347–1363, 1993.
- [110] H. Dachsel, H. Lischka, R. Shepard, J. Nieplocha und R. J. Harrison. A massively parallel multireference configuration interaction program - the parallel COLUMBUS program. *J. Comp. Chem.*, 18: 430–448, 1997.
- [111] H. Lischka, R. Shepard, R. M. Pitzer, I. Shavitt, M. Dallos, T. Müller, P. G. Szalay, M. Seth, G. S. Kedziora, S. Yabushita und Z. Zhang. High-level multireference methods in the quantum-chemistry program system COLUMBUS: Analytic MR-CISD and MR-AQCC gradients and MR-AQCC-LRT for excited states, GUGA spin-orbit CI and parallel CI density. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3: 664–673, 2001.
- [112] K. Andersson, M. P. Fülscher, P. A. M. R. Lindh, J. Olsen, B. O. Roos und P. O. Widmark. *MOLCAS*, 1992.
- [113] A. Koslowski, M. E. Beck und W. Thiel. Implementation of a general multireference configuration interaction procedure with analytic gradients in a semiempirical context using the graphical unitary group approach. eingereicht, 2002.
- [114] J. Olsen, P. Jørgensen und H. J. A. Jensen. Determinant-based configuration interaction algorithms for complete and restricted active space configuration interaction spaces. *J. Chem. Phys.*, 89: 2185–2192, 1988.
- [115] J. B. Foresman, M. H.-G. ans J. A. Pople und M. J. Frisch. Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *J. Phys. Chem.*, 96: 135–149, 1992.
- [116] G. E. Scuseria und H. F. S. III. Variational studies of the importance of triple and quadruple excitations on the barrier height for  $F + H_2 \rightarrow FH + H$ . *J. Chem. Phys.*, 88: 7024–7026, 1988.

- [117] R. J. Harrison und N. C. Handy. Full CI calculations on BH, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, and HF. *Chem. Phys. Lett.*, 95: 387–391, 1983.
- [118] P. J. Bruna und S. D. Peyerimhoff. *Ab-initio methods in quantum chemistry II*, Seite 1–97. Wiley, New York, 1987.
- [119] R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff. CI method for the study of general potentials. *Theoret. Chim. Acta*, 12: 183–199, 1968.
- [120] R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff. Individualized configuration selection in CI calculations with subsequent energy extrapolation. *Theoret. Chim. Acta*, 35: 33–58, 1974.
- [121] R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff. Energy extrapolation in CI calculations. *Theoret. Chim. Acta*, 39: 217–228, 1975.
- [122] E. R. Davidson und D. W. Silver. Size consistency effects in the dilute helium gas electronic structure. *Chem. Phys. Lett.*, 52: 403–406, 1977.
- [123] L. Meissner. Size-consistency corections for configuration interaction calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 146: 204–210, 1988.
- [124] R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff. *New horizon in quantum chemistry*. Reidel, Dordrecht, 1983.
- [125] B. Engels, V. Pleß und H. U. Suter. *Direct MRDCI*, 1993.
- [126] B. Huron, J. P. Malrieu und P. Rancurel. Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions. *J. Chem. Phys.*, 58: 5745–5759, 1973.
- [127] S. Evangelisti, J. P. Daudey und J. P. Malrieu. Convergence of an improved CIPSI algorithm. *Chem. Phys.*, 75: 91–102, 1983.
- [128] A. Povill, J. Rubio und F. Illas. Treating large intermediate spaces in the CIPSI method through a direct selected CI algorithm. *Theoret. Chim. Acta*, 82: 229–238, 1992.
- [129] R. J. Harrison. Approximating full configuration interaction with selected configuration interaction and perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 94: 5021–5031, 1991.
- [130] R. G. Parr. *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*. Benjamin, New York, 1963.
- [131] P. Tavan und K. Schulten. The 2Ag-1Bu energy gap in the polyenes: An extended configuration interaction study. *J. Chem. Phys.*, 70: 5407–5413, 1979.
- [132] P. Tavan und K. Schulten. Correlation effects in the spectra of polyacenes. *J. Chem. Phys.*, 70: 5414–5421, 1979.
- [133] K. Schulten, U. Dinur und B. Honig. The spectra of carbonium ions, cyanine dyes, and protonated Schiff base polymeres. *J. Chem. Phys.*, 73: 3927–3935, 1980.
- [134] P. Tavan und K. Schulten. Electronic excitations in finite and infinite polyenes. *Phys. Rev. B*, 36: 4337–4358, 1987.
- [135] T. Sashima, H. Nagae, M. Kuki und Y. Koyama. A new singlet excited state of all-*trans*-spheroidene as detected by resonance-Raman excitation profiles. *Chem. Phys. Lett.*, 299: 187–194, 1999.

- [136] T. Sashima, Y. Koyama, T. Yamada und H. Hashimoto. The  $1\text{Bu}^+$ ,  $1\text{Bu}^-$ , and  $2\text{Ag}^-$  energies of crystalline lycopene,  $\beta$ -carotene and Mini-9- $\beta$ -carotene as determined by resonance-Raman excitation profiles: Dependence of the  $1\text{Bu}^-$  state energy on the conjugation length. *J. Phys. Chem. B*, 104: 5011–5019, 2000.
- [137] R. Fujii, T. Ishikawa, Y. Koyama, M. Taguchi, Y. Isobe, H. Nagae und Y. Wanatabe. Florescence spectroscopy of all-*trans*-anhydrorhodovibrin and Spirilloxanthin: Detection of the  $1\text{Bu}^-$  fluorescence. *J. Phys. Chem. A*, 105: 5348–5355, 2001.
- [138] R. Serber. Extension of the Dirac vector model to include several configurations. *Phys. Rev.*, 45: 461, 1934.
- [139] M. Hanrath und B. Engels. New algorithms for an individually selecting MR-CI program. *Chem. Phys.*, 225: 197–202, 1997.
- [140] W. Duch und J. Karwowski. *The Unitary Group for the Evaluation of Electronic Energy Matrix Elements*, Seite 260–271. Springer, Berlin, 1981.
- [141] W. Duch. *GRMS or Graphical Representation of Model Spaces*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1986.
- [142] I. Shavitt. Graph theoretical concepts for the Unitary Group Approach to the many-electron correlation problem. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, 11: 131–148, 1977.
- [143] I. Shavitt. Matrix element evaluation in the Unitary Group Approach to the electron correlation problem. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, 12: 5–32, 1978.
- [144] W. Duch und J. Karwowski. Symmetric Group Graphical Approach to the direct configuration interaction method. *Int. J. Quantum Chem.*, 22: 783–824, 1982.
- [145] C. D. Sherrill und H. F. Schaefer. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. *Adv. Quantum. Chem.*, 34: 143–269, 1999.
- [146] C. R. Sarma, P. Palmeri und S. Rettrup. A graphical scheme for addressing determinants in large configuration interaction treatments. *Mol. Phys.*, 98: 1851–1856, 2000.
- [147] P. E. M. Siegbahn. Generalisations of the direct CI method based on the graphical unitary group approach. II. Single and double replacements from any set of reference configurations. *J. Chem. Phys.*, 72: 1647–1656, 1980.
- [148] P. E. M. Siegbahn. Direct Configuration interaction with a reference state composed of many reference configurations. *Int. J. Quantum Chem.*, 18: 1229–1242, 1980.
- [149] B. R. Brooks und H. F. Schaefer III. The graphical unitary group approach to the electron correlation problem. Methods and preliminary applications. *J. Chem. Phys.*, 70: 5092–5106, 1979.
- [150] B. R. Brooks, W. D. Laidig, P. S. Saxe, N. C. Handy und H. F. S. III. The loop-driven graphical unitary group approach: A powerful method for the variational description of electron correlation. *Physica Scripta*, 21: 312–322, 1980.
- [151] F. Stephan und W. Wenzel. An algorithm for the multi-reference configuration interaction method on distributed memory architectures. *J. Chem. Phys.*, 108: 1015–1022, 1998.

- [152] P. Stampfuss, W. Wenzel und H. Keiter. The parallel implementation of configuration-selecting multireference configuration interaction method. *J. Comp. Chem.*, 20: 1559–1570, 1998.
- [153] P. Strodel und P. Tavan. A revised MRCI algorithm. I. Efficient combination of spin-adaption with individual configuration selection coupled to an effective valence-shell Hamiltonian. *J. Chem. Phys.*, 117: 4667–4676, 2002.
- [154] B. Engels, V. Pleß und H.-U. Suter. *Direct MRD-CI*, 1993.
- [155] M. Hanrath. *Ein individuell selektierendes, intern-extern separiertes Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungsverfahren*. Dissertation, Universität Bonn, 1999.
- [156] R. J. Buenker und R. A. Phillips. Implementation of the table CI method: matrix elements between configurations with the same number of open shells. *J. Mol. Struc.*, 123: 291–300, 1985.
- [157] B. Engels, 2002. Private Mitteilung.
- [158] J. J. P. Stewart. Optimization of the parameters of semiempirical methods. 1. method. *J. Comp. Chem.*, 10: 209–220, 1989.
- [159] W. Weber. *Ein neues semiempirisches NDDO-Verfahren mit Orthogonalisierungskorrekturen*. Dissertation, Universität Zürich, 1996.
- [160] I. N. Levine. *Quantum chemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1991.
- [161] *AMPAC 6.0*, 1997.
- [162] D. A. Liotard und A. Holder. An implementation of configuration interaction in a general purpose semiempirical context. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 39: 587–593, 1999.
- [163] A. Schweig und W. Thiel. MNDOC study of excited states. *J. Am. Chem. Soc.*, 103: 1425–1431, 1981.
- [164] R. Izzo und M. Klessinger. Optimization of conical intersections using the semiempirical MNDOC-CI method with analytic gradients. *J. Comp. Chem.*, 21: 52–62, 2000.
- [165] S. Patchkovskii und W. Thiel. Analytical first derivatives of the energy for small CI expansions. *Theoret. Chem. Acc.*, 98: 1–4, 1997.
- [166] C. H. Martin und R. R. Birge. Reparametrizing MNDO for excited-state calculations by using ab-initio effective Hamiltonian theory: Application to the 2,4-pentadiene-1- iminium cation. *J. Phys. Chem. A*, 102: 852–860, 1998.
- [167] R. R. Birge, M. Z. Zgierski, L. A. Serrano-Andres und B. S. Hudson. Transition dipole orientation of linear polyenes: Semiempirical models and extrapolation to the infinite chain limit. *J. Phys. Chem. A*, 103: 2251–2255, 1999.
- [168] S. Grimme. MRD-CI studies of vertical excitation energies of unsaturated hydrocarbon molecules. *J. Comp. Chem.*, 15: 424–432, 1994.
- [169] S. Grimme. MO-theoretical investigation on the photodissociation of carbon-oxygen bonds in aromatic compounds. *Chem. Phys.*, 163: 313–330, 1992.
- [170] G. Granucci und M. Persico. Direct semiempirical simulation of photochemical processes with semiempirical wavefunctions. *J. Chem. Phys.*, 114: 10608–10615, 2001.

- [171] M. C. Zerner. *ZINDO program package*, 1973.
- [172] J. E. Ridley und M. C. Zerner. An Intermediate Neglect of Differential Overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and Azines. *Theoret. Chim. Acta*, 32: 111–134, 1973.
- [173] A. A. Voityuk, M. C. Zerner und N. Rösch. Extension of the Neglect of Diatomic Differential Overlap method to spectroscopy. NDDO-G parametrization and results for organic molecules. *J. Phys. Chem.*, 103: 4553–4559, 1999.
- [174] S. Marguet, A. Germain und P. Millie. Electronic states of multichromophoric phenylethynylbenzene derivatives: exciton theory and CS-INDO-CIPSI calculations. *Chem. Phys.*, 208: 351–373, 1996.
- [175] H. Houjou, Y. Inoue und M. Sakurai. Study of the Opsin shift in bacteriorhodopsin: Insights from QM/MM-calculations with electronic polarization effects of the protein environment. *J. Phys. Chem. B*, 105: 667–879, 2001.
- [176] M. Kolb und W. Thiel. Beyond the MNDO model-methodological considerations and numerical results. *J. Comp. Chem.*, 14: 775–789, 1993.
- [177] W. Weber und W. Thiel. Orthogonalisation corrections for semiempirical methods. *Theoret. Chem. Acc.*, 103: 495–506, 2000.
- [178] W. Weber, V. Helms, J. A. McCammon und P. W. Langhoff. Shedding light on the dark and weakly fluorescent states of green fluorescent proteins. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96: 6177–6182, 1999.
- [179] E. R. Davidson. *Reduced density matrices in quantum chemistry*. Academic Press, New York, San Fransisco, London, 1976.
- [180] S. Patchkovskii. *Analytical computation of first-order response properties in MNDO-methods*. Dissertation, Universität Zürich, 1997.
- [181] S. Grimme. private Mitteilung, 2002.
- [182] B. Besel. *Zeitaufgelöste Fluoreszenz eines Hemicyanin- Farbstoffs in einer Nervenmembran*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1997.
- [183] P. Fromherz. Monopol-dipol model for symmetrical solvatochromism of hemicyanine dyes. *J. Phys. Chem.*, 99: 7188–7192, 1995.
- [184] N. Danneberg, 1998. Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [185] P. Strodel und P. Tavan. A revised MRCI algorithm coupled to an effective valence-shell Hamiltonian. II. Application to the valence excitations of butadiene. *J. Chem. Phys.*, 117: 4677–4683, 2002.
- [186] W. C. Price und A. D. Walsh. The absorption spectra of conjugated dienes in the vacuum ultra-violet. *Proc. Roy. Soc. London*, 174A: 220, 1940.
- [187] R. McDiarmid. An experimental estimate of Ryberg-valance mixing in conjugated dienes. *Chem. Phys. Lett.*, 188: 423–426, 1992.
- [188] D. G. Leopold, R. D. Pendley, J. L. Roebber, R. J. Hemley und V. Vaida. Direct absorption spectroscopy of jet-cooled polyenes. II. T the  $1^1\text{Bu} \leftarrow 1^1\text{Ag}$  transitions of butadienes and hexatrienes. *J. Chem. Phys.*, 81: 4218–4229, 1984.
- [189] R. R. Chadwick, D. P. Gerrity und B. S. Hudson. Resonance Raman spectroscopy of butadiene: Demonstration of a  $2^1\text{Ag}$  state below the  $1^1\text{Bu}$  V state. *Chem. Phys. Lett.*, 115: 24–28, 1985.

- [190] R. R. Chadwick, M. Z. Zgierski und B. S. Hudson. Resonance raman scattering of butadiene: Vibronic activity of a  $b_u$  mode demonstrates the presence of a  ${}^1A_g$  symmetry excited electronic state at low energy. *J. Chem. Phys.*, 95: 7204–7211, 1991.
- [191] L. J. Rothberg, D. G. Gerrity und V. Vaida. Electronic spectra of butadiene and its methyl derivatives: A multiphoton ionization study. *J. Chem. Phys.*, 73: 5508–5513, 1980.
- [192] R. McDiarmid und J. P. Doering. On the valence excited states of conjugated dienes. *Chem. Phys. Lett.*, 88: 602–606, 1982.
- [193] R. McDiarmid. On the electronic spectra of small polyenes. *Adv. Chem. Phys.*, 110: 177–214, 1999.
- [194] K. Schulten und M. Karplus. On the origin of a low-lying forbidden transition in polyenes and related molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 14: 305–309, 1972.
- [195] B. S. Hudson und B. E. Kohler. A low-lying weak transition in the polyene  $\alpha, \omega$ -diphenyloctatetraene. *Chem. Phys. Lett.*, 14: 299–304, 1972.
- [196] K. Schulten, I. Ohmine und M. Karplus. Correlation effects in the spectra of polyenes. *J. Chem. Phys.*, 64: 4422–4441, 1976.
- [197] A. C. Lasaga, R. J. Aerni und M. Karplus. Photodynamics of polyenes: the effect of electron correlation on potential surfaces. *J. Chem. Phys.*, 73: 5230–5243, 1980.
- [198] P. Tavan und K. Schulten. Evidence for a 13,14-cis cycle in bacteriorhodopsin. *Biophys. J.*, 81: 81–89, 1986.
- [199] U. Dinur, B. Honig und K. Schulten. On the nature of excited electronic states in cyanine dyes: implications for visual pigment spectra. *Chem. Phys. Lett.*, 72: 924–932, 1980.
- [200] U. Dinur, R. J. Hemley und M. Karplus. Equilibrium geometry and dynamics of the valence excited states of 1,3-butadiene. *J. Phys. Chem.*, 87: 924–932, 1983.
- [201] S. Ramasesha und Z. G. Soos. Correlated states in linear polyenes, radicals, and ions: Exact PPP transition moments and spin densities. *J. Chem. Phys.*, 80: 3278–3287, 1984.
- [202] J. Lappe und R. J. Cave. On the vertical adiabatic excitation energies of the  $2^1A_g$  state of *trans*-1,3-butadiene. *J. Phys. Chem. A*, 104: 2294–2300, 2000.
- [203] K. Nakayama, H. Nakano und K. Hirao. Theoretical study of the  $\pi \pi^*$  excited states of the linear polyenes: The energy gap between 1Bu and the  $2A_g$ . *Int. J. Quantum Chem.*, 66: 157–175, 1998.
- [204] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, I. Nebot-Gil, R. Lindh und B. O. Roos. Towards an accurate molecular orbital theory for excited states: Ethene, butadiene, and hexatriene. *J. Chem. Phys.*, 98: 3151–3162, 1993.
- [205] L. Serrano-Andrés, J. Sánchez-Marin und I. Nebot-Gil. Theoretical study of the low-lying states of *trans*-1,3-butadiene. *J. Chem. Phys.*, 97: 7499–7506, 1992.
- [206] B. O. Roos, M. Fülcher und P. Å. Malmquist. *Quantum Mechanical electronic structure calculations with chemical accuracy*, Seite 357–438. Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1995.

- [207] B. Ostojić und W. Domcke. Ab initio investigation of the potential energy surfaces involved in the photophysics of *s-trans*-butadiene. *Chem. Phys.*, 269: 1–10, 2001.
- [208] P. Cronstrand, O. Christiansen, P. Norman und H. Ångren. *Ab initio* modeling of excited state absorption of polyenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3: 2567–2575, 2001.
- [209] J. Cabrero, R. Caballol und J.-P. Malrieu. Efficiency of a controlled use of Davidson's correction for the calculation of excitation energies: vertical spectrum of *trans*-butadiene. *Mol. Phys.*, 100: 919–926, 2002.
- [210] R. K. Chaudhuri, A. Mudholkar, K. F. Freed, C. H. Martin und H. Sun. Application of the effective valence shell Hamiltonian method to accurate estimation of valence and Rydberg states oscillator strengths and excitation energies for  $\pi$  electron systems. *J. Chem. Phys.*, 106: 9252–9264, 1997.
- [211] R. L. Graham und K. F. Freed. *Ab initio* study of the *trans*-butadiene  $\pi$ -valence states using the effective valence shell Hamiltonian method. *J. Chem. Phys.*, 96: 1304–1316, 1992.
- [212] J.-P. Malrieu, I. Nesbot-Gil und J. Sanchez-Marin. Neutral versus ionic excited states of conjugated systems; their role in photoisomerizations. *Pure Appl. Chem.*, 56: 1241–1254, 1984.
- [213] S. Shih, R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff. Non-empirical calculations on the electronic spectrum of butadiene. *Chem. Phys. Lett.*, 16: 385–393, 1972.
- [214] R. J. Buenker, S. Shih und S. D. Peyerimhoff. All-valence-electron CI treatment of the electronic spectrum of *trans*-butadiene. *Chem. Phys. Lett.*, 44: 385–393, 1976.
- [215] R. J. Cave. Size-inconsistency effects in molecular properties for states with valence-Rydberg-mixing - the low-lying  $\pi$ - $\pi^*$  states of ethylene and butadiene. *J. Chem. Phys.*, 92: 2450–2456, 1990.
- [216] P. G. Szalay und R. J. Bartlett. Analytic energy gradients for the 2-determinant coupled-cluster method with application to singlet excited-states of butadiene and ozone. *J. Chem. Phys.*, 101: 4936–4944, 1994.
- [217] V. Bonačić-Koutecký, M. Persico, D. Döhnert und A. Sevin. CI study of geometrical relaxation in the excited states of butadiene. Energetic surfaces and properties for simultaneous torsion and elongation of one double bond. *J. Am. Chem. Soc.*, 104: 6900–6907, 1982.
- [218] P. G. Szalay, A. Karpfen und H. Lischka. Geometry relaxation effects in the  $1^1B_u$  and  $2^1A_g$  states of *trans*-1,3-butadiene. *Chem. Phys.*, 130: 219–228, 1989.
- [219] R. J. Cave und E. R. Davidson. Theoretical investigation of several low-lying states of 1,3-butadiene. *J. Phys. Chem.*, 91: 4481–4490, 1987.
- [220] K. F. Freed. Is there a bridge between ab-initio and semiempirical theories of valence. *Acc. Chem. Res.*, 16: 137–144, 1983.
- [221] Y. S. Lee, K. F. Freed, S. Hosung und D. L. Yeager. the correlated  $\pi$ -Hamiltonian of *trans*-butadiene as calculated by the ab-initio effective valence shell Hamiltonian method- comparison with semiempirical models. *J. Chem. Phys.*, 79: 3862–3873, 1983.
- [222] Y. S. Lee und K. F. Freed. Abinitio calculations of the  $\pi$ -Hamiltonian of *trans*-butadiene including electron correlations. *Chem. Phys. Lett.*, 94: 202–204, 1983.

- [223] F. Zerbetto und M. Z. Zgierski. The missing fluorescence of *s*-trans butadiene. *J. Chem. Phys.*, 93: 1235–1245, 1990.
- [224] M. Aoyagi, Y. Osamura und S. Iwata. An MCSCF study of the low-lying states of *trans*-butadiene. *J. Chem. Phys.*, 83: 1140–1148, 1985.
- [225] R. P. Krawczyk, K. Malsch, G. Hohlneicher, R. C. Gillen und W. Domcke.  $1^1B_u$ - $2^1A_g$  conical intersection in *trans*-butadiene: ultrafast dynamics and optical spectra. *Chem. Phys. Lett.*, 320: 535–541, 2000.
- [226] W. Fuß, Y. Haas und S. Zilberg. Twin states and conical intersections in linear polyenes. *Chem. Phys.*, 259: 273–295, 2000.
- [227] W. Haugen und M. Trøttestad. The molecular structures of 1,3-butadiene and 1,3,5-hexatriene. *Acta Chem. Scand.*, 20: 1726–1728, 1966.
- [228] M. F. Großjean, P. Tavan und K. Schulten. Quantum chemical vibrational analysis of the retinal chromophore of bacteriorhodopsin. *J. Phys. Chem.*, 94: 8059–8069, 1990.
- [229] R. J. Cave und E. R. Davidson. Theoretical investigation of several low-lying states of *trans-trans*-1,3,5-hexatriene. *J. Phys. Chem.*, 92: 614–620, 1988.
- [230] R. J. Cave und E. R. Davidson. Ab initio investigation of several low-lying states of *all-trans* octatetraene. *J. Phys. Chem.*, 92: 2173–2177, 1988.
- [231] S. Karabunarliev, M. Baumgarten, E. R. Bittner und K. Mullen. Rigorous Franck-Condon absorption and emission spectra of conjugated oligomers from quantum chemistry. *J. Chem. Phys.*, 113: 11372–11381, 2000.
- [232] P. Tavan. Quantum chemical normal mode analysis for interpretation of vibrational spectra of biomolecules: state of the art. In J. C. Merlin, S. Turrell und J. P. Huvenne, Herausgeber, *Spectroscopy of Biological Molecules, 6th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules, 3–8 September, 1995, Ville-neuve d'Ascq, France*, Seite 3–6, Dordrecht, 1995. Kluwer Academic Publishers.
- [233] G. Orlandi, F. Zerbetto und M. Z. Zgierski. Theoretical analysis of spectra of short polyenes. *Chem. Rev.*, 91: 867–891, 1991.
- [234] H. Guo und M. Karplus. *Ab-initio* studies of polyenes. I. 1,3-butadiene. *J. Chem. Phys.*, 94: 3679–3699, 1991.
- [235] J. Y. Lee, O. Hahn, S. J. Lee, H. S. Choi, H. Shim, B. J. Mhin und K. S. Kim. *Ab-initio* study of *s-trans*-1,3-butadiene using various levels of basis sets and electron correlation: force constants and exponentially scaled vibrational frequencies. *J. Phys. Chem.*, 99: 1913–1918, 1995.
- [236] A. Warshel und M. Karplus. Calculation of ground and excited state potential surfaces of conjugated molecules. I. Formulation and parametrization. *J. Am. Chem. Soc.*, 94: 5612–5625, 1972.
- [237] V. Schettino, F. L. Gervasio, G. Cardini und P. R. Salvi. Density functional calculation of structure and vibrational spectra of polyenes. *J. Chem. Phys.*, 110: 3241–3250, 1999.
- [238] M. Nonella und P. Tavan. An unscaled quantum mechanical force field for *p*-benzoquinone. *Chem. Phys.*, 199: 19–32, 1995.

- [239] A. Laio, J. VandeVondele und U. Rothlisberger. A Hamiltonian electrostatic coupling scheme for hybrid Car-Parinello molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 116: 6941–6947, 2002.
- [240] J. A. McCammon. Protein dynamics. *Rep. Prog. Phys.*, 47: 1–46, 1984.
- [241] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan und M. Karplus. CHARMM: A Program for Macromolecular Energy, Minimization, and Dynamics Calculations. *J. Comp. Chem.*, 4: 187–217, 1983.
- [242] C. L. Brooks III, B. M. Pettitt und M. Karplus. Structural and energetic effects of truncating long range interactions in ionic and polar fluids. *J. Chem. Phys.*, 83: 5897–5908, 1985.
- [243] R. J. Loncharich und B. R. Brooks. The effects of truncating long-range forces on protein dynamics. *Proteins*, 6: 32–45, 1989.
- [244] C. Niedermeier. *Effiziente Modellierung elektrostatischer Wechselwirkungen in Proteindynamikrechnungen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1994.
- [245] C. Niedermeier und P. Tavan. A structure adapted multipole method for electrostatic interactions in protein dynamics. *J. Chem. Phys.*, 101: 734–748, 1994.
- [246] M. Eichinger. *Paralleler schneller Multipolalgorithmus mit Mehrschrittverfahren für Molekulardynamiksimulationen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1995.
- [247] M. Eichinger, H. Grubmüller, H. Heller und P. Tavan. FAMUSAMM: A new Algorithm for Rapid Evaluation of Electrostatic Interactions in Molecular Dynamics Simulations. *J. Comp. Chem.*, 18: 1729–1749, 1997.
- [248] G. Mathias, H. Carstens und P. Tavan. *Periodic Boundary Conditions in EGO X*. Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Theoretische Biophysik, 2000.
- [249] B. Egwolf. laufende Doktorarbeit.
- [250] D. Bakowies und W. Thiel. Hybrid models for combined quantum mechanical and molecular mechanical approaches. *J. Phys. Chem.*, 100: 10580–10594, 1996.
- [251] D. Marx und J. Hutter. *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, Seite 301–450. John Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000.
- [252] W. Thiel und A. A. Voityuk. Extension of MNDO to d-orbitals - integral approximations and preliminary numerical results. *Theoret. Chim. Acta*, 81: 391–404, 1992.
- [253] B. T. Thole und P. T. van Duijnen. On the quantum mechanical treatment of solvent effects. *Theoret. Chim. Acta*, 55: 307–318, 1980.
- [254] A. H. de Vries, P. T. van Duijnen, A. H. Juffer, J. A. C. Rullmann, J. P. D. amd H. Merenga und B. T. Thole. Implementation of reaction field methods in quantum chemistry computer codes. *J. Comp. Chem.*, 16: 37–55, 1995.
- [255] K. V. Mikkelsen, H. Ångren, H. J. A. Jensen und T. Helgaker. A multiconfigurational self-consistent reaction-field method. *J. Chem. Phys.*, 89: 3086–3095, 1988.
- [256] A. Geleßus. *Berechnung von Solvationsenergien mit dem COSMO-Verfahren bei semimempirischen Wellenfunktionen*. Dissertation, Universität Zürich, 1997.

- [257] A. Klamt und G. Schüürmann. COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 2: 799–805, 1993.
- [258] L. Ouelette. Inventing the Cosmo Girl: Class identity and girlstyle american dreams. *Media Cult. Soc.*, 21: 359–375, 1999.
- [259] B. H. Besler, K. M. Merz und P. A. Kollman. Atomic charges derived from semiempirical methods. *J. Comp. Chem.*, 11: 431–439, 1990.
- [260] M. Sheves, K. Nakanishi und B. Honig. Through-space electrostatic effects in electronic spectra. experimental evidence for the external point-charge model of visual pigments. *J. Am. Chem. Soc.*, 101: 7086–7088, 1979.
- [261] P. Du, S. C. Racine und E. R. Davidson. Theoretical study of the excitation energies of the methaniminium cation, propeniminium cation and propenimine. *J. Phys. Chem.*, 94: 3944–3951, 1990.
- [262] T. Dunning. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. *J. Chem. Phys.*, Seite 716–723, 1971.
- [263] M. Garavelli, F. Bernardi, P. Celani, M. A. Robb und M. Olivucci. Minimum energy paths in the excited and ground states of short protonated Schiff bases and of the analogous polyenes. *J. Photochem. Photobiol. A*, 114: 109–116, 1998.
- [264] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey und M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, 79: 926–935, 1983.
- [265] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola und J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81: 3684–3690, 1984.
- [266] W. F. van Gunsteren und H. J. C. Berendsen. Algorithms for macromolecular dynamics and constraint dynamics. *Mol. Phys.*, 34: 1311–1327, 1977.
- [267] H. Carstens. laufende Doktorarbeit.