

Spin-Restricted Coupled-Cluster-Theorie für offenschalige Zustände

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes-Gutenberg-Universität
in Mainz

Oliver Heun
geboren in Limburg an der Lahn

Mainz 2002

Jahr der mündlichen Promotionsprüfung: 2002

für Jutta

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Theoretische Grundlagen: Quantenchemische Verfahren	9
2.1	Das Hartree-Fock-Verfahren	9
2.2	Das Configuration-Interaction-Verfahren	13
2.3	Die Coupled-Cluster-Theorie	14
2.4	Die Møller-Plesset-Störungstheorie	18
3	Theoretische Grundlagen: Offenschalige Systeme	24
3.1	Spinoperatoren	24
3.2	Zweite Quantisierung	26
3.3	Spinoperatoren in zweiter Quantisierung	29
4	Spin-Restricted Coupled-Cluster-Theorie	32
4.1	Referenzfunktionen und Spin-Adaptierung	32
4.2	Exakte Coupled-Cluster-Theorie und Spineigenschaften	34
4.3	Konfigurationen	35
4.4	Spin-Restricted und Spin-Adapted Coupled-Cluster-Theorie	37
4.5	Spineigenschaften der Coupled-Cluster-Theorie mit Ein- und Zweifachanregungen	37
4.6	Spin-Restricted Coupled-Cluster-Theorie mit Ein- und Zweifachanregungen	38
4.7	Konfigurationen im Spin-Restricted Coupled-Cluster-Ansatz mit Ein- und Zweifachanregungen	39
4.8	Spingleichungen im Spin-Restricted Coupled-Cluster-Ansatz mit Ein- und Zweifachanregungen	42
4.9	Spineigenschaften des Spin-Restricted Coupled-Cluster-Ansatzes mit Ein- und Zweifachanregungen	45
4.10	Implementierung der Spin-Restricted Coupled-Cluster-Theorie	48
4.11	Spin-Restricted Störungstheorie	52
5	Gradiententheorie	56
5.1	Numerische und Analytische Gradienten	56
5.2	Allgemeine Grundlagen der Gradiententheorie	56
5.3	Analytische Gradienten im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie	58

5.4	Spin-Restricted Coupled-Cluster-Gradiententheorie	60
5.5	Spinerwartungswert im Rahmen der Spin-Restricted Coupled-Cluster-Gradiententheorie	64
5.6	Gradienten in der Møller-Plesset-Störungstheorie	65
5.7	Spin-Restricted Møller-Plesset-Gradiententheorie	66
5.8	Spinerwartungswert im Rahmen der Spin-Restricted Møller- Plesset-Gradiententheorie	70
5.9	Implementierung der Spin-Restricted Coupled-Cluster- und Spin-Restricted Møller-Plesset-Gradienten	71
6	Testrechnungen auf Basis der Spin-Restricted Coupled- Cluster- und Møller-Plesset-Theorie	73
6.1	Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten	74
6.2	Elektronenaffinität des CN-Radikals	77
6.3	Geometrie angeregter Zustände des Stickstoff-Moleküls	81
6.4	Geometrie und Schwingungsfrequenzen des FCS-Radikals	83
6.5	Size-Konsistenz des Spin-Restricted Coupled-Cluster-Ansatzes	86
7	Zusammenfassung	94
	Literatur	97

1 Einleitung

Die moderne Quantenchemie erlaubt die Berechnung von atomaren und molekularen Energien und Eigenschaften wie z.B. Geometrie, Dipolmomenten, Polarisierbarkeiten, Anregungsenergien oder chemischen NMR-Verschiebungen [1], die in der Chemie von großem Interesse sind. Dies kann zur Bestätigung experimenteller Befunde, zur besseren Interpretation von Spektren oder zu Vorhersagen von Eigenschaften von bis dato unbekanntem Verbindungen dienen. Waren quantenchemische Rechnungen früher auf kleine, für die Chemie weniger interessante Systeme beschränkt, so haben sie sich heute dank der konstanten Weiterentwicklung und der schnellen Computer in der Chemie als generelles Hilfsmittel etabliert.

Nahezu alle quantenchemischen Verfahren basieren auf der Born-Oppenheimer-Näherung [2], welche die Separation in elektronische und nukleare Freiheitsgrade ermöglicht. Für die Chemie ist die elektronische Struktur von besonderem Interesse, denn sie bestimmt die meisten Eigenschaften von Molekülen. Zur Berechnung der elektronischen Struktur existiert eine Hierarchie von quantenchemischen Methoden, die in Genauigkeit und Aufwand variieren und damit unterschiedlichen Anforderungen gerecht werden [3]. Das Standardverfahren und die Grundlage vieler weitergehender Schemata ist das Hartree-Fock-(HF)-Verfahren [4], bei dem die Wellenfunktion als antisymmetrisches Produkt von Molekülorbitalen angesetzt wird und diese über das Variationsprinzip bestimmt werden. Allerdings läßt das HF-Verfahren die Elektronenkorrelation außer acht und liefert selten quantitativ ausreichende Genauigkeit. Einige Verfahren, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen, bauen auf dem HF-Verfahren auf, z.B. störungstheoretische Ansätze [5, 6], Configuration-Interaction-(CI)- [7] oder Coupled-Cluster-(CC)-Theorie [8]; andere, wie z.B. Dichtefunktionaltheorie (DFT) [9] haben keinen direkten Bezug zur HF-Theorie.

Vor allem das CC-Verfahren hat sich als hochgenaues Verfahren zur Beschreibung von Elektronenkorrelation bewährt und wird heute für viele Systeme und Eigenschaften routinemäßig verwendet. Von den störungstheoretischen Ansätzen hat sich die Møller-Plesset-(MP)-Theorie, auch Many-Body-Perturbation-Theory (MBPT) genannt, in zweiter Ordnung aufgrund eines günstigen Verhältnisses von Rechenaufwand und Genauigkeit als ein Standardverfahren etabliert. Für hochgenaue Rechnungen wird aber in der Regel das CC-Verfahren vorgezogen.

Die Anwendung der CC-Theorie auf geschlossenschalige Systeme, d.h. auf Atome und Moleküle, deren elektronische Struktur im einfachen MO-Diagramm nur doppelt besetzte Orbitale aufweist, ist in der Regel unproblematisch [10]. Für offenschalige Systeme gilt das nicht, denn die Beschreibung von Wellenfunktionen mit doppelt und einfach besetzten Orbitalen ist komplizierter. Doch auch solche Systeme sind für den Chemiker von Interesse. Offenschalige Systeme treten in Form von Radikalen als Zwischenstufen in vielen Reaktionen auf und stellen wichtigste Bestandteile bei Kettenreak-

tionen [11] dar, z.B. bei der radikalischen Polymerisation. Einige Radikale weisen bestimmte Eigenschaften auf, so ist z.B. das Triphenylmethyl-Radikal [12] farbig. Offenschalige Systeme finden sich auch in der Atmosphärenchemie (z.B. Stickoxide) [13] oder in der interstellaren Chemie [14] (z.B. C_3H). Bisher wurden offenschalige Systeme in der CC-Theorie ausgehend von Unrestricted Hartree-Fock-(UHF) Referenzfunktionen [15] beschrieben, die verschiedene Ortsorbitale für Elektronen mit α - und β -Spin vorsehen. Im Rahmen der gängigen und in der Praxis notwendigen Näherungen — in der Regel wird die Entwicklung des Clusteroperators nach einem bestimmten Glied abgebrochen — ist die UHF-CC-Wellenfunktion nicht länger Spineigenfunktion. Dies wird als „Spinkontamination“ bezeichnet [16, 17, 18]. Desweiteren ist der Aufwand einer UHF-CC-Rechnung um den Faktor 3 bis 4 höher als für ein geschlossenschaliges System gleicher Größe [19]. Beides ist von Nachteil — der höhere Rechenaufwand schränkt die Anwendbarkeit ein, die Spinkontamination stellt die Qualität der Ergebnisse in Frage.

In der Literatur werden mehrere Ansätze zur Behebung dieser Probleme diskutiert. Zum einen ist es möglich, andere Referenzfunktionen [20] zu verwenden, z.B. die sogenannte Restricted-Open-shell Hartree-Fock-(ROHF)-Referenz. Zum anderen können Modifikationen im Clusteroperator vorgenommen werden, wobei die Möglichkeiten von „ad-hoc-Ansätzen“ zur Eliminierung der Spinkontamination [21, 22] bis hin zu komplexen Parametrisierungen des Clusteroperators reichen [23, 24, 25]. Der von Szalay und Gauss vorgestellte „Spin-Restricted“-CC Ansatz [26] führt zusätzliche „Spin-Gleichungen“ als Nebenbedingungen ein. Diese ermöglichen eine Reduktion der Anzahl unabhängiger Variablen und damit des Rechenaufwandes. Gleichzeitig wird durch die Spingleichungen gewährleistet, daß der Spinerwartungswert der resultierenden Wellenfunktion dem exakten entspricht. Eine Implementierung im Rahmen der CCSD-Näherung wurde von Szalay und Gauss für Dublett-Zustände vorgestellt und im Rahmen einer Diplomarbeit auf Triplett-Zustände erweitert [27].

Im Vordergrund der modernen Quantenchemie steht heute in der Regel die Berechnung von molekularen Eigenschaften. Dazu werden Ableitungen der Energie nach bestimmten Parametern benötigt. Die Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten liefert die Kräfte auf die Kerne und Gleichgewichtsgeometrien. Durch Differentiation der Energie nach elektrischen Feldern sind Dipolmomente und elektrische Feldgradienten erhältlich. Mit Hilfe der zweiten Ableitungen sind Polarisierbarkeiten, harmonische Kraftkonstanten, harmonische Schwingungsfrequenzen und andere Eigenschaften zugänglich.

Prinzipiell können Ableitungen analytisch oder numerisch berechnet werden. Numerische Differentiationen liefern für viele Eigenschaften oft nicht die benötigte Genauigkeit und erfordern wenigstens zwei Energieberechnungen mit geänderten Parametern. Analytische Ableitungen setzen zwar neue Algorithmen zur Berechnung voraus, sind heutzutage aber für viele quantenchemische Verfahren entwickelt und implementiert worden. Im Rahmen

der CC-Theorie wird zur Berechnung von analytischen Ableitungen nur die Lösung eines zusätzlichen, linearen Gleichungssystems benötigt [28]. Zur Berechnung von zweiten Ableitungen finden neben analytischen Verfahren häufig auch numerische Verfahren auf Basis der analytischen ersten Ableitung Anwendung.

Für offenschalige Systeme treten bei der Berechnung von analytischen Ableitungen ähnliche Probleme wie bei der Berechnung der Wellenfunktion auf. Zum einen schränkt der erhöhte Rechenaufwand im Vergleich zu geschlossenschaligen Systemen die Anwendbarkeit ein, zum anderen stellt die auftretende Spinkontamination die berechneten Eigenschaften wie z.B. Geometrien, Anregungsenergien, elektrische und magnetische Eigenschaften, in Frage [16]. Um diesen Problemen bei der Berechnung von Eigenschaften offenschaliger Systemen entgegenzuwirken, führten Szalay und Gauss analytische Ableitungen für die SR-CC-Theorie, beschränkt auf Dublett-Zustände, ein [26].

Im Rahmen dieser Arbeit soll die SR-CC-Theorie verallgemeinert werden, so daß sie ohne Modifikation der zugrundeliegenden Gleichungen auf beliebige Spinfälle anwendbar ist. Dies schließt die Gleichungen zur Berechnung von analytischen Ableitungen auf Basis der SR-CC-Theorie ein. Darüberhinaus sollen die grundlegenden Gleichungen der SR-CC-Theorie auf die Störungstheorie zweiter und dritter Ordnung übertragen werden, um so einen SR-MP2- und SR-MP3-Ansatz zu formulieren.

Zu diesem Zweck werden in Kapitel 2 die Grundlagen bezüglich Hartree-Fock-, Coupled-Cluster-Theorie und Störungstheorie diskutiert. In Kapitel 3 wird auf die Unterschiede zwischen offenschaligen- und geschlossenschaligen Systemen und deren Behandlung eingegangen. Im Anschluß werden Spinoperatoren eingeführt, um mit deren Hilfe in Kapitel 4 die verallgemeinerte SR-CC-Theorie herzuleiten. Darüberhinaus werden in Kapitel 4 die Grundlagen der Spin-Restricted Störungstheorie diskutiert.

In Kapitel 5 werden analytische Gradienten im Rahmen der CC-Theorie eingeführt und diskutiert, um damit die Gradienten im Rahmen der verallgemeinerten SR-CC-Theorie, der SR-MP2- und SR-MP3-Ansätze herzuleiten. Anschließend wird die Implementierung der SR-CC- und SR-MP-Ansätze im Rahmen des Programmpaketes ACES II [29] beschrieben.

Durch Testrechnungen wird in Kapitel 6 die Anwendbarkeit und die Genauigkeit der SR-CC- und SR-MP-Verfahren untersucht. Dabei kommen sowohl Energieberechnungen sowie die Berechnung von Eigenschaften zur Anwendung. Abschließend werden in Kapitel 7 die herausragenden Eigenschaften der SR-CC- und SR-MP-Ansätze zusammengefaßt.

2 Theoretische Grundlagen: Quantenchemische Verfahren

2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren

Alle quantenchemischen Verfahren dienen dazu, die Energie und die Wellenfunktion des betrachteten Moleküls zu bestimmen. Das einfachste Verfahren, das auch als Grundlage für viele moderne quantenchemische Verfahren dient, ist das Hartree-Fock-(HF)-Verfahren [4].

Die Grundlage des HF-Verfahrens bildet die Born-Oppenheimer-Näherung [2], bei der die Atomkerne quasi als statisch gegenüber den Elektronen betrachtet werden. Dadurch ist die Kernbewegung vernachlässigbar gegenüber der Elektronenbewegung, was die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1)$$

zur elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{el}|\Psi\rangle = E_{el}|\Psi\rangle \quad (2)$$

mit dem elektronischen Hamiltonoperator (in atomaren Einheiten)

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (3)$$

vereinfacht. In die elektronische Schrödingergleichung (2), gehen die Kernkoordinaten R_I nur noch als feste Parameter ein, während die Koordinaten r_i und r_j der Elektronen als Variablen enthalten sind. Die Indizes i und j bezeichnen dabei hier und im folgenden die Elektronen, der Index I bezeichnet jeweils einen Atomkern mit der Kernladungszahl Z_I .

Da die elektronische Schrödingergleichung für Mehrelektronensysteme nicht exakt lösbar ist, wird in der HF-Theorie folgender Ansatz für eine Näherungswellenfunktion eingeführt. Für eine n -Elektronen-Wellenfunktion wird eine Determinante Ψ_0 bestehend aus n Eielektronen-Wellenfunktionen $\varphi_i(j)$, aufgestellt, die sogenannte Slater-Determinante:

$$\Psi_0(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\varphi_1(2) \dots \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_2(n) \\ \vdots \\ \varphi_n(1)\varphi_n(2) \dots \varphi_n(n) \end{vmatrix}, \quad (4)$$

Die in der Slater-Determinante verwendeten Ein-Elektronen-Wellenfunktionen $\varphi_i(j)$ werden als Molekülorbitale bezeichnet und hängen sowohl von Ortskoordinaten als auch von einer Spinkoordinate ab. Oft wird eine verkürzte Schreibweise der Form $\varphi_i(1) = |i\rangle$ verwendet.

Zur weiteren Vereinfachung wird eine Nebenbedingung eingeführt, die fordert, daß die Molekülorbitale (MO) orthonormal zueinander sein müssen. Es gilt daher:

$$\int d\tau(1)\varphi_i^*(1)\varphi_j(1) = \delta_{ij} \quad (5)$$

mit δ_{ij} als dem Kronecker-Symbol.

Die Bestimmung der MOs ist das Ziel des Hartree-Fock-Verfahrens. Da dieser Ansatz auf dem Variationsprinzip beruht, geschieht dies über die Minimierung des Energieerwartungswertes

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle \quad . \quad (6)$$

Weil die Wellenfunktion in Form einer Slater-Determinante aus Einelektronen-Wellenfunktionen $\varphi_i(1)$ aufgebaut ist, kann (6) geschrieben werden als

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_i \langle \varphi_i(1) | \hat{h} | \varphi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle \\ &\quad - \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(2)\varphi_j(1) \rangle) \quad . \end{aligned} \quad (7)$$

Dabei entspricht \hat{h} dem Einelektronen-Anteil des elektronischen Hamiltonoperators \hat{H}_{el} :

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad , \quad (8)$$

während die Zweielektronenwechselwirkungen durch den sogenannten Coulomb-Operator \hat{J} und den Austausch-Operator \hat{K} beschrieben werden:

$$\hat{J}_j(1)\varphi_i(1) = \left[\sum_j \int dr_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \right] \varphi_i(1) \quad (9)$$

$$\hat{K}_j(1)\varphi_i(1) = \left[\sum_j \int dr_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \right] \varphi_j(1) \quad , \quad (10)$$

Aus der ursprünglichen elektronischen Schrödingergleichung ergeben sich über das Variationsprinzip die Hartree-Fock-Gleichungen, die in der Regel in der Form

$$\hat{h}(1)\varphi_i(1) + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \varphi_j(1) = \epsilon_i \varphi_i(1) \quad (11)$$

geschrieben werden mit ϵ_i als der Orbitalenergie des Spinorbitals φ_i . Die Operatoren aus Gleichung (11) werden zum Fock-Operator zusammengefasst,

$$\hat{f}(1) = \hat{h} + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad , \quad (12)$$

so daß gilt

$$\hat{f}(1)\varphi_i(1) = \epsilon_i\varphi_i(1) \quad . \quad (13)$$

Die Gleichung (13) kann nur iterativ gelöst werden, da Coulomb- und Austauschoperatoren die Orbitale φ_i enthalten und damit von der Lösung der Gleichung (13) abhängen. Das von den Elektronen erzeugte gemittelte Feld muß mit dem der vorherigen Iteration bis auf eine Toleranzschranke übereinstimmen. Ist das der Fall, spricht man von einem „selbst-konsistenten Feld“ (abgekürzt SCF) – Die Methode wird daher als HF-SCF-Methode bezeichnet.

Dieses Verfahren liefert die HF-SCF-Energie E_{SCF} gemäß Gleichung (6), die oft auch in der folgenden Form geschrieben wird:

$$E_{SCF} = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij||ij \rangle \quad . \quad (14)$$

Dabei wurde die auch im folgenden verwendete Kurzschreibweise eingeführt:

$$h_{pq} = \int d\tau_1 \varphi_p(1) \hat{h} \varphi_q(1) \quad , \quad (15)$$

$$\langle pq||rs \rangle = \langle pq|rs \rangle - \langle pq|sr \rangle \quad , \quad (16)$$

$$\langle pq|rs \rangle = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \varphi_p^*(1) \varphi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_r(1) \varphi_s(2) \quad . \quad (17)$$

Diese Darstellung wird als Dirac-Schreibweise bezeichnet [30].

Die Summe der Orbitalenergien entspricht zwar nicht der Hartree-Fock-Energie, trotzdem besitzen die Orbitalenergien einen physikalischen Sinn. Gemäß des Koopmansschen Theorems [31] entspricht die Orbitalenergie ϵ_i des Orbitales φ_i dem Ionisierungspotentials des Elektrons in diesem Orbital – sofern Orbital- und Geometrierelaxation vernachlässigt werden.

Prinzipiell kann Gleichung (13) mit Hilfe numerischer Techniken gelöst werden, was in der Praxis aber nicht vorteilhaft ist. Um eine analytische Darstellung zu erhalten, entwickelt man den Ortsanteil der Spinorbitale nach einer vorgegebenen Basis, die in der Regel aus atomzentrierten Gaußfunktionen besteht,

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (18)$$

mit den zu bestimmenden Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$. Dieses Vorgehen entspricht dem LCAO-Ansatz, bei dem Molekülorbitale als Linearkombination von Atomorbitalen dargestellt werden. Wie in Gleichung (18) eingeführt werden griechische Indizes für Basisfunktionen verwendet. Im Falle einer vollständigen, d.h. unendlich großen Basis ist dieser Ansatz exakt. In der Praxis werden endliche Basissätze verwendet und damit wird eine Näherung eingeführt.

Im Verlauf der Rechnung werden die unbekanntenen Koeffizienten $c_{\mu i}$ bestimmt. Die Hartree-Fock-Gleichungen werden dann zu Matrixgleichungen in der AO-Basis mit der Fock-Matrix

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho} \langle \chi_\mu \chi_\sigma || \chi_\nu \chi_\rho \rangle \quad (19)$$

mit den Elementen der Eielektronenmatrix \mathbf{h} und der Dichtematrix \mathbf{D} ,

$$h_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle \quad , \quad (20)$$

$$D_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad . \quad (21)$$

Die Hartree-Fock-Gleichungen lauten dann

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad (22)$$

und werden als Roothan-Hall-Gleichungen bezeichnet [30]. $S_{\mu\nu}$ ist ein Element der Überlappungsmatrix \mathbf{S} und ist wie folgt definiert:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad . \quad (23)$$

Die HF-SCF-Energie ergibt sich durch

$$E_{SCF} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\rho} D_{\mu\nu} D_{\sigma\rho} \langle \chi_\mu \chi_\sigma || \chi_\nu \chi_\rho \rangle \quad . \quad (24)$$

Da die Fockmatrix die zu bestimmenden Koeffizienten $c_{\nu i}$ enthält läßt sich Gleichung (22) nur iterativ lösen. Zu diesem Zweck gibt man zu Beginn der Rechnung eine bestimmte Dichtematrix vor und berechnet damit die Elemente der Fockmatrix. Wählt man eine orthogonale Basis, so gilt $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ und Gleichung (22) läßt sich diagonalisieren, woraus sich ein neuer Satz von Koeffizienten $c_{\nu i}$ und damit eine neue Fockmatrix ergibt. Das Verfahren wird so lange wiederholt, bis die maximale Änderung eines Dichtematrixelementes von einer Iteration auf die nächste einen kleinen, festgelegten Betrag unterschreitet.

Aufgrund der Basissatzgröße N lassen sich die Orbitale eines n -Elektronensystems aufteilen in n besetzte und $N - n$ virtuelle Orbitale. Im folgenden wird folgende Nomenklatur verwendet:

- i, j, k, \dots steht für besetzte Molekülorbitale
- a, b, c, \dots steht für virtuelle Molekülorbitale

Im HF-SCF-Ansatz werden die Zweielektronenwechselwirkungen über das Coulomb- und das Austauschintegral beschrieben. Die Austauschwechselwirkung beruht auf dem Pauli-Prinzip, welches besagt, daß sich zwei Elektronen mit gleichem Spin niemals am gleichen Ort aufhalten können. Dies ist auch als Fermi-Korrelation bekannt und wird im Hartree-Fock-Ansatz durch die Austausch-Wechselwirkung (im Rahmen der Basis) korrekt dargestellt. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen wird im Rahmen des Hartree-Fock-Ansatzes durch das Coulomb-Integral in der Form beschrieben, daß jedes Elektron mit dem gemittelten Feld aller übrigen Elektronen wechselwirkt. Tatsächlich stoßen sich Elektronen als negativ geladene Teilchen ab und werden sich nicht unabhängig voneinander bewegen, sondern größere Abstände voneinander bevorzugen. Dieser Effekt wird als Elektronenkorrelation bezeichnet und ist im Hartree-Fock-Ansatz nicht enthalten.

Zur Berücksichtigung dieser Elektronenkorrelation wird zunächst folgende Aufteilung der exakten nichtrelativistischen Energie in Hartree-Fock- und Korrelationsenergie vorgenommen,

$$E_{\text{exakt}} = E_{\text{SCF}} + E_{\text{korr}} \quad . \quad (25)$$

Zur Berechnung der Korrelationsenergie E_{korr} dienen z.B. das Configuration-Interaction (CI) Verfahren [7], die Coupled-Cluster-(CC)-Theorie [8] oder störungstheoretische Ansätze [5], die im folgenden erläutert werden.

Weitere Ansätze, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen, wie z.B. Dichtefunktionaltheorie (DFT) [9], Multi-Configuration-(MC)-SCF [32] oder explizit r_{12} -abhängige Wellenfunktionen [33], werden hier nicht weiter behandelt.

2.2 Das Configuration-Interaction-Verfahren

Die Lösung des HF-SCF-Verfahrens liefert einen Satz von besetzten und virtuellen Molekülorbitalen. Die HF-Grundzustandswellenfunktion wird durch die Slater-Determinante aus den besetzten MOs beschrieben, die virtuellen Orbitale aus der SCF-Rechnung erlauben die Konstruktion weiterer Slater-Determinanten durch sukzessiven Austausch von besetzten und virtuellen MOs. Diese Slater-Determinanten entsprechen einer Basis, nach der die exakte Wellenfunktion entwickelt werden kann, die als Full CI-Wellenfunktion bezeichnet wird [34],

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = c_0|0\rangle + \sum_i \sum_a c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad , \quad (26)$$

wobei $|\Phi_i^a\rangle$ einfach angeregte Determinanten bezüglich des HF-Grundzustandes $|0\rangle$ bezeichnet, $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle$ zweifach angeregte Determinanten etc. Die Koeffizienten $c_i^a, c_{ij}^{ab}, \dots$ wichten den Beitrag der entsprechenden Slater-Determinante zur Gesamtwellenfunktion und werden variationell ermittelt.

Bei vollständiger Atomorbitalbasis ist diese Entwicklung exakt und liefert die exakte Korrelationsenergie. Bei den üblichen, nicht vollständigen Basissätzen stellt FCI das exakte Ergebnis für die verwendete Basis dar. In der Praxis ist FCI aufgrund des immensen Rechenaufwandes auf sehr kleine Systeme (derzeit etwa 10 Elektronen) mit kleinen Basissätzen (etwa in der Größe von Double-Zeta-Basissätzen [35]) beschränkt und für viele chemisch interessante Systeme nicht durchführbar.

Genäherte CI-Verfahren beruhen darauf, nicht alle angeregten Determinanten in die CI-Wellenfunktion einzubeziehen, z.B. nur einfach und doppelt angeregte Determinanten (CISD-Verfahren [34]). Diese genäherten CI-Ansätze sind nicht mehr „size-konsistent“ (siehe Kapitel 2.3 und 6.5) und werden daher hier nicht weiter behandelt.

2.3 Die Coupled-Cluster-Theorie

Der Coupled-Cluster-Ansatz [36] stellt eine weitere Möglichkeit dar, Elektronenkorrelation ausgehend von der Hartree-Fock-Wellenfunktion zu beschreiben. Wie beim CI-Ansatz werden angeregte Determinanten in die Wellenfunktion einbezogen, die Parametrisierung wird aber nicht linear gewählt sondern in der Form

$$|\Psi\rangle = \exp(\hat{T})|0\rangle \quad . \quad (27)$$

Dabei bezeichnet $|0\rangle$ die HF-SCF-Wellenfunktion, auch Referenzfunktion genannt. Der Clusteroperator \hat{T} dient zur Beschreibung der Korrelationseffekte und ist gegeben durch

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (28)$$

Die einzelnen Beiträge bestehen aus

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_a t_i^a \hat{a}^+ \hat{i} \quad (29)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{i<j} \sum_{a<b} t_{ij}^{ab} \hat{a}^+ \hat{i} \hat{b}^+ \hat{j} \quad (30)$$

$$\hat{T}_3 = \sum_{i<j<k} \sum_{a<b<c} t_{ijk}^{abc} \hat{a}^+ \hat{i} \hat{b}^+ \hat{j} \hat{c}^+ \hat{k} \quad (31)$$

$$\dots \quad (32)$$

Die Symbole $\hat{a}^+, \hat{b}^+, \dots$ sind sogenannte Erzeugungsoperatoren, die Symbole \hat{i}, \hat{j}, \dots bezeichnen sogenannte Vernichtungsoperatoren (siehe Kapitel 3.2).

Kombinationen aus Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren kommen Anregungsoperatoren gleich.

Die Amplituden $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$ treten dabei als Wichtungsfaktoren für die Anregungen auf. t_i^a bestimmt den Beitrag der angeregten Determinanten Φ_i^a , bei der ein Elektron von Orbital i nach Orbital a angeregt wurde. Aufgrund des exponentiellen Ansatzes und im Gegensatz zum CI-Ansatz wird die zweifach angeregte Determinante Φ_{ij}^{ab} durch die Amplitude t_{ij}^{ab} und dem Produkt der Amplituden $t_i^a t_j^b$ gewichtet.

Zur Bestimmung der Amplituden setzt man die CC-Wellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung ein,

$$\hat{H} \exp(\hat{T})|0\rangle = E \exp(\hat{T})|0\rangle \quad . \quad (33)$$

Durch Multiplikation von links mit $\exp(-\hat{T})$ und anschließender Projektion auf $\langle 0|$ und $\langle \Phi_q|$ erhält man

$$E = \langle 0| \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) |0\rangle \quad (34)$$

$$0 = \langle \Phi_q| \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) |0\rangle \quad . \quad (35)$$

Φ_q repräsentiert dabei alle „angeregten“ Determinanten, bei denen ein, zwei, drei oder mehr Elektronen aus besetzten in virtuelle Orbitale angeregt worden sind. Über Gleichung (35) können die Amplituden ermittelt werden, Gleichung (34) erlaubt dann die Berechnung der Coupled-Cluster-Energie.

Der so erhaltene Satz von Gleichungen ist aufgrund des exponentiellen Ansatzes nichtlinear und wird iterativ gelöst. Der Coupled-Cluster-Ansatz beruht jedoch — im Gegensatz zum CI-Verfahren — nicht auf dem Variationsprinzip, so daß die Coupled-Cluster-Energie nicht notwendigerweise oberhalb der exakten Energie liegt. In der Praxis zeigt sich aufgrund der hohen Genauigkeit der Ergebnisse, daß dies kein Nachteil ist. Darüber hinaus zeichnet sich das Coupled-Cluster-Verfahren im Gegensatz zu dem im vorigen Kapitel skizzierten Configuration-Interaction (CI)-Verfahren durch die sogenannte „Size-Konsistenz“ aus. Das bedeutet, daß die berechnete Energie eines nicht wechselwirkenden Multimolekülsystems der Summe der berechneten Energien der einzelnen Moleküle entspricht.

In der Regel ist es unmöglich, eine CC-Rechnung ohne weitere Näherungen durchzuführen. Konkret bedeutet dies, daß der Clusteroperator \hat{T} auf einen bestimmten Satz von Anregungen beschränkt wird:

- $\hat{T} = \hat{T}_2$ wird als CCD (CC Doubles [37, 38]) bezeichnet,
- $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ als CCSD (CC-Singles-Doubles [39]) und
- $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ als CCSDT (CC Singles-Doubles-Triples [40, 41]).
- usw.

Die Kriterien für diese Näherungen liegen in der physikalischen Relevanz der Anregungen. Die Zweifachanregungen liefern den wichtigsten Beitrag zur korrelierten Wellenfunktion, so daß sich der CCD-Ansatz anbietet. Die Einbeziehung von Einfachanregungen erhöht den Rechenaufwand allerdings nur unwesentlich, weshalb sich die CC Singles-Doubles-(CCSD)-Näherung gegenüber CCD durchgesetzt hat. Die Berücksichtigung von Dreifachanregungen (Triples) in CCSDT ermöglicht zwar eine genauere Beschreibung von Korrelationseffekten, bedingt aber gleichzeitig einen wesentlich höheren Rechenaufwand. Populär sind daher Verfahren, bei denen die Dreifachanregungen näherungsweise beschrieben werden, z.B. CCSD(T) [42].

Im Falle der CCSD-Näherung gehen in den Clusteroperator \hat{T} nur \hat{T}_1 und \hat{T}_2 ein. Damit müssen nur die Amplituden t_i^a und t_{ij}^{ab} für alle i, j, a und b bestimmt werden.

Um die expliziten Bestimmungsgleichungen für t_i^a und t_{ij}^{ab} zu erhalten, wird zunächst der normalgeordnete Hamiltonoperator \hat{H}_N eingeführt,

$$\begin{aligned}\hat{H}_N &= \hat{H} - \langle 0|\hat{H}|0\rangle \\ &= f_N + W_N \quad ,\end{aligned}$$

mit f_N als Einelektronen- und W_N als Zweielektronenbeitrag. Einsetzen von \hat{H}_N in Gleichung (35) und Projektion auf einfach angeregte Determinanten Φ_i^a und Φ_{ij}^{ab} liefert

$$\begin{aligned}0 &= f_i^a + \sum_e t_i^e F_{ae} - \sum_m t_m^a F_{mi} + \sum_{me} t_{im}^{ae} F_{me} - \sum_{nf} t_n^f \langle na||if\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{mef} t_{im}^{ef} \langle ma||ef\rangle - \frac{1}{2} \sum_{men} t_{mn}^{ae} \langle nm||ei\rangle\end{aligned}\quad (36)$$

$$\begin{aligned}0 &= \langle ij||ab\rangle + P(ab) \sum_e t_{ij}^{ae} \left(F_{be} - \frac{1}{2} \sum_m t_m^b F_{me} \right) \\ &\quad - P(ij) \sum_m t_{im}^{ab} \left(F_{mj} + \frac{1}{2} \sum_e t_j^e F_{me} \right) + \frac{1}{2} \sum_{mn} \tau_{mn}^{ab} W_{mni} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{ef} \tau_{ij}^{ef} W_{abef} + P(ij)P(ab) \sum_{me} (t_{im}^{ae} W_{mbej} - t_i^e t_m^a \langle mb||ej\rangle) \\ &\quad + P(ij) \sum_e t_i^e \langle ab||ej\rangle - P(ab) \sum_m t_m^a \langle mb||ij\rangle \quad .\end{aligned}\quad (37)$$

F_{pq} und W_{pqrs} stehen jeweils für sogenannte „Intermediates“ und bestehen aus

$$\begin{aligned}F_{ae} &= f_{ae} - \frac{1}{2} \sum_m t_m^a f_{me} + \sum_{mf} t_m^f \langle ma||fe\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{mnf} \tilde{\tau}_{mn}^{af} \langle mn||ef\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_{mi} &= f_{mi} + \frac{1}{2} \sum_e t_i^e f_{me} + \sum_{en} t_n^e \langle mn || ie \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{nef} \tilde{\tau}_{in}^{ef} \langle mn || ef \rangle \\
F_{me} &= f_{me} + \sum_{nf} t_n^f \langle mn || ef \rangle \\
W_{mnij} &= \langle mn || ij \rangle + P(ij) \sum_e t_j^e \langle mn || ie \rangle \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{ef} \tau_{ij}^{ef} \langle mn || ef \rangle \\
W_{abef} &= \langle ab || ef \rangle - P(ab) \sum_m t_m^b \langle am || ef \rangle + \frac{1}{4} \sum_{mn} \tau_{mn}^{ab} \langle mn || ef \rangle \\
W_{mbej} &= \langle mb || ef \rangle + \sum_f t_j^f \langle mb || ef \rangle - \sum_n t_n^b \langle mn || ej \rangle \\
&- \sum_{nf} \left(\frac{1}{2} t_{jn}^{fb} + t_j^f t_n^b \right) \langle mn || ef \rangle
\end{aligned}$$

mit den Größen

$$\begin{aligned}
\tilde{\tau}_{ij}^{ab} &= t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} (t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \\
\tau_{ij}^{ab} &= t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b
\end{aligned}$$

und f_{pq} als Fockmatrixelement. Der antisymmetrische Permutationsoperator $P(ab)$, bzw. $P(ij)$ wird definiert durch

$$P(pq) = 1 - \mathcal{P}(pq) \quad , \quad (38)$$

wobei $\mathcal{P}(pq)$ die Indizes p und q vertauscht.

In der Praxis hat sich ein iteratives Verfahren zur Bestimmung der Amplituden t_i^a und t_{ij}^{ab} etabliert, das auf folgender Aufteilung des Hamilton-Operators,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (39)$$

beruht. Dabei enthält \hat{H}_0 nur die effektiven Einteilchenwechselwirkungen $f_{ii}\hat{i}^+\hat{i}$ und $f_{aa}\hat{a}^+\hat{a}$, so daß gilt

$$\exp(-\hat{T})\hat{H}_0 \exp(\hat{T}) = [\hat{H}_0, \hat{T}] \quad , \quad (40)$$

Die Coupled-Cluster-Gleichung (35) läßt sich dann schreiben als

$$0 = \langle \Phi_q | [\hat{H}_0, \hat{T}] | 0 \rangle + \langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}) \hat{H}' \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad . \quad (41)$$

Da für $[\hat{H}_0, \hat{T}] = (\hat{H}_0 \hat{T})_c$ ¹ gilt, folgt aus Gleichung (41)

$$0 = \langle \Phi_q | (\hat{H}_0 \hat{T})_c | 0 \rangle + \langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}) \hat{H}' \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad , \quad (42)$$

beziehungsweise

$$0 = \langle \Phi_q | \hat{H}_0 | \Phi_q \rangle \langle \Phi_q | \hat{T} | 0 \rangle + \langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}) \hat{H}' \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad . \quad (43)$$

Durch Umformen kann Gleichung (42) nach $\langle \Phi_q | \hat{T} | 0 \rangle$ aufgelöst werden:

$$\langle \Phi_q | \hat{T} | 0 \rangle = \langle \Phi_q | \hat{H}_0^{-1} | \Phi_q \rangle \langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}) \hat{H}' \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (44)$$

Da \hat{H}_0 leicht zu invertieren ist, ist die rechte Seite der Gleichung (43) mit relativ geringem Aufwand zu berechnen. Da jedoch beide Seiten der Gleichung (44) den Clusteroperator \hat{T} enthalten, ist die Gleichung (44) nur iterativ zu lösen. Dazu setzt man ein genähertes $\hat{T}^{(n)}$ in der rechten Seite der Gleichung ein und erhält damit eine verbesserte Näherung von \hat{T} , $\hat{T}^{(n+1)}$,

$$\langle \Phi_q | \hat{T}^{(n+1)} | 0 \rangle = \langle \Phi_q | \hat{H}_0^{-1} | 0 \rangle \langle \exp(-\hat{T}^{(n)}) \hat{H}' \exp(\hat{T}^{(n)}) | 0 \rangle \quad .$$

Zur Beschleunigung der Konvergenz wird oft das „Direct Inversion in iterative Subspace“- (DIIS)-Verfahren [43] verwendet. Bei diesem werden die bereits berechneten Amplituden anhand eines Fehlervektors bewertet und eine Extrapolation durchgeführt.

2.4 Die Møller-Plesset-Störungstheorie

Einen anderen Ansatz, Elektronenkorrelation zu beschreiben, stellt die „Møller-Plesset“ (MP)-Störungstheorie [5] oder auch „Many-Body-Perturbation-Theory“ (MBPT) [6, 44] dar. Dabei geht man zunächst wie bei allen störungstheoretischen Ansätzen von einer Aufteilung des Hamilton-Operators aus,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad , \quad (45)$$

so daß gilt

$$(\hat{H}^{(0)} + \hat{H}') | \Psi_i \rangle = E_i | \Psi_i \rangle \quad . \quad (46)$$

Dabei entspricht $\hat{H}^{(0)}$ dem ungestörten Hamilton-Operator und \hat{H}' dem sogenannten Störoperator.

Bei der Wahl des ungestörten Hamilton-Operators $\hat{H}^{(0)}$ ist es sinnvoll,

¹Dies folgt aus dem Wick'schem Theorem. Die Schreibweise $(\hat{H}_0 \hat{T})_c$ steht für „connected“ und bedeutet, daß nur Elemente von \hat{H}_0 mit Elementen von \hat{T} kombiniert werden, die mindestens einen gemeinsamen Index haben.

sich zunächst auf geschlossenschalige Systeme („Restricted Hartree-Fock“-Ansatz, siehe Kapitel 3) oder offenschalige Systeme („Unrestricted Hartree-Fock“-Ansatz, siehe Kapitel 3) zu beschränken, bei denen verschiedene Ortsorbitale für Elektronen mit α - und β -Spinfunktion vorgesehen sind. Dies vereinfacht die Wahl des ungestörten Hamiltonoperators $\hat{H}^{(0)}$, der dann als Summe der Fock-Operatoren

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{f}(i) \quad (47)$$

dargestellt wird. Der Satz von Eigenfunktionen und -werten von $\hat{H}^{(0)}$ soll bekannt sein:

$$\hat{H}^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad . \quad (48)$$

Man geht davon aus, daß die Störung \hat{H}' klein ist und daher $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ und $E_i^{(0)}$ sich nicht stark von $|\Psi_i\rangle$ und E_i unterscheiden.

Zur Bestimmung von E_i in Gleichung (46) wird eine Methode bevorzugt, die sich systematisch verbessern läßt. Daher führt man den Störparameter λ ein und stellt den Hamilton-Operator folgendermaßen dar:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}' \quad . \quad (49)$$

Die Eigenwerte und -funktionen werden in einer Taylorreihe entwickelt,

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \quad , \quad (50)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3|\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots \quad , \quad (51)$$

dabei bezeichnet man $E_i^{(n)}$ als die Energie n-ter Ordnung. Geht man davon aus, daß $\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle = 1$ gilt und wählt man $|\Psi_i\rangle$ so daß gilt $\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i\rangle = 1$, dann ergibt sich folgende Gleichung:

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i\rangle = \langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots = 1 \quad (52)$$

Da diese Gleichung unabhängig von der Wahl des λ -Koeffizienten ist, folgt daß

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(n)}\rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (53)$$

Einsetzen der Taylorentwicklung aus (49) und (50) in (45) ergibt

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}')(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots)(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \dots) \quad , \quad (54) \end{aligned}$$

was nach dem Ausmultiplizieren nach den verschiedenen Potenzen von λ geordnet werden kann:

$$\hat{H}^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (55)$$

$$\hat{H}^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{H}'|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (56)$$

$$\hat{H}^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + \hat{H}'|\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (57)$$

$$\dots = \dots$$

Durch die Orthogonalitätsbeziehungen aus Gleichung (53) lassen sich diese Gleichungen durch Projektion auf $\langle\Psi_i^{(0)}|$ vereinfachen zu

$$E_i^{(0)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (58)$$

$$E_i^{(1)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (59)$$

$$E_i^{(2)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_i^{(1)}\rangle \quad (60)$$

$$E_i^{(3)} = \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_i^{(2)}\rangle \quad (61)$$

...

Zur Bestimmung der Energie ist ein Ausdruck für $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ nötig. Für $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ z.B. gilt gemäß Gleichung (56)

$$(E_i^{(0)} - \hat{H}^{(0)})|\Psi_i^{(1)}\rangle = (\hat{H}' - E_i^{(1)})|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (62)$$

Durch Entwicklung von $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ nach Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$, die eine vollständige Basis darstellen, erhält man

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_j c_j^{(1)}|\Psi_j^{(0)}\rangle \quad (63)$$

Da die Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$ orthonormal sind und außerdem $c_i^{(1)} = 0$ gilt, ergibt sich aus (60) für die Energie 2. Ordnung:

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_j^{(0)}\rangle \langle\Psi_j^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_i^{(0)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (64)$$

Zur Bestimmung der Energie 3. Ordnung dient das gleiche Verfahren auf Basis von Gleichung (61). Durch Projektion von Gleichung (57) auf $\langle\Psi_j^{(0)}|$ ergibt sich

$$(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})\langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle = \langle\Psi_j^{(0)}|\hat{H}'|\Psi_i^{(1)}\rangle - E_i^{(1)}\langle\Psi_j^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle \quad (65)$$

In die Energie 3. Ordnung geht damit die Wellenfunktion zweiter Ordnung nicht ein und damit folgt aus Gleichung (61) nach Umformen

$$\begin{aligned}
E_i^{(3)} &= \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \hat{H}' | \Psi_i^{(1)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \\
&- E_i^{(1)} \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \hat{H}' | \Psi_i^{(1)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} .
\end{aligned} \tag{66}$$

Aufgrund der Wahl von $\hat{H}^{(0)}$ ergibt sich die HF-SCF-Energie dann durch $E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$. Damit stellt die sogenannte MP2-Energie die niedrigste Korrektur zur HF-SCF Energie dar.

Die Gleichung (64) läßt sich mit der expliziten Formulierung für \hat{H}' auch schreiben als

$$E_i^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{\langle ij || ab \rangle \langle ab || ij \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} . \tag{67}$$

Die Beschränkungen auf entweder geschlossenschalige Zustände oder offenschalige Zustände, bei denen Elektronen mit α - und β -Spinfunktion in separaten Ortsorbitalen beschrieben werden, ist nicht für alle Fälle günstig (siehe Kapitel 4.1). Die Beschreibung offenschaliger Zustände, bei denen gleiche Ortsorbitale für Elektronen mit α - und mit β -Spinfunktion vorgesehen sind („Restricted Open-Shell Hartree-Fock“-Ansatz, siehe Kapitel 4.1), erfordert die Erweiterung von Gleichung (67). Im Rahmen dieses Ansatzes besitzen die Fockmatrix-Elemente f_{ai} und f_{ia} nicht mehr generell den Wert 0, und können damit zur MP2-Energie bzw. MP2-Wellenfunktion beitragen. So ergibt sich für Gleichung (67):

$$E_i^{(2)} = \sum_i \sum_a \frac{f_{ia} f_{ai}}{\epsilon_i - \epsilon_a} + \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{\langle ij || ab \rangle \langle ab || ij \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} . \tag{68}$$

Dies läßt sich bei Einführung der Koeffizienten $t_i^{a(1)}$ und $t_{ij}^{ab(1)}$ umstellen zu

$$E_i^{(2)} = \sum_i \sum_a t_i^{a(1)} f_{ai} + \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} t_{ij}^{ab(1)} \langle ab || ij \rangle \tag{69}$$

mit den Koeffizienten ²

$$t_i^{a(1)} = \frac{f_{ia}}{\epsilon_i - \epsilon_a} \tag{70}$$

$$t_{ij}^{ab(1)} = \frac{\langle ij || ab \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} . \tag{71}$$

²Diese Ausdrücke sind nur für semi-kanonische Orbitale gültig (siehe [45]) und können nicht-iterativ bestimmt werden.

Die Wellenfunktion $\Psi_i^{(1)}$ entspricht

$$\Psi_i^{(1)} = \Psi_i^{(0)} + \sum_i \sum_a t_i^{a(1)} \Psi_i^{a(0)} + \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} t_{ij}^{ab(1)} \Psi_{ij}^{ab(0)} \quad , \quad (72)$$

wobei $\Psi_i^{a(0)}$ aus $\Psi_i^{(0)}$ dadurch hervorgeht, daß ein Elektron aus Orbital i in Orbital a angeregt wurde. $\Psi_{ij}^{ab(0)}$ wird aus $\Psi_i^{(0)}$ durch Anregung von Elektronen aus den Orbitalen i und j in die Orbitale a und b erzeugt.

Die Koeffizienten $t_i^{a(1)}$ und $t_{ij}^{ab(1)}$ aus Gleichung (70) und (71) entsprechen den ersten Beiträgen der Amplituden t_i^a und t_{ij}^{ab} im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie (siehe Gleichungen (36) und (37)). In der Tat ist es möglich, die Møller-Plesset-Störungstheorie aus der Coupled-Cluster-Theorie herzuleiten [45], indem die CC-Amplituden gemäß ihrer Ordnung entwickelt werden:

$$t_i = t_i^{a(1)} + t_i^{a(2)} + t_i^{a(3)} + \dots \quad (73)$$

$$t_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab(1)} + t_{ij}^{ab(2)} + t_{ij}^{ab(3)} + \dots \quad (74)$$

...

Ferner ist es notwendig, den Ein- und Zweielektronentermen f_{pq} und W_{pqrs} eine Ordnung in Übereinstimmung mit der Wahl der MOs gemäß Møller und Plesset zuzuweisen, indem f_{pq} und $\langle pq||rs \rangle$ nach der Ordnung von λ entwickelt werden:

- f_{ij} und f_{ab} entsprechen 0. Ordnung,
- f_{ia} entspricht 1. Ordnung und
- $\langle pq||rs \rangle$ trägt in 1. Ordnung bei.

Setzt man nun die Entwicklung der Amplituden aus den Gleichungen (73) und (74) in die CC-Gleichungen (36) und (37) ein und bricht die Entwicklung nach der 1. Ordnung ab, so ergeben sich für die Amplituden 1. Ordnung die Bestimmungsgleichungen

$$0 = f_{ia} + \sum_e t_i^{e(1)} f_{ae} - \sum_m t_m^{a(1)} f_{mi} \quad (75)$$

$$0 = \langle ij||ab \rangle + P(ab) \sum_e t_{ij}^{ae(1)} f_{be} - P(ij) \sum_m t_{im}^{ab(1)} f_{mj} \quad . \quad (76)$$

Dieses Vorgehen erlaubt auch, die Amplituden 2. Ordnung herzuleiten, indem die oben beschriebene Entwicklung der Gleichungen (36) und (37) nach der zweiten Ordnung abgebrochen wird:

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_e t_i^{e(2)} f_{ae} - \sum_m t_m^{a(2)} f_{mi} + \sum_{me} t_{im}^{ae(1)} f_{me} - \sum_{nf} t_n^{f(1)} \langle na || if \rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{mef} t_{im}^{ef(1)} \langle ma || ef \rangle - \frac{1}{2} \sum_{men} t_{mn}^{ae(1)} \langle nm || ei \rangle \quad (77)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 &= P(ab) \sum_e t_{ij}^{ae(2)} f_{be} - P(ij) \sum_m t_{im}^{ab(2)} f_{mj} + \frac{1}{2} \sum_{mn} t_{mn}^{ab(1)} W_{mnij}^{(1)} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{ef} t_{ij}^{ef(1)} W_{abef}^{(1)} + P(ij) P(ab) \sum_{me} t_{im}^{ae(1)} W_{mbej}^{(1)} \\
&\quad + P(ij) \sum_e t_i^{e(1)} \langle ab || ej \rangle - P(ab) \sum_m t_m^{a(1)} \langle mb || ij \rangle \quad . \quad (78)
\end{aligned}$$

Die Energie 3. Ordnung ergibt sich als

$$\begin{aligned}
E^{[3]} &= \sum_i \sum_a t_i^{a(2)} f_{ai} \\
&\quad + \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} (t_{ij}^{ab(2)} + t_i^{a(1)} t_j^{b(1)} + t_i^{b(1)} t_j^{a(1)}) \langle ij || ab \rangle \quad . \quad (79)
\end{aligned}$$

Da sich die Störungstheorie aus der Coupled-Cluster-Theorie ableiten läßt, lassen sich Ansätze, die für die Weiterentwicklung der Coupled-Cluster-Theorie entwickelt wurden, auch auf die Störungstheorie übertragen.

3 Theoretische Grundlagen: Offenschalige Systeme

Zentraler Punkt der vorliegenden Arbeit ist die Behandlung offenschaliger Systeme. Solche Systeme werden dadurch charakterisiert, daß in einem einfachen MO-Schema nicht nur doppelt besetzte und unbesetzte Orbitale vorliegen — was als “Restricted Hartree-Fock“- (RHF)-Ansatz bezeichnet wird — sondern auch einfach besetzte Orbitale. Werden Elektronen mit α - und β -Spinfunktion unabhängig voneinander beschrieben, spricht man von einem „Unrestricted Hartree-Fock-(UHF)“-Ansatz. Dies ist in Abbildung 1 grafisch dargestellt, in der die Besetzung der Orbitale in geschlossen- und offenschaligen Systemen skizziert wird. Bei offenschaligen Systemen unterscheidet man zwischen „high-“ und „low-spin“-Systemen, die sich in der Multiplizität unterscheiden.

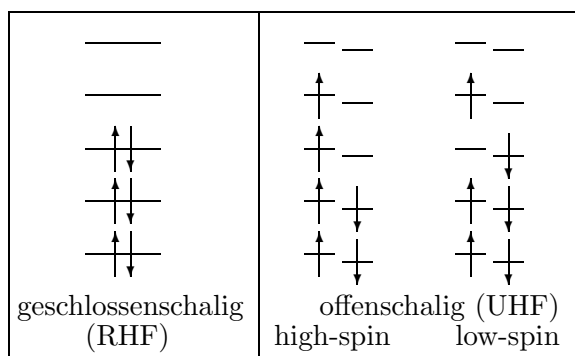


Abbildung 1: Orbitalschemata für geschlossen- und offenschalige Systeme

Offenschalige Systeme werden mit Hilfe des Gesamtspins, der Multiplizität und der magnetischen Quantenzahl charakterisiert.

Die quantenchemische Behandlung des Spins benötigt die Erläuterung einiger Grundlagen, was in den folgenden Kapiteln geschehen soll.

3.1 Spinoperatoren

Jedes Elektron verfügt über einen sogenannten Spin. Der Betrag dieser Größe ist konstant und hat den Wert $\frac{1}{2}$. Die Ausrichtung des Spins bietet 2 Möglichkeiten. In der Regel betrachtet man die Ausrichtung der z-Komponente, die die Werte $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$ einnehmen kann. Dabei hat sich die Schreibweise etabliert, $|s, m_s\rangle$ zur Charakterisierung des Spins und die Ausrichtung der z-Komponente zu verwenden. Man bezeichnet $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ als $|\alpha\rangle$ - und $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ als $|\beta\rangle$ -Spinfunktion ³.

³Hier und im Folgenden werden atomare Einheiten verwendet.

Der Spin als eine Vektorgröße setzt sich aus 3 Komponenten zusammen, \hat{s}_x , \hat{s}_y und \hat{s}_z , für die folgende Kommutatorrelationen gelten:

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hat{s}_z, \quad [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hat{s}_y, \quad [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hat{s}_x \quad (80)$$

Der Spinoperator \hat{s} vertauscht nicht mit den Komponenten, das Quadrat des Spinoperators

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 \quad (81)$$

hingegen vertauscht mit allen Komponenten

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_i^2] = 0 \quad , \quad (82)$$

wobei i für x, y , bzw. z steht. Die Spinfunktionen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ sind Eigenfunktionen zu den Operatoren \hat{s}^2 und \hat{s}_z mit den Eigenwerten

$$\hat{s}^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4}|\alpha\rangle \quad , \quad \hat{s}^2|\beta\rangle = \frac{3}{4}|\beta\rangle \quad , \quad (83)$$

$$\hat{s}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad , \quad \hat{s}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle \quad , \quad (84)$$

nicht aber zu den Operatoren \hat{s}_x und \hat{s}_y ,

$$\hat{s}_x|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\beta\rangle \quad , \quad \hat{s}_x|\beta\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad , \quad (85)$$

$$\hat{s}_y|\alpha\rangle = \frac{i}{2}|\beta\rangle \quad , \quad \hat{s}_y|\beta\rangle = -\frac{i}{2}|\alpha\rangle \quad . \quad (86)$$

Wie im weiteren Verlauf deutlich werden wird, ist es sinnvoll, sogenannte Leiteroperatoren, \hat{s}_+ und \hat{s}_- , zu definieren:

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y \quad , \quad \hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y \quad . \quad (87)$$

Diese Operatoren sind nicht hermitesch und besitzen folgende Eigenschaften

$$\hat{s}_+|\alpha\rangle = 0 \quad , \quad \hat{s}_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle \quad , \quad (88)$$

$$\hat{s}_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad , \quad \hat{s}_-|\beta\rangle = 0 \quad . \quad (89)$$

Durch die Einführung dieser Operatoren läßt sich \hat{s}^2 , bisher definiert durch Gleichung (81), in der Form

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_-\hat{s}_+ + \hat{s}_z^2 + \hat{s}_z \quad (90)$$

darstellen.

Bislang beziehen sich die eingeführten Spinoperatoren nur auf ein Elektron. Die Beschreibung von Mehrelektronensystemen erfordert die Einführung

von Mehrelektronenoperatoren. Diese erhält man, mit Ausnahme des \hat{S}^2 -Operators, durch Summierung über alle Elektronen:

$$\hat{S}_i = \sum_j \hat{s}_i(j) \quad \text{mit } i = x, y, z \quad (91)$$

$$\hat{S}_- = \sum_j (\hat{s}_x(j) - i\hat{s}_y(j)) = \sum_j \hat{s}_-(j) \quad (92)$$

$$\hat{S}_+ = \sum_j (\hat{s}_x(j) + i\hat{s}_y(j)) = \sum_j \hat{s}_+(j) \quad (93)$$

Das Quadrat des Spinoperators \hat{S}^2 entspricht einem Zweielektronenoperator und ist nicht über die Summe der einzelnen $\hat{s}^2(j)$ darstellbar:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \\ &= \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z \\ &\neq \sum_j \hat{s}^2(j) \end{aligned} \quad (94)$$

3.2 Zweite Quantisierung

Die bisherige Darstellung der Spinoperatoren ist für die weitere Diskussion, insbesondere im Hinblick auf die Anwendung im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie, wenig vorteilhaft. Diese wird üblicherweise in der sogenannten zweiten Quantisierung formuliert und entsprechend ist es sinnvoll, auch die Spinoperatoren in diese Notation zu überführen.

Der Übersichtlichkeit halber wird eine Kurzschreibweise für Slater-Determinanten eingeführt:

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_j(1)\varphi_j(2)\dots\varphi_j(n) \\ \varphi_k(1)\varphi_k(2)\dots\varphi_k(n) \\ \vdots \\ \varphi_l(1)\varphi_l(2)\dots\varphi_l(n) \end{vmatrix} = |\varphi_j\varphi_k\dots\varphi_l\rangle$$

Eine Vertauschung zweier Orbitale in dieser Schreibweise kommt einer Vertauschung zweier Zeilen, bzw. Spalten in der Determinante gleich und ist daher mit einem Vorzeichenwechsel verbunden,

$$|\varphi_j\varphi_k\dots\varphi_l\rangle = -|\varphi_k\varphi_j\dots\varphi_l\rangle \quad (95)$$

Ein zentrales Element der zweiten Quantisierung [46] sind die sogenannten Erzeugungsoperatoren \hat{a}_i^+ und die Vernichtungsoperatoren \hat{a}_i mit folgenden Eigenschaften:

$$\hat{a}_i^+ |\varphi_k\dots\varphi_l\rangle = |\varphi_i\varphi_k\dots\varphi_l\rangle \quad (96)$$

$$\hat{a}_j |\varphi_j\varphi_k\dots\varphi_l\rangle = |\varphi_k\dots\varphi_l\rangle \quad (97)$$

wobei $|\varphi_k \dots \varphi_l\rangle$ für eine Slater-Determinante steht, in der die Orbitale φ_k bis φ_l besetzt sind. Darüberhinaus gilt

$$\hat{a}_i^+ |\varphi_i \varphi_k \dots \varphi_l\rangle = 0 \quad (98)$$

$$\hat{a}_j |\varphi_k \dots \varphi_l\rangle = 0 \quad , \quad (99)$$

Da die Reihenfolge der Orbitale innerhalb einer Slater-Determinante von großer Wichtigkeit ist, ist auf die Reihenfolge der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren zu achten:

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ |\varphi_k \dots \varphi_l\rangle = \hat{a}_i^+ |\varphi_j \varphi_k \dots \varphi_l\rangle = |\varphi_i \varphi_j \varphi_k \dots \varphi_l\rangle \quad (100)$$

$$\begin{aligned} \hat{a}_j^+ \hat{a}_i^+ |\varphi_k \dots \varphi_l\rangle &= \hat{a}_j^+ |\varphi_i \varphi_k \dots \varphi_l\rangle = |\varphi_j \varphi_i \varphi_k \dots \varphi_l\rangle \\ &= -|\varphi_i \varphi_j \varphi_k \dots \varphi_l\rangle \end{aligned} \quad (101)$$

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i |\varphi_i \varphi_k \dots \varphi_l\rangle = \hat{a}_i^+ |\varphi_k \dots \varphi_l\rangle = |\varphi_i \varphi_k \dots \varphi_l\rangle \quad (102)$$

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^+ |\varphi_i \varphi_k \dots \varphi_l\rangle = 0 \quad (103)$$

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i |\varphi_k \dots \varphi_l\rangle = 0 \quad . \quad (104)$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich folgende Beziehungen zwischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ableiten:

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ = -\hat{a}_j^+ \hat{a}_i^+ \quad (105)$$

$$\hat{a}_i \hat{a}_j = -\hat{a}_j \hat{a}_i \quad (106)$$

$$\left[\hat{a}_i^+ \hat{a}_j \right]_+ = \delta_{ij} \quad . \quad (107)$$

Man definiert die sogenannte „Normalordnung“, in der alle Erzeugungsoperatoren links von den Vernichtungsoperatoren stehen. Der Vakuumerwartungswert einer normalgeordneten Kette von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ergibt sich dann als

$$\langle VAC | \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \dots \hat{a}_i \hat{a}_j \dots | VAC \rangle = 0 \quad , \quad (108)$$

solange keine festen Faktoren in der Kette von Operatoren auftreten. Produkte von Operatoren sind nicht automatisch normalgeordnet, lassen sich aber über Vertauschungen unter Verwendung der Gleichungen (105) und (106) in diese Form überführen.

Der Vakuumszustand ist Ausgangspunkt der zweiten Quantisierung, für die Quantenchemie aber als Ausgangszustand ungeeignet. Aus diesem Grund führt man den „Quasiteilchen-Formalismus“ ein und definiert den Hartree-Fock Grundzustand $|0\rangle$ als Referenzzustand. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren fungieren dann als Quasiteilchenerzeugungs- und Vernichtungsoperatoren:

- \hat{a}_i^+ entspricht einem Quasiteilchen-Vernichtungsoperator, da er eine Elektronenlücke in φ_i vernichtet,

- \hat{a}_a^+ ist ein Erzeugungsoperator, er erzeugt ein Teilchen in φ_a ,
- \hat{a}_i entspricht einem Quasiteilchen-Erzeugungsoperator, weil er eine Elektronenlücke in φ_i erzeugt und
- \hat{a}_a wird als Vernichtungsoperator betrachtet, denn er vernichtet ein Teilchen in Orbital φ_a .

Die Einteilung der Operatoren in Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren hängt also von dem Raum ab, in dem sie wirken.

Zur Überführung von Ketten von Operatoren in die Normalordnung wird oft das Wick'sche Theorem [47] benutzt. Diese Rechenvorschrift besagt, daß Operatoren jeweils so lange paarweise vertauscht werden — unter Benutzung der Gleichungen (105) und (106) — bis die Normalordnung vorliegt. Man erhält dann

$$\chi = \{\chi\} + \sum_{\text{einfach}} \{\overset{\square}{\chi}\} + \sum_{\text{zweifach}} \{\overset{\square}{\chi}\} + \dots \quad , \quad (109)$$

wobei χ für eine Kette von Operatoren und $\{\chi\}$ für die entsprechende normalgeordnete Kette von Operatoren steht. Das Zeichen \square steht dabei für eine Kontraktion, die wie folgt definiert ist:

$$\overset{\square}{\hat{b}\hat{c}} = \hat{b}\hat{c} - \{\hat{b}\hat{c}\} \quad , \quad (110)$$

Die Summen in Gleichung (109) laufen dabei über alle einfachen, zweifachen, dreifachen, etc. Kontraktionen. Im Detail lauten die Kontraktionen für Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$\overset{\square}{\hat{a}_p\hat{a}_q^+} = \delta_{pq} \quad (111)$$

$$\overset{\square}{\hat{a}_p\hat{a}_q} = \overset{\square}{\hat{a}_p^+\hat{a}_q^+} = 0 \quad (112)$$

$$\overset{\square}{\hat{a}_p^+\hat{a}_q} = 0 \quad . \quad (113)$$

Die Indizes p und q sind generelle Indizes und nicht auf besetzte oder virtuelle Orbitale festgelegt. Im Rahmen des Quasiteilchen-Formalismus ist diese Festlegung aber essentiell. Die Relationen aus den Gleichungen (111) bis (113) lauten dann

$$\overset{\square}{\hat{a}_a\hat{a}_b^+} = \delta_{ab} \quad (114)$$

$$\overset{\square}{\hat{a}_a\hat{a}_b} = \overset{\square}{\hat{a}_i\hat{a}_j} = 0 \quad (115)$$

$$\overset{\square}{\hat{a}_a^+\hat{a}_b^+} = \overset{\square}{\hat{a}_i^+\hat{a}_j^+} = 0 \quad (116)$$

$$\overset{\square}{\hat{a}_i^+\hat{a}_j} = \delta_{ij} \quad . \quad (117)$$

Alle anderen möglichen Kontraktionen ergeben keinen Beitrag. Zur Kontraktion zweier Operatoren werden sie durch Vertauschungen so angeordnet, daß sie direkt aufeinander folgen. Das Vorzeichen des Resultates richtet sich nach der Zahl der benötigten Vertauschungen.

Im folgenden wird eine vereinfachte und übersichtlichere Schreibweise für Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren verwendet. Dabei entspricht $i = \hat{a}_i$, $i^+ = \hat{a}_i^+$, $a = \hat{a}_a$ und $a^+ = \hat{a}_a^+$.

3.3 Spinoperatoren in zweiter Quantisierung

Um Spinoperatoren von der ersten in die zweite Quantisierung zu übertragen wird folgende Schreibweise eingeführt:

- $p \hat{=}$ Vernichtungsoperator für Orbital p mit α -Spinfunktion
- $\bar{p} \hat{=}$ Vernichtungsoperator für Orbital p mit β -Spinfunktion
- $p^+ \hat{=}$ Erzeugungsoperator für Orbital p mit α -Spinfunktion und
- $\bar{p}^+ \hat{=}$ Erzeugungsoperator für Orbital p mit β -Spinfunktion

Die Definitionen der Operatoren \hat{S}_z , \hat{S}_+ und \hat{S}_- lauten in der zweiten Quantisierung:

$$\hat{S}_z = \sum_p \frac{1}{2} p^+ p - \sum_p \frac{1}{2} \bar{p}^+ \bar{p} \quad , \quad (118)$$

$$\hat{S}_+ = \sum_p p^+ \bar{p} \quad , \quad (119)$$

$$\hat{S}_- = \sum_p \bar{p}^+ p \quad . \quad (120)$$

Der Spinoperator \hat{S}^2 lautet gemäß Gleichung (94) in der zweiten Quantisierung

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 = & \left(\sum_p p^+ \bar{p} \right) \left(\sum_p \bar{p}^+ p \right) + \left(\sum_p \frac{1}{2} p^+ p - \sum_p \frac{1}{2} \bar{p}^+ \bar{p} \right)^2 + \\ & \left(\sum_p \frac{1}{2} p^+ p - \sum_p \frac{1}{2} \bar{p}^+ \bar{p} \right) \quad . \quad (121) \end{aligned}$$

Diese Darstellung des Operators \hat{S}^2 läßt sich für die hier behandelten Spinfälle vereinfachen. Für jede Determinante $|0\rangle$, die Eigenfunktion zu \hat{S}_z mit Eigenwert M_s ist, gilt

$$\hat{S}^2 |0\rangle = \hat{S}_- \hat{S}_+ |0\rangle + M_s^2 |0\rangle + M_s |0\rangle \quad . \quad (122)$$

Für High-Spin-Fälle, die im folgenden ausschließlich behandelt werden sollen, gilt $M_s = S$ und damit vereinfacht sich Gleichung (122) zu

$$\hat{S}_2|0\rangle = \hat{S}_-\hat{S}_+|0\rangle + S(S+1)|0\rangle \quad . \quad (123)$$

Daraus ergibt sich folgende Beziehung:

$$\langle 0|\hat{S}^2|0\rangle = \langle 0|\hat{S}_-\hat{S}_+|0\rangle + S(S+1)\langle 0|0\rangle \quad . \quad (124)$$

An dieser Stelle bietet sich die Einführung eines effektiven normalgeordneten Spinoperators \hat{S}_N^2 der Form

$$\hat{S}_N^2 = \hat{S}^2 - \langle 0|\hat{S}^2|0\rangle \quad (125)$$

an, da sich dieser gemäß Gleichung (124) vereinfacht zu

$$\hat{S}_N^2 = \hat{S}_-\hat{S}_+ \quad . \quad (126)$$

Dieser effektive Spinoperator \hat{S}_N^2 beinhaltet nicht mehr die Terme \hat{S}_z^2 und \hat{S}_z und ist damit einfacher zu handhaben. Durch Einsetzen der Gleichungen (119) und (120) für \hat{S}_+ und \hat{S}_- ergibt sich der \hat{S}_N^2 -Operator als

$$\hat{S}_N^2 = \sum_p \sum_q \bar{p}^+ p q^+ \bar{q} \quad , \quad (127)$$

wobei zu beachten ist, daß p und q sowohl virtuelle als auch besetzte Orbitale bezeichnen können. Aufgrund des Quasiteilchen-Formalismus hängt die Definition eines Erzeugungs- oder Vernichtungsoperators aber davon ab, ob er sich auf ein virtuelles oder besetztes Orbital bezieht. Daher ist es notwendig, eine Fallunterscheidung bezüglich der Indizes p und q durchzuführen und durch Indizes zu ersetzen, die sich explizit auf den besetzten oder virtuellen Raum beziehen. Alle hier behandelten offenschaligen Systeme weisen einfach besetzte Orbitale auf, weswegen die Indizierung erweitert wird:

- i, j, k, \dots bezeichnet doppelt besetzte Orbitale
- t, s, r, \dots bezeichnet aktive Orbitale, die nur mit einem Elektron mit α -Spin besetzt sind,
- a, b, c, \dots bezeichnet virtuelle Orbitale

Die Bezeichnung der Orbitale wird in einem Molekülorbitalschema in Abbildung 2 grafisch wiedergegeben.

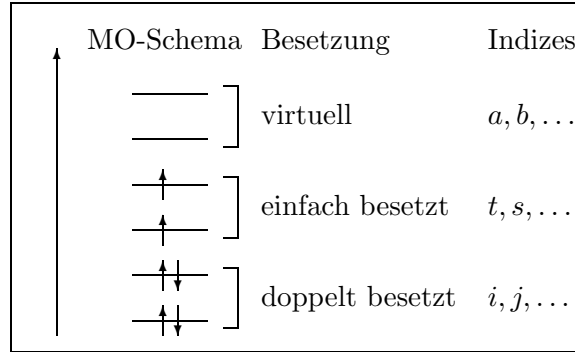


Abbildung 2: MO-Schema, Besetzung und Indizierung der Orbitale bei offenschaligen Systemen

Der Operator \hat{S}_N^2 lautet in der Normalordnung unter Berücksichtigung dieser Indizierung

$$\begin{aligned}
\hat{S}_N^2 &= \sum_{ij} i\bar{j}\bar{i}^+j^+ + \sum_{ab} \bar{a}^+b^+a\bar{b} + \sum_{ia} a^+i\bar{i}^+\bar{a} \\
&+ \sum_{ai} \bar{a}^+i\bar{i}^+a + \sum_i i\bar{i}^+ + \sum_a \bar{a}^+a + \sum_{ti} \bar{t}^+t\bar{i}^+ \\
&+ \sum_{it} i\bar{i}^+t^+\bar{t} + \sum_{at} \bar{a}^+t^+a\bar{t} + \sum_{ta} \bar{t}^+a^+t\bar{a}
\end{aligned} \tag{128}$$

Die Zahl der aktiven Orbitale und damit die Summe über t hängt vom jeweils vorliegenden Spinfall ab. Bei Dublett-Systemen existiert nur ein aktives Orbital, bei Triplet-Systemen zwei, bei Quartett drei, usw.

4 Spin-Restricted Coupled-Cluster-Theorie

4.1 Referenzfunktionen und Spin-Adaptierung

Bei der Berechnung von geschlossenschaligen Systemen basierend auf einer Restricted Hartree-Fock-(RHF)-Referenzfunktion, die nur doppelt besetzte Orbitale erlaubt, kann die Symmetrie zwischen Orbitalen mit α - und β -Spin ausgenutzt werden. Dies liefert die folgenden Beziehungen zwischen den Amplituden

$$\begin{aligned}t_i^a &= t_i^{\bar{a}} \\t_{ij}^{ab} &= t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} \\t_{i\bar{j}}^{a\bar{b}} &= t_{j\bar{i}}^{b\bar{a}} \\t_{ij}^{ab} &= t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} = t_{ij}^{a\bar{b}} - t_{ij}^{b\bar{a}} \quad ,\end{aligned}$$

und erlaubt damit eine explizite Spinadaptierung [19]. In Coupled-Cluster-Rechnungen für geschlossenschalige Systeme läßt sich dadurch die Zahl der unabhängigen Amplituden t_i^a und t_{ij}^{ab} und damit der Rechenaufwand reduzieren. Bei der Beschreibung offenschaliger Systeme ist aufgrund der fehlenden Spinsymmetrie ein ähnliches Vorgehen nicht möglich.

Zur Beschreibung offenschaliger Moleküle in der CC-Theorie existieren mehrere Möglichkeiten hinsichtlich der Wahl der Referenzfunktionen. Naheliegend ist die Verwendung der Unrestricted Hartree-Fock-(UHF)-Referenzfunktion [15]. Diese sieht keine identischen Ortsorbitale mehr für Elektronen mit α - und β -Spinfunktion vor. Das bedingt zwar eine hohe Flexibilität, hat aber zur Folge, daß weder UHF-Referenzfunktion noch UHF-CC-Wellenfunktion Spineigenfunktion sind ⁴. Desweiteren existieren keine Relationen zwischen den Amplituden und damit keine Möglichkeit, den Rechenaufwand durch Spinadaptierung zu reduzieren. UHF-CC-Rechnungen sind daher mit einem um den Faktor 3 bis 4 höheren Rechenaufwand verbunden als vergleichbare RHF-CC-Rechnungen.

Statt der UHF-Referenzfunktion kann die Restricted Open-Shell Hartree-Fock (ROHF)-Referenzfunktion verwendet werden [20]. Diese sieht identische Ortsorbitale für Elektronen mit α - und β -Spin vor, die unbesetzt, einfach oder doppelt besetzt sein können. Der Hauptvorteil der ROHF-Referenzfunktion besteht darin, daß sie Spineigenfunktion ist. Für die entsprechende ROHF-CC-Wellenfunktion gilt dies jedoch nur, wenn alle Anregungen im Clusteroperator \hat{T} berücksichtigt werden [18]. Da auch im ROHF-CC-Ansatz keine Relationen zwischen den Amplituden existieren, läßt sich der Rechenaufwand — wie im UHF-CC-Fall — nicht durch Spinadaptierung reduzieren.

⁴Die UHF-CC-Wellenfunktion ist nur Spineigenfunktion bei Verwendung eines vollständigen Clusteroperators $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$, was in der Praxis in der Regel nicht möglich ist.

Ferner können CC-Rechnungen auf Quasi-Restricted Hartree-Fock-(QRHF)-Referenzen [20] aufbauen oder Referenzfunktionen verwenden, die auf Brueckner-Orbitalen [48] basieren. Coupled-Cluster-Rechnungen mit diesen Referenzfunktionen zeigen jedoch, daß die Probleme der UHF- und ROHF-CC-Ansätze auf diese Weise nicht gelöst werden.

Bei ROHF-CC-Rechnungen existiert — wie Jayatilaka und Lee [24] gezeigt haben — eine Möglichkeit, den Rechenaufwand etwas (d.h. um den Faktor 2) zu reduzieren. Ausgehend von der Spinsymmetrie der ROHF-Orbitale läßt sich eine CC-Wellenfunktion erzeugen, die auf die übliche Definition der Spinorbitale (unter Verwendung von α - und β -Spinfunktionen) verzichtet und stattdessen für einfach besetzte Orbitale sogenannte „symmetrische Spinorbitale“ mit folgender Spinfunktion einführt:

$$\sigma^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha \pm \beta) \quad .$$

Der Vorteil bei der Verwendung dieser Spinfunktionen besteht darin, daß die resultierende Wellenfunktion symmetrisch bezüglich der Vertauschung von α - und β -Spin ist. Das führt zu Relationen zwischen den Amplituden und ermöglicht damit eine Reduktion des Rechenaufwandes. Es zeigt sich jedoch, daß eine detaillierte Ausarbeitung der Theorie sehr kompliziert ist und daher überrascht es nicht, daß dieser Ansatz bisher nicht in effizienter Form implementiert wurde.

Die bisherige Diskussion zeigt, daß über die Wahl der Referenzfunktion nur beschränkte Möglichkeiten existieren, die Spineigenschaften der CC-Wellenfunktion offenschaliger Moleküle zu kontrollieren. Der Grund besteht darin, daß der Clusteroperator \hat{T} in der üblicherweise verwendeten Spinorbitaldarstellung nicht mit dem Spinoperator \hat{S}^2 kommutiert,

$$[\hat{T}, \hat{S}^2] \neq 0 \quad ,$$

und so — zumindest für alle Ansätze mit Näherungen im Clusteroperator \hat{T} — keine spinadaptierte CC-Wellenfunktion erhalten werden kann. Als Ausweg bietet sich eine Modifikation des Clusteroperators \hat{T} an. Dazu existiert in der Literatur eine Reihe von Vorschlägen. Zum einen existieren „ad-hoc“-Verfahren wie z.B. der Partially-Spin-Adapted (PSA)-CC-Ansatz [21, 22], bei dem im Clusteroperator \hat{T} nur Beiträge zugelassen werden, die bei Anwendung auf die Referenzfunktion die Spineigenschaften nicht ändern. Das ermöglicht einerseits eine einfache Implementierung, andererseits fehlt diesem Ansatz ein rigoroses theoretisches Fundament. Es läßt sich z.B. zeigen, daß der PSA-CC-Ansatz im Limit, d.h. bei vollständiger Berücksichtigung aller Anregungen, nicht mehr exakt und daher theoretisch unbefriedigend ist [50]. Desweiteren existieren sogenannte spinadaptierte CC-Methoden [23, 25], bei denen der Clusteroperator so gewählt wird, daß gilt

$$[\hat{T}, \hat{S}^2] = 0 \quad .$$

Der Nachteil dieser Ansätze [25] besteht darin, daß der Clusteroperator \hat{T} neben reinen Anregungsoperatoren auch Abregungsoperatoren enthält. Die verschiedenen Beiträge zu \hat{T} kommutieren nicht mehr, was eine Implementierung sehr kompliziert gestaltet. Auf der Basis einer „Unitary-Group“- (UGA)-Parametrisierung [23] des Clusteroperators \hat{T} ist eine Implementierung aber bereits erfolgreich durchgeführt worden. Spinadaptierte Ansätze garantieren, daß die erhaltene CC-Wellenfunktion in jedem Fall — auch bei genähertem Clusteroperator \hat{T} — Spineigenfunktion ist. Ferner bietet der Ansatz die Möglichkeit, „low-spin“-Systeme beschreiben zu können [51].

Die Komplexität der spinadaptierten Ansätze und deren fehlender Bezug zur Coupled-Cluster-Theorie in der üblichen Spinorbitaldarstellung rechtfertigen einen weiteren Ansatz zur Beschreibung offenschaliger Systeme. Aus diesem Grund schlugen Szalay und Gauss [26] die Spin-Restricted-(SR)-CC-Theorie vor.

Bevor die SR-CC-Theorie im folgenden diskutiert wird, ist es notwendig, einige Grundlagen bezüglich der Spineigenschaften von CC-Wellenfunktionen zu betrachten.

4.2 Exakte Coupled-Cluster-Theorie und Spineigenschaften

Da der Spinoperator \hat{S}^2 und der Hamilton-Operator vertauschen,

$$[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0 \quad , \quad (129)$$

ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (130)$$

automatisch eine Eigenfunktion zum Spinoperator \hat{S}^2 und damit gilt

$$\hat{S}^2|\Psi\rangle = s(s+1)|\Psi\rangle \quad . \quad (131)$$

Da der Coupled-Cluster-Ansatz — ohne die in der Praxis notwendigen Näherungen im Clusteroperator — exakt ist, erfüllt die CC-Wellenfunktion neben der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \exp(\hat{T})|0\rangle = E \exp(\hat{T})|0\rangle \quad (132)$$

auch folgende Spineigenwertgleichung

$$\hat{S}^2 \exp(\hat{T})|0\rangle = s(s+1) \exp(\hat{T})|0\rangle \quad . \quad (133)$$

Durch Multiplikation von links mit $\exp(-\hat{T})$ und anschließender Projektion auf die Referenzfunktion $\langle 0|$ und auf den Satz angeregter Determinanten

$\langle \Phi_q |$ erhält man

$$E = \langle 0 | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (134)$$

$$s(s+1) = \langle 0 | \exp(-\hat{T}) \hat{S}^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (135)$$

$$0 = \langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (136)$$

$$0 = \langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}) \hat{S}^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (137)$$

Die Gleichungen (134) und (136) entsprechen den üblichen Coupled-Cluster-Gleichungen aus Kapitel 2.3. Die Gleichungen (135) und (137) hingegen sind neu und werden im folgenden als CC-Spingleichungen bezeichnet.

Das durch Gleichung (136) und (137) gegebene Gleichungssystem für die Amplituden t_p definiert ein formal überbestimmtes Problem. Zu N_{Det} Amplituden $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$ liegen N_{Det} Determinanten Φ_q vor, so daß sich aus Gleichung (136) und (137) insgesamt $2N_{Det}$ Gleichungen ergeben.

4.3 Konfigurationen

Das Problem der Überbestimmtheit bei der Lösung der Gleichungen (136) und (137) läßt sich, wie sich im weiteren Verlauf zeigen wird, durch Einführung von Konfigurationen lösen. Als Konfigurationen, im folgenden als $|\tilde{\Phi}_q\rangle$ bezeichnet, werden Linearkombinationen von Slater-Determinanten bezeichnet,

$$|\tilde{\Phi}_q\rangle = \sum_p c_p |\Phi_p\rangle \quad , \quad (138)$$

welche Spineigenfunktionen sind. Anzumerken ist an dieser Stelle, daß die zu einer Konfiguration beitragenden Slater-Determinanten keine unterschiedlichen Besetzungen bezüglich der Ortsorbitale aufweisen. Weiterhin kann man, nachdem zum vollständigen Satz aller Determinanten Φ_q die zugehörigen Konfigurationen $\tilde{\Phi}_q$ eingeführt worden sind, zwischen zwei Typen von Konfigurationen bezüglich ihres Spineigenwertes unterscheiden:

- Konfigurationen, $|\tilde{\Phi}_q^{s(s+1)}\rangle$, deren Spineigenwert $s(s+1)$ identisch ist mit dem Eigenwert $s(s+1)$ des interessierenden Zustandes,
- Konfigurationen $|\tilde{\Phi}_q^Q\rangle$, die einen davon abweichenden Spineigenwert $p(p+1)$ mit $p \neq s$ besitzen.

Da der vollständige Satz aller Konfigurationen $\tilde{\Phi}_q^{s(s+1)}$ und $\tilde{\Phi}_q^Q$ den gleichen Raum aufspannt wie der Satz aller Determinanten Φ_q , kann die Projektion der Schrödinger- und der Spineigenwertgleichung statt mit den Determinanten Φ_q auch mit den Konfigurationen $\tilde{\Phi}_q^{s(s+1)}$ und $\tilde{\Phi}_q^Q$ durchgeführt

werden. Dies führt zu

$$0 = \langle {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q | \exp(-\hat{T})\hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (139)$$

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Phi}_q | \exp(-\hat{T})\hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (140)$$

$$0 = \langle {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q | \exp(-\hat{T})\hat{S}^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (141)$$

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Phi}_q | \exp(-\hat{T})\hat{S}^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (142)$$

Für die Diskussion, welche der Gleichungen (139) - (142) redundant sind, ist es günstiger, die normalgeordneten Operatoren $\hat{H}_N = \hat{H} - E$ und $\hat{S}_N^2 = \hat{S}^2 - s(s+1)$ zu verwenden, und die Projektion zunächst ohne vorherige Multiplikation mit $\exp(-\hat{T})$ zu betrachten. So ergibt sich

$$0 = \langle {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q | \hat{H}_N \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (I)$$

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Phi}_q | \hat{H}_N \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (II)$$

$$0 = \langle {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q | \hat{S}_N^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (III)$$

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Phi}_q | \hat{S}_N^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (IV)$$

Gleichung (III) ist automatisch erfüllt, denn ${}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q$ ist Eigenfunktion zu \hat{S}_N^2 mit einem Eigenwert 0. Desweiteren ergibt sich aus Gleichung (IV), daß $\exp(\hat{T})|0\rangle$ Spineigenfunktion sein muß, d.h. daß keine Anteile von ${}^Q\tilde{\Phi}_q$ in die CC-Wellenfunktion eingehen. Ist diese Bedingung erfüllt, ist auch Gleichung (II) automatisch erfüllt, da der Hamiltonoperator \hat{H}_N keine Spinoperatoren enthält. Damit verbleibt nur noch Gleichung (I) zur Bestimmung der Amplituden.

Es lassen sich somit folgende nicht überbestimmte Probleme selektieren:

- Spin-Orbital CC-Methoden
Die Gleichungen (III) und (IV) werden vernachlässigt, da sie im Falle der exakten CC-Wellenfunktion erfüllt sind.
Diese Wahl ergibt die bislang verwendeten CC-Schemata zur Beschreibung offenschaliger Systeme.
- Spinadaptierte (SA) und Spin-Restricted (SR) CC-Methoden
Die Gleichung (III) ist in jedem Fall erfüllt. Gleichung (IV) garantiert die Spineigenschaften der CC-Wellenfunktion, liefert Relationen zwischen den Amplituden und eröffnet damit die Möglichkeit einer Spinadaptation. Damit ist Gleichung (II) ebenfalls erfüllt.
Für geschlossenschalige Systeme ergeben sich dann genau die Relationen zwischen den Amplituden, die zu Beginn von Kapitel 4.3. genannt wurden.

Es läßt sich zeigen, daß für die Gleichungen (139) bis (142) die selben Redundanzen existieren wie für die Gleichungen (I) bis (IV). Die üblicherweise verwendeten Spinorbital-CC-Ansätze basieren auf den Gleichungen (139)

und (140), während SA- und SR-CC-Theorie auf die Gleichungen (139) und (142) aufbauen.

Entscheidet man sich für die SA- und SR-CC-Varianten, so erkennt man, daß die Beschränkung auf die Gleichungen (139) und (142) zu einem wohl definierten Satz von Gleichungen zur Bestimmung der Amplituden t_p führt. Liegen N_{Det} Amplituden und Determinanten vor, existieren genau $N_{Det} = N_{s(s+1)} + N_Q$ Konfigurationen. Die Gleichung (139) liefert $N_{s(s+1)}$ Gleichungen, die Gleichung (142) N_Q Gleichungen.

4.4 Spin-Restricted und Spin-Adapted Coupled-Cluster-Theorie

Für die Formulierung genäherter CC-Ansätze mit zusätzlichen Bedingungen bezüglich des Spins können nun die Gleichungen (139) und (142) herangezogen werden. Die Gleichung (141) ist in jedem Fall erfüllt. Gleichung (140) wird ignoriert, sie ist im exakten Fall aber erfüllt. Schränkt man sowohl den Clusteroperator \hat{T} als auch den Anregungsraum der Konfigurationen $^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q$ und $^Q\tilde{\Phi}_q$ in gleichem Maße ein, spricht man von Spin-Restricted Coupled-Cluster-Theorie. Als Folge dieser Einschränkungen sind die Spingleichungen nicht mehr im gesamten Raum erfüllt und daher ist die resultierende Wellenfunktion keine Eigenfunktion zu \hat{S}^2 . Der Spinerwartungswert der SR-CC-Wellenfunktion entspricht dennoch dem gewünschten Wert.

Zur detaillierten Behandlung der SR-CC-Verfahren werden daher im folgenden nur die beiden Gleichungen

$$\langle ^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q | \exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T})|0\rangle = 0 \quad (143)$$

$$\langle ^Q\tilde{\Phi}_q | \exp(-\hat{T})\hat{S}^2\exp(\hat{T})|0\rangle = 0 \quad (144)$$

diskutiert.

Rigorous spinadaptierte Ansätze erfordern, daß auch bei genähertem Clusteroperator \hat{T} die Spingleichungen (142) im gesamten Raum erfüllt sind, was dazu führt, daß die resultierende CC-Wellenfunktion Spineigenfunktion ist [23, 25]. Da dieser Ansatz, obgleich er einige Vorteile bietet, komplexer als der im folgenden beschriebene SR-CC-Ansatz ist, wird er hier nicht weiter diskutiert.

4.5 Spineigenschaften der Coupled-Cluster-Theorie mit Ein- und Zweifachanregungen

Der Coupled-Cluster-Singles-Doubles-(CCSD)-Ansatz beinhaltet die folgenden zwei Näherungen:

- Die Anregungen im Clusteroperator \hat{T} werden auf Ein- und Zweifachanregungen $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ beschränkt und

- der Raum der angeregten Determinanten bei der Projektion, Φ_q besteht nur aus einfach und zweifach angeregten Determinanten $\Phi_q \in \{\Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}\}$.

Diese Näherungen haben Auswirkungen auf die Spineigenschaften der zugehörigen CCSD-Wellenfunktion, denn im Gegensatz zur exakten CC-Wellenfunktion ist die CCSD-Wellenfunktion keine Spineigenfunktion mehr [16, 17, 18]:

$$\hat{S}^2 \exp(\hat{T})|0\rangle \neq s(s+1) \exp(\hat{T})|0\rangle \quad .$$

Desweiteren entspricht der Spinwartungswert der CCSD-Wellenfunktion auch nicht länger dem Spineigenwert der exakten Wellenfunktion.

4.6 Spin-Restricted Coupled-Cluster-Theorie mit Ein- und Zweifachanregungen

Im Rahmen des Spin-Restricted (SR)-CCSD Ansatzes werden die Amplituden nicht wie üblich ausschließlich über Gleichung (136) bestimmt, sondern durch die Gleichungen (139) und (142). Allerdings werden diese Gleichungen im Rahmen des SR-CCSD-Ansatzes mit

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad , \quad (145)$$

$$s^{(s+1)} \tilde{\Phi}_q, {}^Q \tilde{\Phi}_q \in \{\tilde{\Phi}_i^a, \tilde{\Phi}_{ij}^{ab}\} \quad (146)$$

gelöst. Gleichung (139) dient zur Bestimmung der Amplituden, während Gleichung (142) Relationen zwischen den Amplituden einführt.

Durch diese Ausführungen ist der SR-CCSD-Ansatz vollständig definiert. Die Einführung der Näherungen im Clusteroperator \hat{T} macht eine erneute Diskussion der zugehörigen Gleichungen (I) bis (IV) notwendig. Auch für den SR-CCSD-Ansatz ist Gleichung (III) automatisch erfüllt und kann daher ignoriert werden. Gleichung (IV) ist jedoch — anders als im exakten Fall — nicht mehr äquivalent zu der Aussage, daß die resultierende CCSD-Wellenfunktion Spineigenfunktion ist und daher keine Beiträge von ${}^Q \tilde{\Phi}_q$ enthält. Für den SR-CCSD-Ansatz gilt diese Gleichung (IV) nur im (eingeschränkten) Anregungsraum aller ein- und zweifachen Anregungen. Daher wird Spinkontamination durch höhere Anregungen, z.B. drei- oder vierfache Anregungen, nicht ausgeschlossen. Als Konsequenz ist die SR-CCSD-Wellenfunktion keine Spineigenfunktion mehr und damit ist auch Gleichung (II) — anders als im exakten Fall — nicht mehr automatisch erfüllt, wenn Gleichung (IV) gilt. Da die Formulierung der SR-CCSD-Theorie auf den Gleichungen (I) und (IV) beruht, wird die Gleichung (II) im folgenden nicht weiter berücksichtigt. Zur Rechtfertigung dieses Vorgehens sei angemerkt, daß auch im Rahmen von Spinorbital-basierten CCSD-Verfahren bei Einführung der Näherungen im Clusteroperator \hat{T} die Einhaltung der Spingleichungen nicht weiter beachtet werden.

4.7 Konfigurationen im Spin-Restricted Coupled-Cluster-Ansatz mit Ein- und Zweifachanregungen

Für den SR-CCSD-Ansatz sollen im folgenden die Konfigurationen ${}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q$ und ${}^Q\tilde{\Phi}_q$ explizit angegeben werden. Dies muß für jeden Spinfall, d.h. Dublett, Triplett, Quartett, etc., separat geschehen, obwohl eine einheitliche Wahl der Konfigurationen unabhängig vom vorliegenden Spinfall angestrebt wird. Der Unterschied zwischen verschiedenen Spinfällen besteht in der Anzahl einfach besetzter, sogenannter „aktiver“ Orbitale, die im folgenden mit t, s, r, \dots bezeichnet werden. Die Referenzfunktion eines Dublett-Zustandes besitzt nur 1 aktives Orbital (t), die Referenz eines Triplett-Systems 2 aktive Orbitale (t, s) usw. Dabei wird angenommen, daß aktive Orbitale im folgenden mit je einem Elektron mit α -Spin besetzt seien.

Die Bezeichnung „einfache“ und „zweifache“ Anregung bezieht sich in der CC-Theorie auf die Substitution von Spinorbitalen ausgehend von der Referenzfunktion. Bei einer einfachen Anregung wird ein Elektron eines besetzten Orbitales, z.B. mit dem Index i in ein (bis dato) unbesetztes Orbital mit dem Index a überführt. Zweifache Anregung bedeutet das Überführen von zwei Elektronen aus den Orbitalen mit den Indizes i und j in die unbesetzten Orbitale a und b , usw.

Im folgenden werden daher folgende Bezeichnungen für die Determinanten im Raum aller Einfach- und Zweifachanregungen verwendet:

- $0 \hat{=} \text{Hartree-Fock-Grundzustand des entsprechenden Spinfalles}$
- $\Phi_t^a \hat{=} \text{Einfachanregung von Orbital } t \text{ nach Orbital } a \text{ mit } \alpha\text{-Spin,}$
- $\Phi_i^{\bar{t}} \hat{=} \text{Einfachanregung von Orbital } i \text{ nach Orbital } t \text{ mit } \beta\text{-Spin,}$
- $\Phi_i^a \hat{=} \text{Einfachanregung von Orbital } i \text{ nach Orbital } a \text{ mit } \alpha\text{-Spin,}$
- $\Phi_i^{\bar{a}} \hat{=} \text{Einfachanregung von Orbital } i \text{ nach Orbital } a \text{ mit } \beta\text{-Spin,}$
- $\Phi_{ti}^{a\bar{t}} \hat{=} \text{Doppelanregung von Orbital } t \text{ nach } a \text{ mit } \alpha\text{- und von Orbital } i \text{ nach } t \text{ mit } \beta\text{-Spin,}$
- $\Phi_{ti}^{ab} \hat{=} \text{Doppelanregung von den Orbitalen } t \text{ und } i \text{ nach } a \text{ und } b \text{ mit } \alpha\text{-Spin,}$
- $\Phi_{ti}^{a\bar{b}} \hat{=} \text{Doppelanregung von Orbital } t \text{ nach Orbital } a \text{ mit } \alpha\text{- und von Orbital } i \text{ nach } b \text{ mit } \beta\text{-Spin,}$
- $\Phi_{ij}^{a\bar{t}} \hat{=} \text{Doppelanregung von Orbital } i \text{ nach } a \text{ mit } \alpha\text{- und von Orbital } j \text{ nach } t \text{ mit } \beta\text{-Spin,}$
- $\Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{t}} \hat{=} \text{Doppelanregung von den Orbitalen } i \text{ und } j \text{ nach } a \text{ und } t \text{ mit } \beta\text{-Spin,}$

- $\Phi_{ij}^{ab} \hat{=}$ Doppelanregung von den Orbitalen i und j nach a und b mit α -Spin,
- $\Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} \hat{=}$ Doppelanregung von den Orbitalen i und j nach a und b mit β -Spin und
- $\Phi_{ij}^{a\bar{b}} \hat{=}$ Doppelanregung vom Orbital i nach Orbital a mit α - und von Orbital j nach b mit β -Spin.

Die Determinante $\Phi_{ti}^{a\bar{t}}$ ist für die weitere Diskussion von besonderem Interesse. Betrachtet man die Besetzung von $\Phi_{ti}^{a\bar{t}}$ bezüglich der Spinorbitale, so entspricht diese Determinante einer Zweifachanregung, bei der ein Elektron mit α -Spin vom Orbital t in das Orbital a und ein Elektron mit β -Spin vom Orbital i in das Orbital t überführt wurde. Die Besetzung der Ortsorbitale in $\Phi_{ti}^{a\bar{t}}$ hat sich aber im Vergleich zur Referenz nur um eins geändert: Ein Elektron wurde von Orbital i nach Orbital a angeregt. In Orbital t hat sich lediglich der Spin des Elektrons geändert, nicht aber die Besetzungszahl des Ortsorbitales t . Dies wird in Abbildung 3 noch einmal verdeutlicht.

b	—	0	—	0
a	—	0	↑	1
t	↑	1	↓	1
i	↑↓	2	↑	1
j	↑↓	2	↑↓	2
	$ 0\rangle$	Besetzung	$ \Phi_{ti}^{a\bar{t}}\rangle$	Besetzung

Abbildung 3: Besetzung der Ortsorbitale im Referenzzustand $|0\rangle$ und einer angeregten Determinante $|\Phi_{ti}^{a\bar{t}}\rangle$

Bei der Konstruktion der Konfigurationen wird die Determinante $\Phi_{ti}^{a\bar{t}}$ daher zu den Konfigurationen ${}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_i^a$ beitragen. Der Begriff „Anregung“ wird sich im weiteren Verlauf auf die Änderung der Besetzung von Ortsorbitalen beziehen und nicht, wie in der Coupled-Cluster-Theorie üblich, auf Spinorbitale.

Die Konfigurationen ${}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q$ werden durch Diagonalisierung der \hat{S}^2 -Matrix ermittelt. Diese wird aus Elementen der Form $\langle \Phi_x | \hat{S}^2 | \Phi_y \rangle$ aufgebaut, wobei Φ_x und Φ_y alle angeregten Determinanten Φ_q durchlaufen:

$$\begin{pmatrix} \langle 0 | S_N^2 | 0 \rangle & \langle 0 | S_N^2 | \Phi_i^a \rangle & \langle 0 | S_N^2 | \Phi_i^{\bar{a}} \rangle & \dots & \langle 0 | S_N^2 | \Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} \rangle \\ \langle \Phi_i^a | S_N^2 | 0 \rangle & \langle \Phi_i^a | S_N^2 | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_i^a | S_N^2 | \Phi_i^{\bar{a}} \rangle & \dots & \langle \Phi_i^a | S_N^2 | \Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \langle \Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} | S_N^2 | 0 \rangle & \langle \Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} | S_N^2 | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} | S_N^2 | \Phi_i^{\bar{a}} \rangle & \dots & \langle \Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} | S_N^2 | \Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} \rangle \end{pmatrix}. \quad (147)$$

Diese Darstellung ist symbolhaft, da implizit alle Indizes für die Determinanten auftreten, also auch $\Phi_j^a, \Phi_i^b, \Phi_j^b, \dots$. Da \hat{S}^2 nur Spinoperatoren beinhaltet, kann \hat{S}^2 nur Determinanten mit den gleichen Ortsorbitalbesetzungen miteinander verknüpfen. Die \hat{S}^2 -Matrix zerfällt daher in Blöcke. Beispielhaft sei hier der Block gezeigt, in dem nur Anregungen von Orbital i nach Orbital a auftreten:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_i^a | \hat{S}_N^2 | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_i^a | \hat{S}_N^2 | \Phi_i^{\bar{a}} \rangle & \langle \Phi_i^a | \hat{S}_N^2 | \Phi_{xi}^{a\bar{x}} \rangle & \dots \\ \langle \Phi_i^{\bar{a}} | \hat{S}_N^2 | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_i^{\bar{a}} | \hat{S}_N^2 | \Phi_i^{\bar{a}} \rangle & \langle \Phi_i^{\bar{a}} | \hat{S}_N^2 | \Phi_{xi}^{a\bar{x}} \rangle & \dots \\ \langle \Phi_{xi}^{a\bar{x}} | \hat{S}_N^2 | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_{xi}^{a\bar{x}} | \hat{S}_N^2 | \Phi_i^{\bar{a}} \rangle & \langle \Phi_{xi}^{a\bar{x}} | \hat{S}_N^2 | \Phi_{xi}^{a\bar{x}} \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (148)$$

Durch Diagonalisierung dieser Teilblöcke der \hat{S}^2 -Matrix erhält man nun für die verschiedenen Spinfälle die entsprechenden Sätze von orthogonalen Konfigurationen. Da diese Prozedur jedoch für jeden Spinfall unterschiedliche Sätze von Konfigurationen liefert, ist es vorteilhaft, folgende Umformungen durchzuführen, um zu einer einheitlichen Wahl der Konfigurationen zu gelangen.

Für den CCSD-Ansatz treten nur für die Einfachanregungen von Orbital i nach a Probleme auf, die eine Darstellung für beliebige Spinfälle beeinträchtigen. Daher empfiehlt es sich, diese aus der Diagonalisierung der \hat{S}^2 -Matrix gewonnenen Konfigurationen durch folgende Linearkombinationen zu ersetzen:

$$|^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_i^a\rangle \Rightarrow \{\Phi_i^a + \Phi_i^{\bar{a}}\}, \quad (149)$$

$$|^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_{xi}^{a\bar{x}}\rangle \Rightarrow \{-\Phi_i^a + \Phi_i^{\bar{a}} + 2\Phi_{xi}^{a\bar{x}}\}, \quad (150)$$

wobei x jeweils durch t, s, r, \dots gegeben ist. Die Summe über y entspricht einer Summe über alle aktiven Orbitale. Für n aktive Orbitale ergeben sich daher durch Gleichung (149) und (150) insgesamt $n+1$ Konfigurationen für Anregungen von Orbital i nach Orbital a .

An dieser Stelle ist anzumerken, daß die so gewählten Konfigurationen nicht mehr orthogonal zueinander sind. Dies hat jedoch keine nachteiligen Auswirkungen bei der Umsetzung und bei der Lösung der CC-Gleichungen.

Tabelle 1 faßt die Konfigurationen, wie sie für beliebige Spinfälle definiert werden können, zusammen.

Tabelle 1: Wahl der Konfigurationen in SR-CCSD-Rechnungen für offensichtliche „High-Spin“-Zustände. Die Indizes x und y repräsentieren die Indizes t, s, r, \dots der aktiven Orbitale mit der zusätzlichen Bedingung $x \neq y$.

$$\begin{aligned} |^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_x^a &= \Phi_x^a \\ |^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_i^x &= \Phi_i^{\bar{x}} \\ |^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_i^a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_i^a + \Phi_i^{\bar{a}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
s^{(s+1)}\tilde{\Phi}_{xi}^{a\bar{x}} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-\Phi_i^a + \Phi_i^{\bar{a}} + 2\Phi_{xi}^{a\bar{x}}) \\
s^{(s+1)}\tilde{\Phi}_{xi}^{ab} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Phi_{xi}^{ab} + \Phi_{xi}^{a\bar{b}} - \Phi_{xi}^{b\bar{a}}) \\
s^{(s+1)}\tilde{\Phi}_{xi}^{2ab} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{xi}^{a\bar{b}} + \Phi_{xi}^{b\bar{a}}) \\
s^{(s+1)}\tilde{\Phi}_{ij}^{ax} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-\Phi_{ji}^{a\bar{x}} + 2\Phi_{ij}^{\bar{x}a} + \Phi_{ij}^{a\bar{x}}) \\
s^{(s+1)}\tilde{\Phi}_{ij}^{2ax} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{ij}^{a\bar{x}} + \Phi_{ji}^{a\bar{x}}) \\
s^{(s+1)}\tilde{\Phi}_{ij}^{ab} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\Phi_{ij}^{ab} + \Phi_{ij}^{a\bar{b}} - \Phi_{ij}^{b\bar{a}} + 2\Phi_{ij}^{\bar{a}b} - \Phi_{ji}^{a\bar{b}} + \Phi_{ji}^{b\bar{a}}) \\
s^{(s+1)}\tilde{\Phi}_{ij}^{2ab} &= \frac{1}{2}(\Phi_{ij}^{a\bar{b}} + \Phi_{ij}^{b\bar{a}} + \Phi_{ji}^{a\bar{b}} + \Phi_{ji}^{b\bar{a}}) \\
s^{(s+1)}\tilde{\Phi}_{ij}^{xy} &= \Phi_{ij}^{\bar{x}y} \\
s^{(s+1)}\tilde{\Phi}_{xy}^{ab} &= \Phi_{xy}^{ab} \\
s^{(s+1)}\tilde{\Phi}_{xi}^{ay} &= \Phi_{xi}^{a\bar{y}}
\end{aligned}$$

Die Konfigurationen ${}^Q\tilde{\Phi}_q$, die in der Spingleichung (142) benötigt werden, müssen nicht explizit spezifiziert werden. Da Slater-Determinanten Φ_p als Linearkombination der Konfigurationen ${}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q$ und ${}^Q\tilde{\Phi}_q$ dargestellt werden können,

$$\langle \Phi_p | = \sum_q c_q \langle {}^Q\tilde{\Phi}_q | + \sum_q c_q \langle {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q |, \quad (151)$$

und darüberhinaus Gleichung (141),

$$0 = \langle {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q | \exp(-\hat{T}) \hat{S}^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (152)$$

gilt, führt eine Projektion auf einen entsprechenden Satz von Determinanten $\langle \Phi_q |$

$$0 = \langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}) \hat{S}^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (153)$$

zu einem äquivalenten Satz von Gleichungen wie die Projektion auf die Konfigurationen $\langle {}^Q\tilde{\Phi}_q |$. Dieser Ansatz wird im folgenden verwendet.

4.8 Spingleichungen im Spin-Restricted Coupled-Cluster-Ansatz mit Ein- und Zweifachanregungen

Da die Zahl aller Slater-Determinanten größer ist als die Zahl an benötigten Gleichungen, kann nur auf eine Untermenge aller Slater-Determinanten projiziert werden. Es läßt sich zeigen, daß für die Konstruktion der Spingleichungen die Projektion auf folgenden Satz

$$\Phi_x^a, \Phi_{\bar{i}}^{\bar{x}}, \Phi_i^a, \Phi_{\bar{i}}^{\bar{a}}, \Phi_{x\bar{i}}^{a\bar{x}}, \Phi_{x\bar{i}}^{a\bar{y}}, \Phi_{xj}^{ab}, \Phi_{x\bar{j}}^{a\bar{b}}, \Phi_{i\bar{j}}^{a\bar{x}}, \Phi_{i\bar{j}}^{a\bar{y}}, \Phi_{ij}^{ab}, \Phi_{i\bar{j}}^{a\bar{b}}, \Phi_{i\bar{j}}^{a\bar{b}}, \Phi_{xy}^{ab}, \Phi_{i\bar{j}}^{x\bar{y}},$$

ausreichend ist, wobei x, y die aktiven Orbitale t, s, r, \dots repräsentieren und als zusätzliche Einschränkung $x \neq y$ gilt.

Die Auswertung der Spingleichungen wurde aufgrund der Komplexität mit Hilfe des Formelmanipulationsprogramms `Mathematica` [52] durchgeführt. Dabei wurde ein Modul von Prof. T. D. Crawford [53] zur Anwendung des Wickschen Theorems benutzt sowie ein Modul von Prof. P. G. Szalay [54] zur Behandlung der Spingleichungen im Dublett-Fall.

Dieses Modul wurde bereits früher [27] dahingehend erweitert, daß die Spingleichungen für Triplet-Zustände aufgestellt werden konnten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese Module überarbeitet, um Systeme mit mehr als 2 aktiven Orbitalen behandeln zu können. So konnten die Spingleichungen für Dublett-, Triplet- und Quartett-Zustände hergeleitet und damit eine Basis für eine allgemeine Formulierung geschaffen werden.

Die Funktionsweise der verwendeten `Mathematica`-Module soll im folgenden näher erläutert werden. Dies erfordert einige vorbereitende Schritte:

1. Die Operatoren \hat{S}_N^2, \hat{T} und die Determinanten $|\Phi_q\rangle$ werden in zweiter Quantisierung dargestellt. Diese Darstellung der Operatoren ermöglicht es, die Projektion $\langle\Phi_q|$ durch eine Kette von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren darzustellen, z.B.
 $\langle\Phi_{i\bar{j}}^{a\bar{b}}| \rightarrow \langle 0|i^+j^+a\bar{b},$
2. Der ähnlichkeitstransformierte Spinoperator wird nach Hausdorff entwickelt:
 $\exp(-\hat{T})\hat{S}_N^2 \exp(\hat{T}) = \left(\hat{S}_N^2 + [\hat{S}_N^2, \hat{T}] + [[\hat{S}_N^2, \hat{T}], \hat{T}] + \dots \right)$

Für die Spingleichungen erhält man damit in `Mathematica` Terme der folgenden Form:

$$\underbrace{\langle 0|i^+j^+ \dots ab \dots}_{\langle\Phi_{i\bar{j}}^{a\bar{b}}\dots} \underbrace{[\dots [[\hat{S}_N^2, \hat{T}], \hat{T}] \dots]}_{\exp(-\hat{T})\hat{S}_N^2 \exp(\hat{T})} |0\rangle \quad . \quad (154)$$

Diese Terme entsprechen Erwartungswerten bzgl. $|0\rangle$, die über das Wicksche Theorem ausgewertet werden können.

Im Detail werden alle Größen durch Vektoren (Arrays) repräsentiert. Angeregte Determinaten werden anhand von sogenannten Besetzungszahlvektoren des Types $Q1[i[1], a[1]]$ dargestellt, wobei dieser Vektor Φ_i^a repräsentiert. Der zusätzliche Index bezeichnet den Spin, [1] steht hier für α -, [2] für β -Spin.

Weiterhin werden den Indizes $i[1], j[1], \dots$ und $i[2], j[2], \dots$ die Eigenschaften *besetzt*, *inaktiv* zugewiesen, den Indizes $a[1], b[1], \dots$ und $a[2], b[2], \dots$ die Eigenschaften *virtuell*, *inaktiv*. Die aktiven Orbitale stellen eine Besonderheit

dar, $t[1], s[1], \dots$ werden als *besetzt*, *aktiv* bezeichnet während $t[2], s[2], \dots$ als *virtuell*, *aktiv* angenommen werden. Die Spezifizierung dieser Eigenschaften ist nötig, um die Indizes im weiteren Verlauf korrekt zu behandeln.

Die Operatoren in Gleichung (142) werden dann als Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren definiert, die auf die auftretenden Indizes angewendet werden. \hat{S}_N^2 wird anhand von Gleichung (128) umgesetzt und ändert bei Anwendung auf einen Vektor die „Spin“-Indizes. Das bedeutet konkret, daß der Besetzungszahlvektor, der die Determinante in **Mathematica** repräsentiert, nach entsprechenden Indizes (z.B. $i[1]$) durchsucht und entsprechend der Definition von \hat{S}_N^2 geändert wird (z.B. zu $i[2]$). Über diese Formulierung für Slater-Determinanten, den \hat{S}^2 - und den Clusteroperator können dann die verschiedenen Terme der Spingleichung (154) dargestellt werden und der so erhaltene Ausdruck mit Hilfe des Wickschen Theorems in die Normalordnung überführt werden, was wieder mit Hilfe eines **Mathematica**-Moduls [53] in rekursiver Weise geschieht.

Die Verwendung von **Mathematica** erlaubt keine variable Anzahl von aktiven Orbitalen bei der Herleitung der Spingleichungen. Daher können die Spingleichungen nur für jeweils einen Spinfall bestimmt werden. Allerdings läßt sich aus den so erhaltenen Spingleichungen für Dublett-, Triplet und Quartett-Zustände ohne größere Schwierigkeiten ein Satz allgemeiner Spingleichungen für beliebige Spinzustände ableiten. Dieser ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2: CC-Spingleichungen für beliebige Spinzustände im SR-CCSD-Ansatz.

Projektion		Spingleichung
auf	\Rightarrow	
$Q\Phi_i^a$	\Rightarrow	$t_i^a - t_i^{\bar{a}} + t_i^{\bar{x}} t_x^a + t_{xi}^{a\bar{x}} = 0$
$Q\Phi_{xj}^{ab}$	\Rightarrow	$t_{xj}^{ab} - t_{xj}^{a\bar{b}} + t_{xj}^{b\bar{a}} + t_y^b t_{xj}^{a\bar{y}} - t_y^a t_{xj}^{b\bar{y}} + t_j^{\bar{y}} t_{xy}^{ab} = 0$
$Q\Phi_{ij}^{xa}$	\Rightarrow	$-t_{ij}^{a\bar{x}} - t_{ij}^{\bar{x}\bar{a}} + t_{ji}^{a\bar{x}} + t_y^a t_{ij}^{\bar{x}\bar{y}} + t_j^{\bar{y}} t_{yi}^{a\bar{x}} - t_i^{\bar{y}} t_{yj}^{a\bar{x}} = 0$
$Q\Phi_{ij}^{ab}$	\Rightarrow	$2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{a\bar{b}} + t_{ij}^{b\bar{a}} + t_{ji}^{a\bar{b}} - t_{ji}^{b\bar{a}} + t_x^b t_{ij}^{a\bar{x}} - t_x^a t_{ij}^{b\bar{x}} - t_x^b t_{ji}^{a\bar{x}} + t_x^a t_{ji}^{b\bar{x}} - t_j^{\bar{x}} t_{xi}^{ab} + t_i^{\bar{x}} t_{xj}^{ab} = 0$
$Q\Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}}$	\Rightarrow	$-t_{ij}^{a\bar{b}} + t_{ij}^{b\bar{a}} + 2t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + t_{ji}^{a\bar{b}} - t_{ji}^{b\bar{a}} + t_x^b t_{ij}^{\bar{x}\bar{a}} - t_x^a t_{ij}^{\bar{x}\bar{b}} + t_j^{\bar{x}} t_{xi}^{a\bar{b}} - t_j^{\bar{x}} t_{xi}^{b\bar{a}} - t_i^{\bar{x}} t_{xj}^{a\bar{b}} + t_i^{\bar{x}} t_{xj}^{b\bar{a}} = 0$
$Q\Phi_{ij}^{\bar{a}\bar{b}}$	\Rightarrow	$t_i^b t_j^{\bar{a}} - t_i^{\bar{b}} t_j^{\bar{a}} - t_i^b t_j^{\bar{a}} + t_i^{\bar{b}} t_j^{\bar{a}} + t_i^b t_j^{\bar{x}} t_x^{\bar{a}} - t_i^{\bar{b}} t_j^{\bar{x}} t_x^{\bar{a}} - t_{ij}^{ab} + 2t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - t_{ij}^{b\bar{a}} - t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - t_{ji}^{ab} - t_x^b t_{ij}^{a\bar{x}} + t_x^a t_{ij}^{b\bar{x}} + t_x^a t_{ij}^{\bar{x}\bar{b}} + t_j^{\bar{x}} t_{xi}^{ab} - t_j^{\bar{x}} t_{xi}^{a\bar{b}} + t_i^{\bar{x}} t_{xj}^{ab} + t_i^{\bar{x}} t_{xj}^{a\bar{b}} - t_i^b t_{xj}^{a\bar{x}} - t_i^{\bar{b}} t_{xj}^{a\bar{x}} = 0$

Es ist zu beachten, daß die Einsteinsche Summenkonvention verwendet wird. Implizit wird daher über alle doppelt auftretenden Indizes summiert. Die Indizes x und y repräsentieren die im jeweiligen Spinfall vorliegenden aktiven Orbitale, t, s, r, \dots , wobei hier $x = y$ nicht ausgeschlossen ist.

4.9 Spineigenschaften des Spin-Restricted Coupled-Cluster-Ansatzes mit Ein- und Zweifachanregungen

Über die Definition von Konfigurationen ${}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q$ und ${}^Q\tilde{\Phi}_q$ ist es möglich, den in der CC-Theorie üblicherweise im Spinorbitalformalismus definierten Clusteroperator \hat{T} aufzutrennen, nämlich in einen Teil ${}^{s(s+1)}\hat{T}$, der ausgehend von $|0\rangle$ Anregungen zu ${}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q$ beschreibt sowie einen Teil ${}^Q\hat{T}$, der zu Anregungen nach ${}^Q\tilde{\Phi}_q$ führt:

$$\hat{T} = {}^{s(s+1)}\hat{T} + {}^Q\hat{T} \quad . \quad (155)$$

Dabei enthält der Clusteroperator ${}^{s(s+1)}\hat{T}$ die Amplituden ${}^{s(s+1)}\tilde{t}$, während ${}^Q\hat{T}$ die Amplituden ${}^Q\tilde{t}$ enthält. Die „spinadaptierten“ Amplituden ${}^{s(s+1)}\tilde{t}$ und ${}^Q\tilde{t}$ lassen sich in gleicher Weise aus den Spinorbital-Amplituden erhalten wie die entsprechenden Konfigurationen aus den Slater-Determinanten, so z.B.:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_i^a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_i^a + \Phi_i^{\bar{a}}) \quad , \\ \tilde{t}_i^a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(t_i^a + t_i^{\bar{a}}) \quad . \end{aligned}$$

Durch die in Gleichung (155) gegebene Unterteilung der Amplituden in ${}^{s(s+1)}\hat{T}$ und ${}^Q\hat{T}$ ist eine eingehende Diskussion der Spineigenschaften des SR-CCSD-Ansatzes möglich:

1. Statt N_{Det} Spinorbitalamplituden liegen nun $N_{s(s+1)}$ spinadaptierte Amplituden ${}^{s(s+1)}\tilde{t}$ und N_Q Amplituden ${}^Q\tilde{t}$ vor. Die Amplituden ${}^{s(s+1)}\tilde{t}$ werden durch Lösung der Schrödinger-Gleichung (139) bestimmt, die Amplituden ${}^Q\tilde{t}$ sind über die CC-Spingleichungen aus Gleichung (142) festgelegt.
2. Die SR-CCSD-Wellenfunktion ist nicht spin-adaptiert, da die Spingleichungen nur in einem eingeschränkten Anregungsraum gelöst werden. Die SR-CCSD-Wellenfunktion ist daher nicht Eigenfunktion zu \hat{S}^2 .
3. Der CC-Spinerwartungswert der SR-CCSD-Wellenfunktion $\langle \hat{S}^2 \rangle$ ist identisch mit dem Spineigenwert der exakten Wellenfunktion, wie in Kapitel 5.5 gezeigt wird.
4. Wie aus der Diskussion der theoretischen Grundlagen der SR-CC-Theorie hervorgeht, besitzt der SR-CC-Ansatz eine rigorose theoretische Grundlage und stellt daher keinen „ad-hoc“ Ansatz zur Behandlung des Spinkontaminationproblemes dar. Gleichzeitig wird durch die Verwendung des Spinorbital-Clusteroperators \hat{T} der Bezug zur üblichen CC-Theorie beibehalten. Daher erfordert der SR-CC-Ansatz keinen komplexen Formalismus wie z.B. die rigoros spinadaptierten Theorien in Referenz [23, 25].

Um die verbleibende Spinkontamination zu diskutieren, ist es sinnvoll, die Gesamtheit der Konfigurationen ${}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q$ und ${}^Q\tilde{\Phi}_q$, die bei der Lösung der CC-Gleichung und der CC-Spingleichung verwendet werden, als P zu bezeichnen. Da dieser Raum jedoch nicht den gesamten Raum abdeckt, z.B. keine höher angeregten Determinanten enthält, ist es sinnvoll, den komplementären Raum zu P , im folgenden als R bezeichnet, in die weitere Diskussion einzuschließen. Beide Räume, P und R lassen sich zusätzlich anhand des Spins der enthaltenen Konfigurationen aufteilen in

$$\begin{aligned} P &= {}^{s(s+1)}P \oplus {}^QP \\ R &= {}^{s(s+1)}R \oplus {}^QR \quad . \end{aligned}$$

Der gesamte Raum ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} &= 0 \oplus P \oplus R \\ &= 0 \oplus {}^{s(s+1)}P \oplus {}^QP \oplus {}^{s(s+1)}R \oplus {}^QR \quad , \end{aligned}$$

mit 0 als dem Raum, der durch den HF-Grundzustand $|0\rangle$ gegeben ist. Spinadaptierte CC-Wellenfunktionen besitzen ausschließlich Anteile aus ${}^{s(s+1)}P$ und ${}^{s(s+1)}R$. Enthalten die CC-Wellenfunktionen Beiträge aus QP oder QR , so sind sie spinkontaminiert. Der Clusteroperator ${}^{s(s+1)}\hat{T}$, angewendet auf $|0\rangle$, erzeugt nur Beiträge aus ${}^{s(s+1)}P$. Allerdings werden in der CC-Theorie Anregungen über den Exponentialansatz $\exp(\hat{T})$ definiert. Nach Aufteilung von \hat{T} in ${}^{s(s+1)}\hat{T}$ und ${}^Q\hat{T}$ ergeben sich für den Exponentialansatz neben linearen Beiträgen auch quadratische, kubische, usw.:

$$\exp(\hat{T}) = 1 + ({}^{s(s+1)}\hat{T} + {}^Q\hat{T}) + \frac{1}{2}({}^{s(s+1)}\hat{T} + {}^Q\hat{T})^2 + \dots \quad (156)$$

Während für die linearen Beiträge ${}^{s(s+1)}\hat{T}$ gilt,

$$\langle {}^QP | {}^{s(s+1)}\hat{T} | 0 \rangle = 0 \quad , \quad (157)$$

ist dies nicht für die quadratischen und höheren Beiträge gegeben,

$$\langle {}^QP | ({}^{s(s+1)}\hat{T})^2 | 0 \rangle \neq 0 \quad . \quad (158)$$

Diese Spinkontamination wird jedoch in P durch ${}^Q\hat{T}$ kompensiert, so daß insgesamt gilt

$$\langle {}^QP | \frac{1}{2}({}^{s(s+1)}\hat{T})^2 + {}^Q\hat{T} | 0 \rangle = 0 \quad . \quad (159)$$

Das heißt, im Anregungsraum P ist die SR-CC-Wellenfunktion „spinadaptiert“. Die CC-Wellenfunktion besitzt wegen der Produktterme auch Beiträge aus R und damit sowohl aus ${}^{s(s+1)}R$ als auch aus QR . An dieser Stelle muß daher untersucht werden, welche Konsequenzen diese Beiträge auf die

Spineigenschaften haben. Da die Spingleichungen im Rahmen des SR-CC-Ansatzes nur im P -Raum erfüllt sind, verbleibt eine gewisse Spinkontamination in der SR-CC-Wellenfunktion. Da diese Spinkontamination aber auf den ${}^Q R$ -Raum beschränkt ist, ist sie kleiner als die in der Spinorbital-CC-Theorie auftretende Spinkontamination, wo sie auch in ${}^Q P$ auftritt. Desweiteren ist die Spinkontamination im Rahmen der SR-CC-Theorie auch nicht über den CC-Erwartungswert zu detektieren (siehe Kapitel 5.5). Für rigoros spinadaptierte Theorien gilt, daß der Beitrag zu ${}^Q R$ ebenso verschwindet wie der Beitrag zu ${}^Q P$.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Diskussion anderer, verwandter CC-Ansätze zur Beschreibung offenschaliger Systeme. Während die Spineigenschaften der spinadaptierten CC-Theorie offensichtlich sind, bedarf der partiell spinadaptierte (PSA)-CC-Ansatz [21, 22] einer genaueren Erläuterung. Im Rahmen dieses Ansatzes werden die Spingleichungen (142) linearisiert, das heißt es gilt:

$$\langle {}^Q \Phi | [\hat{S}^2, \hat{T}] | 0 \rangle = 0 \quad , \quad (160)$$

was bedeutet, daß ${}^Q \hat{T} = 0$ gesetzt werden kann und nur ${}^{s(s+1)}\hat{T}$ verwendet wird. Als Konsequenz daraus tritt im PSA-CC-Ansatz schon im P -Raum Spinkontamination auf, da die quadratischen und alle höheren Beiträge aus Gleichung (158) nicht mehr durch ${}^Q \hat{T}$ kompensiert werden.

Tabelle 3 faßt die Spineigenschaften der SR-, SA-, und PSA-CC-Ansätze in einer Übersicht zusammen.

Tabelle 3: Spineigenschaften der SR-, SA-, und PSA-CC-Ansätze.

PSA-CC	SR-CC	SA-CC
${}^{s(s+1)}\hat{T} \neq 0$	${}^{s(s+1)}\hat{T} \neq 0$	${}^{s(s+1)}\hat{T} \neq 0$
${}^Q \hat{T} = 0$	${}^Q \hat{T} \neq 0$	${}^Q \hat{T} \neq 0$
$P(\exp(\hat{T}))$ nicht spinadaptiert	$P(\exp(\hat{T}))$ keine Spinkontamination	$P(\exp(\hat{T}))$ keine Spinkontamination
$R(\exp(\hat{T}))$ nicht spinadaptiert	$R(\exp(\hat{T}))$ nicht spinadaptiert	$R(\exp(\hat{T}))$ keine Spinkontamination

Entsprechend den dort aufgelisteten Spineigenschaften läßt sich der SR-CC-Ansatz zwischen der PSA- und der SA-CC-Theorie einordnen. Der PSA-CC-Ansatz stellt sich als der einfachste Ansatz heraus, der nur die wichtigsten Beiträge zur Behebung der Spinkontamination berücksichtigt. PSA-CC-Wellenfunktionen liefern keine korrekten Spinerwartungswerte. Ferner ist die PSA-CC-Theorie im Limit aller Anregungen (d.h. $R = \{0\}$) nicht exakt.

Die SA-CC-Wellenfunktion hingegen ist Spineigenfunktion. Der SA-CC-Ansatz ist jedoch komplizierter, da höhere Anregungen mit einbezogen werden müssen und der Clusteroperator \hat{T} nicht mehr in der üblichen Weise, z.B. als $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ angenähert werden kann [55].

4.10 Implementierung der Spin-Restricted Coupled-Cluster-Theorie

Die Anwendung des SR-CCSD-Ansatzes in der Praxis erfordert die Implementierung der zugrundeliegenden Gleichungen in einem Computerprogramm. Um den Aufwand und damit die Zahl der möglichen Fehlerquellen gering zu halten, soll auf ein bestehendes Programmpaket aufgebaut werden. Bestehende Coupled-Cluster-Programme berechnen Amplituden allerdings in der Regel im Spinorbital-Formalismus, d.h. anhand der Gleichung

$$0 = \langle \Phi_p | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad .$$

Im Rahmen des SR-CCSD-Ansatz wird zur Bestimmung der Amplituden jedoch die Gleichung (139) gelöst. Diese beiden Gleichungen hängen über die Definition der Konfigurationen ${}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q$ zusammen:

$$\underbrace{\langle {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi} | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle}_{\text{SR-CC-Gleichungen}} = \sum_p c_p \underbrace{\langle \Phi_p | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle}_{\text{Spinorbital-CC-Projektion}} \quad .(161)$$

Die rechte Seite der Gleichung (161) entspricht einer Linearkombination von Spinorbital-Termen, die linke Seite der Projektion auf Konfigurationen wie in SR-CC-Theorie vorgesehen (vgl. Gleichung (139)). Über diesen Zusammenhang zwischen Spinorbital- und SR-CCSD-Ansätzen ist es möglich, bestehende Programme, die auf Spinorbitalen basieren, zu erweitern, um SR-CCSD-Wellenfunktionen zu berechnen. Dabei soll folgender Arbeitsablauf eingehalten werden:

1. Berechnung der Spinorbital-Amplituden t_i^a und t_{ij}^{ab} gemäß Gleichung (36) und (37),
2. Transformation der Spinorbital-Amplituden t_i^a und t_{ij}^{ab} zu spinadaptierten Amplituden \tilde{t}_i^a und \tilde{t}_{ij}^{ab} ,
3. Prüfen auf Konvergenz,
4. Rücktransformation der spinadaptierten Amplituden \tilde{t}_i^a und \tilde{t}_{ij}^{ab} zu Spinorbital-Amplituden t_i^a und t_{ij}^{ab} ,
5. Bei nicht erfolgter Konvergenz: Rückkehr zu Punkt 1.

Dieses Schema unterscheidet sich nur in den Punkten 2 und 4 von der Arbeitsweise bereits bestehender CCSD-Programme. Die Hintergründe zu Punkt 2 und 4, der Spinadaptierung der Amplituden und deren Rücktransformation in die Spinorbital-Darstellung, werden im folgenden näher erläutert.

Wie in Kapitel 4.9 beschrieben, lassen sich spinadaptierte Amplituden in gleicher Weise aus Spinorbitalamplituden berechnen wie entsprechende Konfigurationen aus den Determinanten:

$$\begin{aligned} {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_q &= \sum_p c_p \Phi_p \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_q &= \sum_p c_p t_p \quad . \end{aligned}$$

Sämtliche Amplituden ${}^{s(s+1)}\tilde{t}_q$ und deren Definition sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Spinadaptierte Amplituden aus Linearkombinationen von Spinorbital-Amplituden.

$$\begin{aligned} {}^{s(s+1)}\tilde{t}_x^a &= t_x^a \\ \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_i^{\bar{x}} &= t_i^{\bar{x}} \\ \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_i^a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (t_i^a + t_i^{\bar{a}}) \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_{xi}^{a\bar{x}} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (-t_i^a + t_i^{\bar{a}} + 2t_{xi}^{a\bar{x}}) \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_{xi}^{ab} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2t_{xi}^{ab} + t_{xi}^{a\bar{b}} - t_{xi}^{b\bar{a}}) \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_{xi}^{ab} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (t_{xi}^{a\bar{b}} + t_{xi}^{b\bar{a}}) \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_{ij}^{ax} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (-t_{ji}^{a\bar{x}} + 2t_{ij}^{\bar{x}a} + t_{ij}^{a\bar{x}}) \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_{ij}^{ax} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (t_{ij}^{a\bar{x}} + t_{ji}^{a\bar{x}}) \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_{ij}^{ab} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2t_{ij}^{ab} + t_{ij}^{a\bar{b}} - t_{ij}^{b\bar{a}} + 2t_{ij}^{\bar{a}b} - t_{ji}^{a\bar{b}} + t_{ji}^{b\bar{a}}) \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_{ij}^{ab} &= \frac{1}{2} (t_{ij}^{a\bar{b}} + t_{ij}^{b\bar{a}} + t_{ji}^{a\bar{b}} + t_{ji}^{b\bar{a}}) \\ \\ {}^{s(s+1)}\tilde{t}_{ij}^{xy} &= t_{ij}^{\bar{x}y} \quad ; \quad {}^{s(s+1)}\tilde{t}_{xy}^{ab} = t_{xy}^{ab} \quad ; \quad {}^{s(s+1)}\tilde{t}_{xi}^{ay} = t_{xi}^{a\bar{y}} \end{aligned}$$

Mit x und y als Platzhalter für die je nach Spinfall vorhandenen aktiven Orbitale, also $x = t, s, r \dots$ und $y = t, s, r \dots$ wobei gilt $x \neq y$.

Wie zu Beginn des Kapitels erläutert, ist eine Spinadaptierung der Amplituden $t_p \rightarrow \tilde{t}_q$ alleine nicht ausreichend. Damit bestehende Programme die berechneten spinadaptierten Amplituden weiter verarbeiten können, müssen diese wieder in die Spinorbital-Darstellung überführt werden. Gleichzeitig müssen die Spingleichungen aus Tabelle 2 gelten, um die Spineigenschaften

der Amplituden zu erhalten. Die Gleichungen zur Transformation von spinadaptierten Amplituden in die Spinorbital-Darstellung basieren also nicht nur auf den Gleichungen in Tabelle 4 sondern auch auf den Spingleichungen aus Tabelle 2.

Die Herleitung der Transformationsgleichungen für die spinadaptierten Amplituden ist daher kompliziert und wurde ebenfalls mit Hilfe des Formelmanipulationsprogrammes *Mathematica* durchgeführt. Die Gleichungen zur Transformation von spinadaptierten Amplituden zu Spinorbital-Amplituden $\tilde{t} \rightarrow t$ sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Gleichungen zur Transformation von spinadaptierten Amplituden zu Spinorbital-Amplituden mit Hilfe der Spingleichungen, die Indizes t und s repräsentieren die aktiven Orbitale

$$\begin{aligned}
t_t^a &= \tilde{t}_a^a \\
t_i^{\bar{t}} &= \tilde{t}_i^{\bar{t}} \\
t_{ts}^{ab} &= \tilde{t}_{ts}^{ab} \\
t_{ij}^{\bar{t}\bar{s}} &= \tilde{t}_{ij}^{\bar{t}\bar{s}} \\
t_{\bar{t}\bar{i}}^{a\bar{s}} &= \tilde{t}_{\bar{t}\bar{i}}^{a\bar{s}} \\
t_i^a &= \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_i^a - \frac{\sqrt{6}}{4(S+1)}\sum_t \tilde{t}_{ti}^{at} - \frac{1}{2(S+1)}\sum_t \tilde{t}_t^a \tilde{t}_i^t \\
t_i^{\bar{a}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_i^{\bar{a}} + \frac{\sqrt{6}}{4(S+1)}\sum_t \tilde{t}_{ti}^{at} + \frac{1}{2(S+1)}\sum_t \tilde{t}_t^a \tilde{t}_i^t \\
t_{\bar{t}\bar{i}}^{a\bar{t}} &= \frac{\sqrt{6}(2S+1)}{4(S+1)}\tilde{t}_{\bar{t}\bar{i}}^{at} - \frac{\sqrt{6}}{4(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_{si}^{as} - \frac{1}{2(S+1)}\sum_t \tilde{t}_t^a \tilde{t}_i^t \\
t_{tj}^{ab} &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\tilde{t}_{tj}^{ab} - P(ab)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{(2S+1)}{4(S+1)}\tilde{t}_{tj}^{at}\tilde{t}_t^b \\
&\quad + P(ab)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{1}{4(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_{sj}^{as}\tilde{t}_t^b + P(ab)\frac{1}{6}\frac{1}{(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^a \tilde{t}_j^s \tilde{t}_t^b \\
&\quad - \frac{1}{3}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^s \tilde{t}_{ts}^{ab} - \frac{1}{3}P(ab)\sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^b \tilde{t}_{tj}^{as} \\
t_{tj}^{a\bar{b}} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\tilde{t}_{tj}^{ab} + \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_{tj}^{ab} + P(ab)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{(2S+1)}{4(S+1)}\tilde{t}_{tj}^{at}\tilde{t}_t^b \\
&\quad - P(ab)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{1}{4(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_{sj}^{as}\tilde{t}_t^b - P(ab)\frac{1}{6}\frac{1}{(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^a \tilde{t}_j^s \tilde{t}_t^b \\
&\quad + \frac{1}{3}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^s \tilde{t}_{ts}^{ab} + \frac{1}{3}P(ab)\sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^b \tilde{t}_{tj}^{as} \\
t_{ij}^{\bar{a}\bar{t}} &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\tilde{t}_{ij}^{at} + P(ij)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{(2S+1)}{4(S+1)}\tilde{t}_{ij}^{at}\tilde{t}_i^t \\
&\quad - P(ij)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{1}{4(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_{sj}^{as}\tilde{t}_i^t - P(ij)\frac{1}{6}\frac{1}{(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^a \tilde{t}_j^s \tilde{t}_i^t
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3} \sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^a \tilde{t}_{ij}^{st} - \frac{1}{3} P(ij) \sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^s \tilde{t}_{si}^{at} \\
t_{ij}^{a\bar{t}} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \tilde{t}_{ij}^{at} + \frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{t}_{ij}^{2at} - P(ij) \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} \tilde{t}_{ij}^{at} \tilde{t}_i^t \\
& + P(ij) \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{1}{4(S+1)} \sum_{s \neq t} \tilde{t}_{sj}^{as} \tilde{t}_i^t + P(ij) \frac{1}{6} \frac{1}{(S+1)} \sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^a \tilde{t}_j^s \tilde{t}_i^t \\
& - \frac{1}{3} \sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^a \tilde{t}_{ij}^{st} + \frac{1}{3} P(ij) \sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^s \tilde{t}_{si}^{at} \\
t_{ij}^{ab} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \tilde{t}_{ij}^{ab} - \frac{1}{\sqrt{6}} P(ab) \sum_t \tilde{t}_{ij}^{at} \tilde{t}_t^b - \frac{1}{\sqrt{6}} P(ij) \sum_t \tilde{t}_{ij}^{ab} \tilde{t}_t^t \\
& - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} P(ij) P(ab) \sum_t \tilde{t}_j^t \tilde{t}_t^b \tilde{t}_{ti}^{at} \\
& + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{4(S+1)} P(ij) P(ab) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^t \tilde{t}_t^b \tilde{t}_{si}^{as} \\
& + \frac{1}{6} P(ab) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_t^b \tilde{t}_s^a \tilde{t}_{ij}^{st} \\
& - \frac{1}{3} \frac{1}{4(S+1)} P(ij) P(ab) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_t^b \tilde{t}_i^t \tilde{t}_s^a \tilde{t}_j^s \\
& - \frac{1}{6} P(ij) P(ab) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^t \tilde{t}_t^b \tilde{t}_{si}^{at} \\
t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \tilde{t}_{ij}^{ab} + \frac{1}{\sqrt{6}} P(ab) \sum_t \tilde{t}_{ij}^{at} \tilde{t}_t^b + \frac{1}{\sqrt{6}} P(ij) \sum_t \tilde{t}_{ij}^{ab} \tilde{t}_t^t \\
& - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} P(ij) P(ab) \sum_t \tilde{t}_j^t \tilde{t}_t^b \tilde{t}_{ti}^{at} \\
& + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{4(S+1)} P(ij) P(ab) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^t \tilde{t}_t^b \tilde{t}_{si}^{as} \\
& + \frac{1}{3} \frac{1}{4(S+1)} P(ij) P(ab) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^t \tilde{t}_t^b \tilde{t}_i^s \tilde{t}_s^a \\
& + \frac{1}{6} P(ij) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_i^t \tilde{t}_j^s \tilde{t}_{ts}^{ab} - \frac{1}{6} P(ij) P(ab) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_t^b \tilde{t}_j^s \tilde{t}_{si}^{at} \\
t_{ij}^{a\bar{b}} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} \tilde{t}_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \tilde{t}_{ij}^{2ab} \\
& - \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_t \tilde{t}_{ti}^{ab} \tilde{t}_j^t - \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_t \tilde{t}_{ij}^{ab} \tilde{t}_i^t \\
& + \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_t \tilde{t}_{ij}^{bt} \tilde{t}_t^a + \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_t \tilde{t}_{ij}^{at} \tilde{t}_t^b \\
& + \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_t \tilde{t}_{ti}^{2ab} \tilde{t}_j^t - \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_t \tilde{t}_{ij}^{2ab} \tilde{t}_i^t
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_t \tilde{t}_{ij}^{bt} \tilde{t}_t^a + \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_t \tilde{t}_{ij}^{at} \tilde{t}_t^b \\
& + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} \sum_t \tilde{t}_{ti}^{at} \tilde{t}_t^b \tilde{t}_j^{ct} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} \sum_t \tilde{t}_{ti}^{bt} \tilde{t}_t^a \tilde{t}_j^{ct} \\
& + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} \sum_t \tilde{t}_{tj}^{bt} \tilde{t}_t^a \tilde{t}_i^{ct} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{4(S+1)} \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_{si}^{as} \tilde{t}_t^b \tilde{t}_j^{ct} \\
& + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \frac{1}{4(S+1)} \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_{si}^{bs} \tilde{t}_t^a \tilde{t}_j^{ct} - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{4(S+1)} \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_{sj}^{bs} \tilde{t}_t^a \tilde{t}_i^{ct} \\
& - \frac{1}{3} \frac{1}{4(S+1)} P(ij)P(ab) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^a \tilde{t}_i^s \tilde{t}_t^b \tilde{t}_j^{ct} \\
& + \frac{1}{6} \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_{ti}^{as} \tilde{t}_j^{ct} \tilde{t}_s^b - \frac{1}{3} \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_{ti}^{bs} \tilde{t}_j^{ct} \tilde{t}_s^a + \frac{1}{6} \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_{tj}^{bs} \tilde{t}_i^{ct} \tilde{t}_s^a \\
& - \frac{1}{12} P(ab) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_{ij}^{ts} \tilde{t}_t^a \tilde{t}_s^b - \frac{1}{12} P(ij) \sum_t \sum_{s \neq t} \tilde{t}_{ts}^{ab} \tilde{t}_i^{ct} \tilde{t}_j^{ct}
\end{aligned}$$

4.11 Spin-Restricted Störungstheorie

In Kapitel 2.4 wurde Many-Body-Perturbation-Theory (MBPT) zweiter und dritter Ordnung erläutert. Die dabei eingeführten Amplituden $t^{(1)}$ und $t^{(2)}$ entsprechen den in der Quantenchemie üblichen Spinorbitalamplituden. Daher sind auch MP-Wellenfunktionen zweiter und dritter Ordnung in der Regel spinkontaminiert [17]. Da der SR-CC-Ansatz eine effektive und einfach zu handhabende Möglichkeit darstellt, dem Problem der Spinkontamination im Rahmen der CC-Theorie zu begegnen, erscheint es sinnvoll, einen Spin-Restricted MP-Ansatz einzuführen.

Die SR-MP-Ansätze zweiter und dritter Ordnung lassen nur Singles- und Doubles-Amplituden, t_i^a und t_{ij}^{ab} , zu, so daß diese beiden Ansätze auf Basis der SR-CCSD-Theorie hergeleitet werden können.

Im Rahmen eines SR-MP2- oder SR-MP3-Ansatzes werden nicht die Spinorbital-Amplituden t_p wie in Kapitel 2.4 nach ihrer Ordnung bezüglich des Störparameters entwickelt, sondern die entsprechenden spinadaptierten Amplituden \tilde{t}_q :

$$\tilde{t}_q = \tilde{t}_q^{(1)} + \tilde{t}_q^{(2)} + \dots$$

Damit stehen die Gleichungen zur Erzeugung spinadaptierter Amplituden erster und zweiter Ordnung, $\tilde{t}_q^{(1)}$ und $\tilde{t}_q^{(2)}$ fest. Die dazu benötigten Gleichungen befinden sich in Tabelle 4, wobei

- in $\tilde{t}_q^{(1)}$ nur $t_p^{(1)}$ eingehen und
- in $\tilde{t}_q^{(2)}$ nur $t_p^{(2)}$ eingehen.

Auch in den Spingleichungen werden die Amplituden nach der Ordnung der Störung entwickelt. Die Spingleichungen für die SR-MP2-Theorie werden linear und beinhalten nur Amplituden erster Ordnung $t_p^{(1)}$, die Spingleichungen der SR-MP3-Theorie enthalten Amplituden zweiter Ordnung $t_p^{(2)}$ und Produkte zweier Amplituden erster Ordnung, $t_p^{(1)}t_r^{(1)}$.

Mit Hilfe der so erhaltenen Spingleichungen für den SR-MP2- und SR-MP3-Ansatz können, wie im SR-CCSD-Ansatz, Transformationsgleichungen aufgestellt werden, mit denen sich spinadaptierte Amplituden $\tilde{t}_q^{(1)}$ und $\tilde{t}_q^{(2)}$ wieder in die Spinorbital-Basis übertragen lassen. Dies ist sinnvoll, da auch im Rahmen der Störungstheorie die Amplituden durch ein iteratives Verfahren berechnet werden, das prinzipiell identisch ist mit dem der SR-CCSD-Theorie.

Die Gleichungen zur Rücktransformation der spinadaptierten Amplituden im Rahmen von SR-MP2- und SR-MP3-Theorie sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Gleichungen zur Transformation von spinadaptierten Amplituden 1. Ordnung zu Spinorbital-Amplituden 1. Ordnung.

$$\begin{aligned}
t_t^{a(1)} &= \tilde{t}_a^{a(1)} \\
t_{\bar{i}}^{\bar{i}(1)} &= \tilde{t}_{\bar{i}}^{\bar{i}(1)} \\
t_{ts}^{ab(1)} &= \tilde{t}_{ts}^{ab(1)} \\
t_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{i}\bar{s}(1)} &= \tilde{t}_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{i}\bar{s}(1)} \\
t_{ti}^{a\bar{s}(1)} &= \tilde{t}_{ti}^{a\bar{s}(1)} \\
t_i^{a(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_i^{a(1)} - \frac{\sqrt{6}}{4(S+1)}\sum_t \tilde{t}_{ti}^{at(1)} \\
t_{\bar{i}}^{\bar{a}(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_{\bar{i}}^{\bar{a}(1)} + \frac{\sqrt{6}}{4(S+1)}\sum_t \tilde{t}_{ti}^{at(1)} \\
t_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{t}(1)} &= \frac{\sqrt{6}(2S+1)}{4(S+1)}\tilde{t}_{\bar{i}\bar{j}}^{at(1)} - \frac{\sqrt{6}}{4(S+1)}\sum_{s\neq t} \tilde{t}_{si}^{as(1)} \\
t_{tj}^{ab(1)} &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\tilde{t}_{1tj}^{ab(1)} \\
t_{\bar{t}\bar{j}}^{a\bar{b}(1)} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\tilde{t}_{1\bar{t}\bar{j}}^{ab(1)} + \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_{2\bar{t}\bar{j}}^{ab(1)} \\
t_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{t}(1)} &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\tilde{t}_{1\bar{i}\bar{j}}^{at(1)} \\
t_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{t}(1)} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\tilde{t}_{1\bar{i}\bar{j}}^{at(1)} + \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_{2\bar{i}\bar{j}}^{at(1)} \\
t_{ij}^{ab(1)} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\tilde{t}_{1ij}^{ab(1)} \\
t_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}(1)} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\tilde{t}_{1\bar{i}\bar{j}}^{ab(1)}
\end{aligned}$$

$$t_{ij}^{ab(1)} = \frac{1}{2\sqrt{3}}\tilde{t}_{ij}^{ab(1)} + \frac{1}{2}\tilde{t}_{ij}^{ab(1)}$$

mit x und y jeweils repräsentativ für alle aktiven Orbitale des jeweiligen Spinfalls, also t, s, r, \dots

Tabelle 7: Gleichungen zur Transformation von spinadaptierten Amplituden 2. Ordnung zu Spinorbital-Amplituden 2. Ordnung.

$$\begin{aligned}
t_t^{a(2)} &= \tilde{t}_a^{a(2)} \\
t_{\bar{i}}^{\bar{t}(2)} &= \tilde{t}_{\bar{i}}^{\bar{t}(2)} \\
t_{ts}^{ab(2)} &= \tilde{t}_{ts}^{ab(2)} \\
t_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{t}\bar{s}(2)} &= \tilde{t}_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{t}\bar{s}(2)} \\
t_{\bar{t}\bar{i}}^{a\bar{s}(2)} &= \tilde{t}_{\bar{t}\bar{i}}^{a\bar{s}(2)} \\
t_i^{a(2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_i^{a(2)} - \frac{\sqrt{6}}{4(S+1)}\sum_t \tilde{t}_{ti}^{at(2)} - \frac{1}{2(S+1)}\sum_t \tilde{t}_t^{a(1)}\tilde{t}_i^{t(1)} \\
t_{\bar{i}}^{\bar{a}(2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_{\bar{i}}^{\bar{a}(2)} + \frac{\sqrt{6}}{4(S+1)}\sum_t \tilde{t}_{ti}^{at(2)} + \frac{1}{2(S+1)}\sum_t \tilde{t}_t^{a(1)}\tilde{t}_i^{t(1)} \\
t_{\bar{t}\bar{i}}^{a\bar{t}(2)} &= \frac{\sqrt{6}(2S+1)}{4(S+1)}\tilde{t}_{ti}^{at(2)} - \frac{\sqrt{6}}{4(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_{si}^{as(2)} - \frac{1}{2(S+1)}\sum_t \tilde{t}_t^{a(1)}\tilde{t}_i^{t(1)} \\
t_{tj}^{ab(2)} &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\tilde{t}_{tj}^{ab(2)} - P(ab)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{(2S+1)}{4(S+1)}\tilde{t}_{tj}^{at(1)}\tilde{t}_t^{b(1)} \\
&\quad + P(ab)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{1}{4(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_{sj}^{as(1)}\tilde{t}_t^{b(1)} \\
&\quad - \frac{1}{3}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^{s(1)}\tilde{t}_{ts}^{ab(1)} - \frac{1}{3}P(ab)\sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^{b(1)}\tilde{t}_{tj}^{as(1)} \\
t_{\bar{t}\bar{j}}^{a\bar{b}(2)} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\tilde{t}_{\bar{t}\bar{j}}^{ab(2)} + \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_{\bar{t}\bar{j}}^{ab(2)} + P(ab)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{(2S+1)}{4(S+1)}\tilde{t}_{\bar{t}\bar{j}}^{at(1)}\tilde{t}_t^{b(1)} \\
&\quad - P(ab)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{1}{4(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_{sj}^{as(1)}\tilde{t}_t^{b(1)} \\
&\quad + \frac{1}{3}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^{s(1)}\tilde{t}_{ts}^{ab(1)} + \frac{1}{3}P(ab)\sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^{b(1)}\tilde{t}_{\bar{t}\bar{j}}^{as(1)} \\
t_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{t}(2)} &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\tilde{t}_{\bar{i}\bar{j}}^{at(2)} + P(ij)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{(2S+1)}{4(S+1)}\tilde{t}_{\bar{i}\bar{j}}^{at(1)}\tilde{t}_i^{t(1)} \\
&\quad - P(ij)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{1}{4(S+1)}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_{sj}^{as(1)}\tilde{t}_i^{t(1)} \\
&\quad + \frac{1}{3}\sum_{s \neq t} \tilde{t}_s^{a(1)}\tilde{t}_{ij}^{st(1)} - \frac{1}{3}P(ij)\sum_{s \neq t} \tilde{t}_j^{s(1)}\tilde{t}_{si}^{at(1)} \\
t_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{t}(2)} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\tilde{t}_{\bar{i}\bar{j}}^{at(2)} + \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{t}_{\bar{i}\bar{j}}^{at(2)} - P(ij)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{(2S+1)}{4(S+1)}\tilde{t}_{\bar{i}\bar{j}}^{at(1)}\tilde{t}_i^{t(1)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +P(ij)\frac{\sqrt{6}}{3}\frac{1}{4(S+1)}\sum_{s\neq t}\tilde{t}_{sj}^{as(1)}\tilde{t}_i^{t(1)} \\
& -\frac{1}{3}\sum_{s\neq t}\tilde{t}_s^{a(1)}\tilde{t}_{ij}^{st(1)}+\frac{1}{3}P(ij)\sum_{s\neq t}\tilde{t}_j^{s(1)}\tilde{t}_{si}^{at(1)} \\
t_{ij}^{ab[2]} & = \frac{1}{\sqrt{3}}\tilde{t}_{ij}^{ab(2)}-\frac{1}{\sqrt{6}}P(ab)\sum_t\tilde{t}_{ij}^{at(1)}\tilde{t}_t^{b(1)}-\frac{1}{\sqrt{6}}P(ij)\sum_t\tilde{t}_{tj}^{ab(1)}\tilde{t}_i^{t(1)} \\
t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}(2)} & = \frac{1}{\sqrt{3}}\tilde{t}_{ij}^{ab(2)}+\frac{1}{\sqrt{6}}P(ab)\sum_t\tilde{t}_{ij}^{at(1)}\tilde{t}_t^{b(1)}+\frac{1}{\sqrt{6}}P(ij)\sum_t\tilde{t}_{tj}^{ab(1)}\tilde{t}_i^{t(1)} \\
t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}(2)} & = \frac{1}{2\sqrt{3}}\tilde{t}_{ij}^{ab(2)}+\frac{1}{2}\tilde{t}_{ij}^{2ab(2)} \\
& -\frac{1}{2\sqrt{6}}\sum_t\tilde{t}_{ti}^{ab(1)}\tilde{t}_j^{t(1)}-\frac{1}{2\sqrt{6}}\sum_t\tilde{t}_{tj}^{ab(1)}\tilde{t}_i^{t(1)} \\
& +\frac{1}{2\sqrt{6}}\sum_t\tilde{t}_{ij}^{bt(1)}\tilde{t}_t^{a(1)}+\frac{1}{2\sqrt{6}}\sum_t\tilde{t}_{ij}^{at(1)}\tilde{t}_t^{b(1)} \\
& +\frac{1}{2\sqrt{2}}\sum_t\tilde{t}_{ti}^{2ab(1)}\tilde{t}_j^{t(1)}-\frac{1}{2\sqrt{2}}\sum_t\tilde{t}_{tj}^{2ab(1)}\tilde{t}_i^{t(1)} \\
& -\frac{1}{2\sqrt{2}}\sum_t\tilde{t}_{ij}^{2bt(1)}\tilde{t}_t^{a(1)}+\frac{1}{2\sqrt{2}}\sum_t\tilde{t}_{ij}^{2at(1)}\tilde{t}_t^{b(1)}
\end{aligned}$$

Auch hier stehen die Indizes x und y für die jeweiligen aktiven Orbitale t, s, r, \dots im vorliegenden Spinfall.

Die Gleichungen zur Spinadaptierung der Amplituden $t_p^{(1)}$ im Rahmen des SR-MP2-Ansatzes und die zur Rücktransformation der Amplituden $\tilde{t}_q^{(1)}$ in die Spinorbital-Basis sind identisch mit denen des PSA-CCSD-Ansatzes bis auf die Angabe der Ordnung der Amplituden. Im Falle der MP2-Näherung gehen SR- und PSA-Ansatz ineinander über.

Für den SR-MP3-Ansatz gilt das nicht, da die Spingleichungen der SR-MP3-Theorie Produkte von Amplituden enthalten und damit nicht linear sind.

5 Gradiententheorie

5.1 Numerische und Analytische Gradienten

Der Schlüssel zur Berechnung molekularer Eigenschaften liegt in der Berechnung von Ableitungen der Energie nach einem der Eigenschaft entsprechenden Störparameter. So läßt sich z.B. das Dipolmoment μ eines Moleküls durch Ableitung der Energie nach dem elektrischen Feld ϵ berechnen (siehe z.B. [1]).

Die Berechnung von Gradienten kann auf zwei Wegen geschehen, mit Hilfe numerischer oder analytischer Methoden. Numerische Ableitungen lassen sich einfach berechnen. Der Wert der interessierenden Ableitungen erhält man hier über Energieberechnung an benachbarten Punkten, z.B.:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{x=x_0} = \frac{E(x_0 + \Delta) - E(x_0 - \Delta)}{2\Delta} \quad . \quad (162)$$

Der Nachteil bei diesem Vorgehen liegt neben dem hohen Rechenaufwand, der proportional zur Zahl der Störungen ist, vor allem in der begrenzten Genauigkeit. Dies kann vor allem bei der Berechnung höherer Ableitungen zu Problemen führen [8].

Bei analytischen Techniken werden die Ableitungen über explizite Ausdrücke berechnet. Damit ist die analytische Technik komplizierter in der Anwendung und erfordert sowohl theoretische Vorarbeiten wie auch die Implementierung neuer Programme. Von Vorteil jedoch sind die hohe Genauigkeit und bei einer effizienten Implementierung der verminderte Rechenaufwand.

Für die routinemäßige Berechnung von Moleküleigenschaften stellen daher heutzutage analytische Techniken zur Berechnung von Ableitungen eine notwendige Voraussetzung dar [1]. Im folgenden sollen daher die Grundlagen analytischer Ableitungen für den SR-CC- und die SR-MP-Ansätze formuliert und eine Implementierung vorgestellt werden.

5.2 Allgemeine Grundlagen der Gradiententheorie

Die quantenchemisch berechnete Energie eines Moleküls,

$$E = E(x, c(x)) \quad , \quad (163)$$

hängt von einem externen Parameter x (im weiteren Störung genannt), z.B. den Kernkoordinaten oder elektrischen Feldkomponenten, und von den Wellenfunktionsparametern $c(x)$ ab. Diese können, je nach verwendetem Verfahren, MO-Koeffizienten und/oder CC-Koeffizienten, etc. entsprechen. Die Wellenfunktionsparameter $c(x)$ erhält man in der Regel durch Lösung der entsprechenden HF-, CC-Gleichungen etc., die allgemein in der Form

$$g(x, c(x)) = 0 \quad (164)$$

angegeben werden können. Zu beachten ist dabei, daß die Wellenfunktionsparameter c von der Störung x abhängen. Ableitung der Energie E nach der Störung x erfordert es daher, auch die Wellenfunktionsparameter $c(x)$ nach x abzuleiten.

Über die Kettenregel ergibt sich die Ableitung der Energie in der Form

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial E}{\partial c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad . \quad (165)$$

Der erste Term beschreibt den „direkten“ Einfluß der Störung x auf die Energie E , der zweite berücksichtigt die Abhängigkeit der Wellenfunktion von x . Die Ableitung $\frac{\partial c}{\partial x}$ ist nicht direkt zugänglich. Eine Möglichkeit, diese zu berechnen, besteht in dem Lösen einer zusätzlichen Gleichung, basierend auf Gleichung (164),

$$\frac{dg}{dx} = h(x, c(x), \frac{\partial c}{\partial x}) = 0 \quad . \quad (166)$$

Konkret bezeichnet Gleichung (166) im Falle der HF-Theorie die sogenannten „Coupled-Perturbed-Hartree-Fock“- (CPHF)-Gleichungen [56], im Falle der CC-Theorie die gestörten Amplitudengleichungen [57].

Für variationelle Verfahren ergibt sich eine Vereinfachung, denn für solche gilt

$$\frac{\partial E}{\partial c} = 0$$

und damit folgt für die Ableitung der Energie E nach x

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\partial E}{\partial x} = 0 \quad .$$

Für nicht-variationelle Verfahren gilt das hingegen nicht. Es scheint offensichtlich, daß die Berechnung von Gradienten für diese quantenchemischen Ansätze aufwendig ist, da die Berechnung der Ableitung $\frac{\partial g}{\partial x}$ in der Regel ähnlich aufwendig ist wie die Berechnung von c selbst [57]. Es läßt sich aber auch für diese Verfahren zeigen, daß die Ableitung der Wellenfunktionsparameter $c(x)$ zur Berechnung der Ableitung der Energie E nicht erforderlich ist.

Um dies zu zeigen, definiert man folgendes Energiefunktional F

$$F(x, c(x), \lambda(x)) = E(x, c(x)) + \lambda(x)g(x, c(x)) \quad , \quad (167)$$

mit λ als Lagrangeschen Multiplikatoren. Solange die Gleichung für die Wellenfunktionsparameter, Gleichung (164) erfüllt ist, gilt $E = F$. Das Energiefunktional kann bezüglich $c(x)$ und $\lambda(x)$ stationär gemacht werden:

$$\left(\frac{dF}{d\lambda} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad c \quad (168)$$

und

$$\left(\frac{dF}{dc(x)} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda \quad , \quad (169)$$

wobei die Ableitungen nach λ zu Gleichungen für c führen und die Ableitungen nach c Gleichungen zur Bestimmung der Lagrangeschen Multiplikatoren λ liefern. Geht man nun davon aus, daß das Energiefunktional F stationär bezüglich c und λ ist, so ergibt sich für die Ableitung von F nach der Störung x

$$\begin{aligned}\frac{dF}{dx} &= \frac{\partial F}{\partial x} \\ \frac{dF}{dx} &= \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)\end{aligned}\quad (170)$$

und diese ist identisch zu $\frac{dE}{dx}$ für alle x , da der Wert des Energiefunktionals F identisch zur Energie E ist.

Zur Berechnung der Ableitung benötigt man daher nur

- die direkten Beiträge $\frac{\partial E}{\partial x}$,
- die Lagrangeschen Multiplikatoren $\lambda(x)$ durch Lösung der von der Störung unabhängigen Gleichung (169) und
- die Berechnung der Ableitungen $\frac{\partial g}{\partial x}$, welche unabhängig von $\frac{\partial c}{\partial x}$ ist.

Konkret bedeutet dies, daß auch für nicht-variationelle Verfahren die Ableitung der Energie E bestimmt werden kann, ohne die Ableitung der Wellenfunktion nach der Störung x bestimmen zu müssen.

5.3 Analytische Gradienten im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie

Nach dem im letzten Kapitel vorgestellten Verfahren lassen sich analytische Gradienten in der Coupled-Cluster-Theorie⁵ formulieren [28, 57, 58, 59, 60, 61]. Zu den Coupled-Cluster-Gleichungen

$$E = \langle 0 | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (171)$$

$$0 = \langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (172)$$

kann folgendes Energiefunktional F definiert werden,

$$F = \langle 0 | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle + \sum_q \lambda_q \langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle, \quad (173)$$

wobei die CC-Gleichung (172) als Nebenbedingungen eingeht. In der Regel wird Gleichung (173) in einer Kurzform wiedergegeben:

$$F = \langle 0 | (1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (174)$$

⁵Zur Vereinfachung des Problems werden im folgenden Orbitalrelaxationseffekte, d.h. die Änderung der MO-Koeffizienten mit der Störung, zunächst ignoriert

mit einem „Abregungsoperator“ Λ [59], der über

$$\langle 0|\Lambda = \sum_q \lambda_q \langle \Phi_q| \quad (175)$$

definiert ist. Λ hat eine ähnliche Struktur wie der Clusteroperator \hat{T} und läßt sich analog in Einfach-, Zweifach-Abregungen usw. aufteilen:

$$\Lambda_1 = \sum_i \sum_a \lambda_a^i i^+ a \quad (176)$$

$$\Lambda_2 = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \lambda_{ab}^{ij} i^+ a j^+ b \quad (177)$$

$$\Lambda_3 = \frac{1}{36} \sum_{ijk} \sum_{abc} \lambda_{abc}^{ijk} i^+ a j^+ b k^+ c \quad (178)$$

...

wobei $\lambda_{ab\dots}^{ij\dots}$ als λ -Amplitude bezeichnet wird. In genäherten CC-Methoden ist der Λ -Operator in gleicher Weise wie der Clusteroperator \hat{T} beschränkt, d.h. bei der CCSD Näherung gilt $\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2$, bei CCSDT $\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_3$ usw.

Durch die Definition des Energiefunktionals über Gleichung (173) gilt für die Ableitung der Energie

$$\frac{dE}{dx} = \langle 0|(1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \frac{\partial H}{\partial x} \exp(\hat{T})|0\rangle \quad (179)$$

Das bedeutet, daß man die Ableitung der Energie E nach der Störung x erhält, ohne den Clusteroperator \hat{T} oder den Λ -Operator nach x ableiten zu müssen.

Eine genauere Berechnung der CC-Gradienten muß allerdings die Orbitalrelaxation berücksichtigen. Da die Orbitale in der Regel über die HF-Theorie bestimmt werden, führt dies zu weiteren Nebenbedingungen und damit zu folgendem Energiefunktional F :

$$F = \langle 0|(1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T})|0\rangle + \sum_{a,i} Z_{ai} f_{ai} + \sum_{p,q} I_{pq} \left(\sum_{\mu\nu} c_{\mu p} S_{\mu\nu} c_{\nu q}^* - \delta_{pq} \right) \quad (180)$$

mit Z_{ai} als Lagrangeschen Multiplikator für die sogenannte HF-Bedingung (d.h. die Matrixelemente $f_{ai} = 0$) und einer zusätzlichen Orthonormalitätsbedingung mit I_{pq} als unbestimmten Parameter [62, 63].

Die Ableitung E nach x nimmt dann folgende Form an:

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dx} &= \langle 0|(1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \exp(\hat{T})|0\rangle + \sum_{a,i} Z_{ai} \frac{\partial f_{ai}}{\partial x} \\ &+ \sum_{p,q} I_{pq} \sum_{\mu\nu} c_{\mu p} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} c_{\nu q}^* \end{aligned} \quad (181)$$

Auch die Berechnung von $\frac{dE}{dx}$ über Gleichung (181) erfordert keine Kenntnis der Ableitungen von Wellenfunktionsparametern nach der Störung.

Für die Implementierung ist es von Vorteil, Gleichung (181) in folgende Form zu überführen:

$$\frac{dE}{dx} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\mu\nu\sigma\rho} \Gamma_{\mu\nu\sigma\rho} \frac{\partial \langle \mu\nu | \sigma\rho \rangle}{\partial x} + \sum_{\mu\nu} I_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} \quad . \quad (182)$$

Der Vorteil von Gleichung (182) besteht darin, daß eine Identifizierung der Terme, die nach x abzuleiten sind, vorgenommen werden kann, um diese bei ihrer Berechnung — ohne sie abzuspeichern — direkt mit der entsprechenden Größe der Dichtematrizen D und Γ kontrahieren zu können, die ihrerseits nur Amplituden $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ und $\lambda_{ab\dots}^{ij\dots}$ enthalten. (Explizite Ausdrücke für D , Γ und I finden sich in [58, 61, 62, 63, 64].)

5.4 Spin-Restricted Coupled-Cluster-Gradiententheorie

Die bisher beschriebene Technik zur Formulierung analytischer Gradienten kann auch im Rahmen der SR-CC-Theorie angewendet werden. Die SR-CC-Gleichungen

$$\begin{aligned} E &= \langle 0 | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \\ 0 &= \sum_p \langle {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_p | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \end{aligned}$$

legen die Definition des folgenden Energiefunktionales fest [26]:

$$\begin{aligned} F(\tilde{t}, \tilde{\lambda}) &= \langle 0 | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \\ &+ \sum_p \tilde{\lambda}_p \langle {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_p | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad , \end{aligned} \quad (183)$$

wobei explizit eine Parametrisierung des Clusteroperator \hat{T} über die spinadaptierten Amplituden ${}^{s(s+1)}\tilde{t}$ (unter Berücksichtigung der Spingleichungen (142)) zugrunde gelegt wird. Stationarität von F bezüglich $\tilde{\lambda}$ liefert die CC-Gleichungen, während Stationarität von F bezüglich \tilde{t} zu Gleichungen für die $\tilde{\lambda}$ -Amplituden führt. Für den Gradienten folgt dann:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dx} &= \frac{\partial F}{\partial x} \\ &= \frac{\partial E}{\partial x} + \sum_p \tilde{\lambda}_p \langle {}^{s(s+1)}\tilde{\Phi}_p | \exp(-\hat{T}) \frac{\partial H}{\partial x} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad . \end{aligned} \quad (184)$$

Zur Bestimmung der Lagrangeschen Multiplikatoren $\tilde{\lambda}$ müssen die Ableitungen des Energiefunktionals F nach \tilde{t} verschwinden,

$$0 = \frac{\partial F}{\partial \tilde{t}_p} \quad . \quad (185)$$

Daraus ergibt sich über die Kettenregel

$$0 = \sum_q \frac{\partial F}{\partial t_q} \frac{\partial t_q}{\partial \tilde{t}_p} \quad . \quad (186)$$

Der linke Teil der Gleichung (186), $\frac{\partial F}{\partial t_q}$ ist aus der Spinorbital-CC-Theorie bekannt. Die Ableitung $\frac{\partial t_q}{\partial \tilde{t}_p}$ kann mit Hilfe der Ausdrücke in Tabelle 4 bestimmt werden. Insgesamt handelt es sich um ein lineares Gleichungssystem für die $\tilde{\lambda}$ -Parameter.

Zur expliziten Herleitung der λ -Gleichungen in der SR-CC-Theorie wurde das Programmpaket **Mathematica** benutzt. Ein von Prof. P.G. Szalay angefertigtes Modul zur Berechnung der λ -Gleichungen für Dublett-Zustände [54] wurde erweitert, um mehr als ein aktives Orbital behandeln zu können. Die Amplituden wurden dazu wieder als Vektoren mit Orbital- und Spinindizes dargestellt und über die Gleichungen in Tabelle 4 definiert. Durch Differentiation dieser Gleichungen nach \tilde{t}_q wird der gewünschte Satz der λ -Gleichungen erzeugt. Das Ergebnis wurde bestätigt, indem die Ableitungen ohne Zuhilfenahme von **Mathematica** hergeleitet wurden.

Auch hier ist aufgrund der Vorgehensweise eine Lösung unabhängig von der Zahl der aktiven Orbitale nicht möglich. Die $\tilde{\lambda}$ -Gleichungen wurden daher zunächst für Dublett- [26] und Triplet-Zustände berechnet. Da der größte Teil der resultierenden Gleichungen keine Unterschiede bei verschiedenen Spinfällen aufwies, war es möglich, eine allgemeine Form der λ -Gleichungen für beliebige Spinfälle abzuleiten. Diese Gleichungen wurden überprüft, indem anschließend mit Hilfe von **Mathematica** die Gleichungen für den Quartett-Zustand hergeleitet und mit den „verallgemeinerten“ Gleichungen verglichen wurden. Speziell jene Teile der Gleichungen, die für verschiedene Spinfälle Unterschiede aufweisen, wurden zusätzlich noch für den Quintett-Fall untersucht.

Die allgemeinen $\tilde{\lambda}$ -Gleichungen sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7: λ -Gleichungen im Rahmen der SR-CCSD-Theorie für allgemeine Spinfälle. Die Indizes t und s repräsentieren die aktiven Orbitale, wobei $t \neq s$ gilt.

$$\begin{aligned} 0 &= M1_{ij}^{ab} \\ 0 &= M2_{ij}^{ab} \\ 0 &= M1_{tj}^{ab} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_i (-2m_{ij}^{ab} + 2m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - m_{ij}^{a\bar{b}} - m_{ji}^{\bar{a}b} + m_{ij}^{b\bar{a}} + m_{ji}^{\bar{b}a}) \tilde{t}_i^t \\ 0 &= M2_{tj}^{ab} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_i (-m_{ij}^{a\bar{b}} + m_{ji}^{\bar{a}b} - m_{ij}^{b\bar{a}} + m_{ji}^{\bar{b}a}) \tilde{t}_i^t \\ 0 &= M1_{ij}^{at} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_b (-2m_{ij}^{ab} + 2m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{a\bar{b}} + m_{ij}^{b\bar{a}} - m_{ji}^{\bar{a}b} - m_{ji}^{\bar{b}a}) \tilde{t}_t^b \\ 0 &= M2_{ij}^{at} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_b (m_{ij}^{a\bar{b}} - m_{ij}^{b\bar{a}} + m_{ji}^{\bar{a}b} - m_{ji}^{\bar{b}a}) \tilde{t}_t^b \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 &= M_{ij}^{ts} \\
&+ \frac{1}{3} \sum_a (-m_{ij}^{\bar{a}\bar{t}} + m_{ij}^{a\bar{t}} - m_{ji}^{a\bar{t}}) \tilde{t}_s^a - \frac{1}{3} \sum_a (-m_{ij}^{\bar{a}\bar{s}} + m_{ij}^{a\bar{s}} - m_{ji}^{a\bar{s}}) \tilde{t}_t^a \\
&+ \frac{1}{6} \sum_{a<b} (2m_{ij}^{ab} - m_{ij}^{a\bar{b}} + m_{ji}^{a\bar{b}} + m_{ij}^{b\bar{a}} - m_{ji}^{b\bar{a}}) (\tilde{t}_t^a \tilde{t}_s^b - \tilde{t}_s^a \tilde{t}_t^b) \\
0 &= M_{ts}^{ab} \\
&+ \frac{1}{3} \sum_j (-m_{tj}^{ab} + m_{tj}^{a\bar{b}} - m_{tj}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_j^s - \frac{1}{3} \sum_j (-m_{sj}^{ab} + m_{sj}^{a\bar{b}} - m_{sj}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_j^t \\
&+ \frac{1}{6} \sum_{i<j} (2m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - m_{ij}^{a\bar{b}} + m_{ji}^{a\bar{b}} + m_{ij}^{b\bar{a}} - m_{ji}^{b\bar{a}}) (\tilde{t}_i^s \tilde{t}_j^t - \tilde{t}_i^t \tilde{t}_j^s) \\
0 &= M_{ti}^{a\bar{t}} \\
&+ \frac{2}{3\sqrt{6}} \sum_b (-m_{ti}^{ab} + m_{ti}^{a\bar{b}} - m_{ti}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_t^b \\
&+ \frac{2}{3\sqrt{6}} \sum_j (-m_{ij}^{\bar{a}\bar{t}} + m_{ij}^{a\bar{t}} - m_{ji}^{a\bar{t}}) \tilde{t}_j^t \\
&+ \frac{1}{3\sqrt{6}} \sum_{jb} (-m_{ij}^{ab} + m_{ij}^{a\bar{b}} - 2m_{ij}^{b\bar{a}} + m_{ji}^{b\bar{a}} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}}) \tilde{t}_t^b \tilde{t}_j^t \\
0 &= M_i^a \\
0 &= M_{ti}^{as} \\
&+ \frac{1}{3} \sum_b (-m_{ti}^{ab} + m_{ti}^{a\bar{b}} - m_{ti}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_s^b + \frac{1}{3} \sum_j (-m_{ij}^{\bar{a}\bar{s}} + m_{ij}^{a\bar{s}} - m_{ji}^{a\bar{s}}) \tilde{t}_j^t \\
&+ \frac{1}{6} \sum_{jb} (-m_{ij}^{ab} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{a\bar{b}} - 2m_{ij}^{b\bar{a}} + m_{ji}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_j^t \tilde{t}_s^b \\
0 &= M_i^t \\
&+ \frac{1}{2(S+1)} \sum_a (-m_i^a + m_i^{\bar{a}} - \sum_s m_{si}^{a\bar{s}}) \tilde{t}_t^a \\
&+ \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} \sum_{ja} (m_{ij}^{\bar{a}\bar{t}} - m_{ij}^{a\bar{t}} + m_{ji}^{a\bar{t}}) \tilde{t}_{tj}^{at} \\
&- \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{1}{4(S+1)} \sum_{ja} \sum_{s \neq t} (m_{ij}^{\bar{a}\bar{t}} - m_{ij}^{a\bar{t}} + m_{ji}^{a\bar{t}}) \tilde{t}_{sj}^{as} \\
&- \frac{1}{6} \frac{1}{(S+1)} \sum_{ja} \sum_{s \neq t} (m_{ij}^{\bar{a}\bar{t}} - m_{ij}^{a\bar{t}} + m_{ji}^{a\bar{t}}) \tilde{t}_s^a \tilde{t}_j^s \\
&+ \frac{1}{4\sqrt{6}} \sum_{jab} (-2m_{ij}^{ab} + 2m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - m_{ij}^{a\bar{b}} - m_{ji}^{a\bar{b}} + m_{ij}^{b\bar{a}} + m_{ji}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_{tj}^{ab} \\
&+ \frac{1}{4\sqrt{2}} \sum_{jab} (-m_{ij}^{a\bar{b}} + m_{ji}^{a\bar{b}} - m_{ij}^{b\bar{a}} + m_{ji}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_{tj}^{ab} \\
&+ \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} \sum_{jab} (-m_{ij}^{ab} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{a\bar{b}} - 2m_{ij}^{b\bar{a}} + m_{ji}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_t^a \tilde{t}_j^b
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{4(S+1)} \sum_{jab} \sum_{s \neq t} (-m_{ij}^{ab} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - 2m_{ji}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_t^a \tilde{t}_s^{bs} \\
& + \frac{1}{6} \sum_{jab} \sum_{s \neq t} (-m_{ij}^{ab} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - 2m_{ji}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_s^a \tilde{t}_{tj}^{bs} \\
& + \frac{1}{6} \frac{1}{2(S+1)} \sum_{jab} \sum_{s \neq t} (m_{ij}^{ab} + m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ji}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}} - m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_t^a \tilde{t}_s^b \tilde{t}_j^{ts} \\
& + \frac{1}{6} \sum_{jab} \sum_{s \neq t} (2m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{\bar{b}\bar{a}} + m_{ji}^{\bar{a}\bar{b}} - m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_j^s \tilde{t}_{ts}^{ab} \\
& + \frac{1}{6} \frac{1}{(S+1)} \sum_{ja} \sum_{s \neq t} (m_{ij}^{\bar{a}\bar{s}} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{s}} + m_{ji}^{\bar{a}\bar{s}}) \tilde{t}_t^a \tilde{t}_j^s \\
& + \frac{1}{3} \sum_{ja} \sum_{s \neq t} (m_{ij}^{\bar{a}\bar{s}} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{s}} + m_{ji}^{\bar{a}\bar{s}}) \tilde{t}_{tj}^{as} \\
& + \frac{1}{6(S+1)} \sum_{ab} \sum_{s \neq t} (m_{si}^{ab} - m_{si}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{si}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_t^a \tilde{t}_s^b \\
& + \frac{1}{6} \sum_{ab} \sum_{s \neq t} (m_{si}^{ab} - m_{si}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{si}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_{ts}^{ab} \\
0 = & M_t^a \\
& + \frac{1}{2(S+1)} \sum_i (-m_i^a + m_i^{\bar{a}} - \sum_s m_{si}^{\bar{a}\bar{s}}) \tilde{t}_i^a \\
& + \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} \sum_{jb} (m_{tj}^{ab} - m_{tj}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{tj}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_{tj}^{bt} \\
& - \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{1}{4(S+1)} \sum_{jb} \sum_{s \neq t} (m_{tj}^{ab} - m_{tj}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{tj}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_{sj}^{bs} \\
& + \frac{1}{6(S+1)} \sum_{jb} \sum_{s \neq t} (-m_{tj}^{ab} + m_{tj}^{\bar{a}\bar{b}} - m_{tj}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_s^b \tilde{t}_j^s \\
& + \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_{ijb} (2m_{ij}^{ab} - 2m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{\bar{b}\bar{a}} - m_{ji}^{\bar{a}\bar{b}} - m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_{ij}^{bt} \\
& + \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_{ijb} (-m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{\bar{b}\bar{a}} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_{ij}^{bt} \\
& + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} \sum_{ijb} (-m_{ij}^{ab} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - 2m_{ji}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_i^a \tilde{t}_{tj}^{bt} \\
& - \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{4(S+1)} \sum_{ijb} \sum_{s \neq t} (-m_{ij}^{ab} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - 2m_{ji}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_i^a \tilde{t}_s^b \tilde{t}_j^{ts} \\
& + \frac{1}{6} \sum_{ijb} \sum_{s \neq t} (2m_{ij}^{ab} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{\bar{b}\bar{a}} - m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_s^b \tilde{t}_{tj}^{ts} \\
& + \frac{1}{6} \frac{1}{2(S+1)} \sum_{ijb} \sum_{s \neq t} (m_{ij}^{ab} + m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ji}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}} - m_{ji}^{\bar{b}\bar{a}}) \tilde{t}_i^a \tilde{t}_s^b \tilde{t}_j^{ts}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{6} \sum_{ijb} \sum_{s \neq t} (m_{ij}^{ab} + m_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - 2m_{ij}^{\bar{a}b} + m_{ji}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{ij}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_j^s \tilde{t}_{si}^{bt} \\
& + \frac{1}{6} \sum_{ij} \sum_{s \neq t} (m_{ij}^{\bar{a}\bar{s}} - m_{ij}^{\bar{a}s} + m_{ji}^{\bar{a}\bar{s}}) \tilde{t}_{ij}^{ts} \\
& + \frac{1}{6} \frac{1}{(S+1)} \sum_{ij} \sum_{s \neq t} (-m_{ij}^{\bar{a}\bar{s}} + m_{ij}^{\bar{a}s} - m_{ji}^{\bar{a}\bar{s}}) \tilde{t}_j^t \tilde{t}_i^s \\
& + \frac{1}{3} \sum_{jbs} \sum_{s \neq t} (m_{sj}^{ab} - m_{sj}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{sj}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_{sj}^{bt} \\
& + \frac{1}{6} \frac{1}{(S+1)} \sum_{jbs} \sum_{s \neq t} (m_{sj}^{ab} - m_{sj}^{\bar{a}\bar{b}} + m_{sj}^{b\bar{a}}) \tilde{t}_{sj}^b \tilde{t}_j^t
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
M_q &= \langle 0 | (\hat{H} \exp(\hat{T}))_C | \tilde{\Phi}_q \rangle + \sum_p \tilde{\lambda}_p \langle {}^{s(s+1)} \tilde{\Phi}_p | (\hat{H} \exp(\hat{T}))_C | \tilde{\Phi}_q \rangle \\
m_q &= \langle 0 | (\hat{H} \exp(\hat{T}))_C | \Phi_q \rangle + \sum_p \tilde{\lambda}_p \langle {}^{s(s+1)} \tilde{\Phi}_p | (\hat{H} \exp(\hat{T}))_C | \Phi_q \rangle
\end{aligned}$$

Mit Hilfe der Gleichungen aus Tabelle 7 ist eine Implementierung von SR-CC-Gradienten im Rahmen von spinorbital-basierten Programmen möglich. Der Coupled-Cluster-Gradient läßt sich dann, wie in der CC-Theorie üblich, durch

$$\frac{dE}{dx} = \langle 0 | (1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (187)$$

darstellen.

5.5 Spinerwartungswert im Rahmen der Spin-Restricted Coupled-Cluster-Gradiententheorie

Die Formulierung des Energiefunktionals ermöglicht eine erneute Betrachtung der Spingleichungen, denn der Erwartungswert des Spinoperators \hat{S}^2 wird im Rahmen der Gradiententheorie wie folgt definiert [18]:

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = s(s+1) + \langle 0 | (1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \hat{S}_N^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (188)$$

mit \hat{S}_N^2 als dem in Kapitel 3.3 eingeführten normalgeordneten Spinoperator. Der Wert $s(s+1)$ entspricht dem Spineigenwert der Referenzfunktion. Durch Einfügen der quantenmechanischen Eins in Form von $\sum_p |\Phi_p\rangle \langle \Phi_p|$ (im Englischen „Resolution of Identity“) ergibt sich

$$\langle S^2 \rangle = s(s+1) + \sum_p \langle 0 | (1 + \Lambda) |\Phi_p\rangle \langle \Phi_p| \exp(-\hat{T}) \hat{S}_N^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (189)$$

Da sich die Determinanten als Linearkombination von Konfigurationen darstellen lassen (siehe Gleichung (151)), können die Determinanten Φ_p in Gleichung (189) durch Konfigurationen ersetzt werden. Dies führt zu

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle &= s(s+1) \\ &+ \sum_q \langle 0 | (1 + \Lambda)^{s(s+1)} \tilde{\Phi}_q \rangle \langle {}^{s(s+1)} \tilde{\Phi}_q | \exp(-\hat{T}) \hat{S}_N^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \\ &+ \sum_q \langle 0 | (1 + \Lambda)^Q \tilde{\Phi}_q \rangle \langle {}^Q \tilde{\Phi}_q | \exp(-\hat{T}) \hat{S}_N^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle . \end{aligned} \quad (190)$$

Die dritte Zeile der Gleichung (190) ergibt 0, wenn die Spingleichungen (142) erfüllt sind. Auch der Beitrag der zweiten Zeile von Gleichung (190) hat den Wert 0, da Gleichung (141) stets erfüllt ist (siehe Kapitel 4.3). Daher gilt

$$\langle S^2 \rangle = s(s+1) . \quad (191)$$

Der Erwartungswert von $\langle S^2 \rangle$ im Rahmen der Spin-Restricted Coupled-Cluster-Theorie ist in jedem Fall gleich dem exakten Wert, auch wenn die entsprechende Wellenfunktion keine Spineigenfunktion ist.

5.6 Gradienten in der Møller-Plesset-Störungstheorie

Durch die enge Verwandtschaft zwischen Coupled-Cluster-Theorie und der Møller-Plesset-Störungstheorie ergibt sich ein direkter Bezug zwischen den Gradienten der CC-Theorie und denen des MP-Ansatzes [58].

Die Ableitung des Energiefunktional in der Coupled-Cluster-Theorie aus Kapitel 5.3 lautet nach einigen Umformungen [64]

$$\frac{dE}{dx} = \sum_{pq} D_{pq} \frac{\partial f_{pq}}{\partial x} + \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs} \frac{\partial \langle pq || rs \rangle}{\partial x} + \sum_{pq} I_{pq} \frac{\partial S_{pq}}{\partial x} , \quad (192)$$

wobei x die Störung ist, nach der abgeleitet wird. Prinzipiell ist der Ausdruck in Gleichung (192) auch für Störungstheorien endlicher Ordnung gültig, sofern die entsprechenden Terme nach ihrer Ordnung entwickelt und nur Terme bis hin zu einer bestimmten Ordnung berücksichtigt werden.

Die Beschränkung auf eine bestimmte Ordnung muß in D_{pq} , Γ_{pqrs} und I_{pq} berücksichtigt werden, da die Ordnungen der Terme f_{pq} und $\langle pq || rs \rangle$ festgelegt sind (siehe Kapitel 2.4).

Zunächst soll der Ausdruck zur Ableitung der ROHF-MP2-Energie behandelt werden, in die nur Amplituden 1. Ordnung, $t^{[1]}$ und $\lambda^{[1]}$, eingehen. Die expliziten Ausdrücke für die Ein- und Zweiteilchen Dichtematrizen D_{pq} , Γ_{pqrs} und I_{pq} finden sich in der Literatur [45].

Die Gleichungen zur Bestimmung der $\lambda^{[1]}$ -Amplituden ergeben sich durch die Entwicklung der einzelnen Terme in Gleichung (181) gemäß ihrer Ordnung und Abbruch nach der ersten Ordnung:

$$D_i^a \lambda_i^{a(1)} = f_{ia} + \sum_e \lambda_e^{i(1)} f_{ae} - \sum_m \lambda_a^{m(1)} f_{im} \quad (193)$$

$$D_{ij}^{ab} \lambda_{ij}^{ab(1)} = \langle ij || ab \rangle + P(ab) \sum_e \lambda_{ae}^{ij(1)} f_{be} - P(ij) \sum_m \lambda_{ab}^{im(1)} f_{jm} . \quad (194)$$

Diese Gleichungen sind identisch mit den Bestimmungsgleichungen für die Amplituden $t_i^{a(1)}$ und $t_{ij}^{ab(1)}$, so daß eine explizite Berechnung der λ -Amplituden im Rahmen der ROHF-MP2-Theorie entfällt.

Auf dem gleichen Weg lassen sich Gleichungen für die Ableitungen der ROHF-MP-Energie 3. Ordnung herleiten. Die explizite Angabe der Ein- und Zweiteilchendichtematrizen, D_{pq} , Γ_{pqrs} und I_{pq} , in die die Amplituden erster und zweiter Ordnung, $t^{(1)}$, $\lambda^{(1)}$, $t^{(2)}$ und $\lambda^{(2)}$, eingehen, findet sich in der Literatur [65].

Im Gegensatz zum ROHF-MP2-Ansatz stellt sich bei der Herleitung der $\lambda^{(2)}$ -Amplituden heraus, daß die $\lambda^{(2)}$ nicht gleich den $t^{(2)}$ -Amplituden sind [61]. Auf die explizite Angabe der $\lambda^{(2)}$ -Amplituden wird hier verzichtet, denn die λ -Amplituden zweiter Ordnung können auch anhand der Amplituden $t^{(2)}$ berechnet werden, da sich die Bestimmungsgleichungen für die $\lambda^{(2)}$ -Amplituden [58] nur wenig von denen für die $t^{(2)}$ -Amplituden [45] unterscheiden:

$$\lambda_i^{a(2)} = - \sum_{me} f_{me} t_{im}^{ae(1)} + \sum_{fn} \langle im || ae \rangle t_m^{e(1)} + t_i^{a(2)} , \quad (195)$$

$$\lambda_{ij}^{ab(2)} = P(ab)P(ij) f_{bj} t_i^{a(1)} + t_{ij}^{ab(2)} . \quad (196)$$

Da auf diese Weise die Berechnung der $\lambda^{(2)}$ -Amplituden implementiert wurde, bietet sich diese Darstellung an.

5.7 Spin-Restricted Møller-Plesset-Gradiententheorie

Mit Hilfe der in Kapitel 5.6 eingeführten Gleichungen ist es möglich, Ableitungen der Energie nach einem Störparameter x auf Spinorbital-Basis zu berechnen. Die in Kapitel 4.9 formulierten SR-MP2- und SR-MP3-Theorien beruhen aber auf spinadaptierten Amplituden $\tilde{t}^{(1)}$ und $\tilde{t}^{(2)}$. Wie aber bereits in Kapitel 5.4 gezeigt, ist es auch hier möglich, die gewünschten λ -Amplituden auf Basis der spinorbital-basierten Terme zu berechnen, indem zusätzliche Ausdrücke berücksichtigt werden.

Zunächst sollen explizit Ausdrücke zur Berechnung von Gradienten im Rahmen des SR-MP2-Ansatzes hergeleitet werden. Zur Bestimmung der $\lambda^{[1]}$ -

Amplituden wird das Energiefunktional $F^{(2)}$ stationär bezüglich $\tilde{t}^{(1)}$ gemacht:

$$0 = \frac{\partial F^{(2)}}{\partial \tilde{t}_p^{(1)}} \quad . \quad (197)$$

Da die spinadaptierten Amplituden $\tilde{t}^{(1)}$ durch Linearkombination von Spinorbital-Amplituden $t^{(1)}$ gegeben sind, läßt sich Gleichung (197) durch Anwenden der Kettenregel umformen zu

$$0 = \sum_q \frac{\partial F^{(2)}}{\partial t_q^{(1)}} \frac{dt_q^{(1)}}{d\tilde{t}_p^{(1)}} \quad . \quad (198)$$

Eine ähnliche Gleichung ist schon aus der SR-CC-Gradiententheorie bekannt (vgl. Gleichung (186)). Der linke Teil der Gleichung (198), $\frac{\partial F^{(2)}}{\partial x}$ ist im letzten Kapitel 5.6 erläutert worden. Der rechte Teil der Gleichung (198), $\frac{dt^{(1)}}{d\tilde{t}^{(1)}}$, kann anhand der Gleichungen aus Tabelle 5 bestimmt werden. Diese Prozedur liefert in Übereinstimmung mit der Aussage aus dem letzten Kapitel, daß $\lambda_q^{(1)} = t_q^{(1)}$ gilt,

$$\tilde{\lambda}_p^{(1)} = \tilde{t}_p^{(1)} \quad . \quad (199)$$

Analog können Energiegradienten für SR-MP3 hergeleitet werden. Dabei ist zu beachten, daß in das Energiefunktional dritter Ordnung $F^{(3)}$ sowohl Amplituden zweiter als auch erster Ordnung, $t_q^{(2)}$ und $t_q^{(1)}$, eingehen. Daher muß das Energiefunktional stationär bezüglich beider Sätze von Amplituden sein:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial F^{(3)}}{\partial \tilde{t}_p^{(2)}} \\ 0 &= \frac{\partial F^{(3)}}{\partial \tilde{t}_p^{(1)}} \quad . \end{aligned} \quad (200)$$

Per Kettenregel lassen sich diese beiden Gleichungen umstellen zu

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_q \frac{\partial F^{(3)}}{\partial t_q^{(2)}} \frac{\partial t_q^{(2)}}{\partial \tilde{t}_p^{(2)}} + \frac{\partial F^{(3)}}{\partial t_q^{(2)}} \frac{\partial t_q^{(2)}}{\partial \tilde{t}_p^{(1)}} \\ 0 &= \sum_q \frac{\partial F^{(3)}}{\partial t_q^{(1)}} \frac{\partial t_q^{(1)}}{\partial \tilde{t}_p^{(1)}} \quad . \end{aligned} \quad (201)$$

Dabei sind die Ableitungen des Energiefunktionals nach den Spinorbital-Amplituden bekannt und im Rahmen der bestehenden quantenchemischen Programmpakete implementiert. Die Ableitungen der Spinorbital-Amplituden nach den spinadaptierten Amplituden erzeugen zusätzliche Terme für die λ -Gleichungen, die in Tabelle 8 zusammengefaßt sind.

Tabelle 8: $\lambda^{(2)}$ -Gleichungen im Rahmen der SR-MP3-Theorie für beliebige Spinzustände. Die Indizes t und s repräsentieren die aktiven Orbitale, wobei $t \neq s$ gilt.

$$\begin{aligned}
0 &= M1_{ij}^{ab(2)} \\
0 &= M2_{ij}^{ab(2)} \\
0 &= M1_{tj}^{ab(2)} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_i (-2m_{ij}^{ab(2)} + 2m_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}(2)} - m_{i\bar{j}}^{a\bar{b}(2)} - m_{j\bar{i}}^{\bar{a}b(2)} \\
&\quad + m_{i\bar{j}}^{b\bar{a}(2)} + m_{j\bar{i}}^{\bar{b}a(2)}) \tilde{t}_i^{(1)} \\
0 &= M2_{tj}^{ab(2)} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_i (-m_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}(2)} + m_{j\bar{i}}^{a\bar{b}(2)} - m_{i\bar{j}}^{b\bar{a}(2)} + m_{j\bar{i}}^{\bar{b}a(2)}) \tilde{t}_i^{(1)} \\
0 &= M1_{ij}^{at(2)} + \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_b (-2m_{ij}^{ab(2)} + 2m_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}(2)} + m_{i\bar{j}}^{a\bar{b}(2)} + m_{i\bar{j}}^{b\bar{a}(2)} \\
&\quad - m_{j\bar{i}}^{\bar{a}b(2)} - m_{j\bar{i}}^{\bar{b}a(2)}) \tilde{t}_i^{(1)} \\
0 &= M2_{ij}^{at(2)} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_b (m_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}(2)} - m_{i\bar{j}}^{b\bar{a}(2)} + m_{j\bar{i}}^{\bar{a}b(2)} - m_{j\bar{i}}^{\bar{b}a(2)}) \tilde{t}_i^{(1)} \\
0 &= M_{ij}^{ts(2)} \\
&\quad + \frac{1}{3} \sum_a (-m_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{t}(2)} + m_{i\bar{j}}^{a\bar{t}(2)} - m_{j\bar{i}}^{\bar{a}t(2)}) \tilde{t}_s^{(1)} \\
&\quad - \frac{1}{3} \sum_a (-m_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{s}(2)} + m_{i\bar{j}}^{a\bar{s}(2)} - m_{j\bar{i}}^{\bar{a}s(2)}) \tilde{t}_t^{(1)} \\
0 &= M_{ts}^{ab(2)} \\
&\quad + \frac{1}{3} \sum_j (-m_{tj}^{ab(2)} + m_{t\bar{j}}^{a\bar{b}(2)} - m_{t\bar{j}}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_j^{(1)} \\
&\quad - \frac{1}{3} \sum_j (-m_{sj}^{ab(2)} + m_{s\bar{j}}^{a\bar{b}(2)} - m_{s\bar{j}}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_j^{(1)} \\
0 &= M_{t\bar{i}}^{a\bar{t}(2)} \\
&\quad + \frac{2}{3\sqrt{6}} \sum_b (-m_{ti}^{ab(2)} + m_{t\bar{i}}^{a\bar{b}(2)} - m_{t\bar{i}}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_t^{(1)} \\
&\quad + \frac{2}{3\sqrt{6}} \sum_j (-m_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{t}(2)} + m_{i\bar{j}}^{a\bar{t}(2)} - m_{j\bar{i}}^{\bar{a}t(2)}) \tilde{t}_j^{(1)} \\
0 &= M_i^{a(2)} \\
0 &= M_{ti}^{as(2)} \\
&\quad + \frac{1}{3} \sum_b (-m_{ti}^{ab(2)} + m_{t\bar{i}}^{a\bar{b}(2)} - m_{t\bar{i}}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_s^{(1)} \\
&\quad + \frac{1}{3} \sum_j (-m_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{s}(2)} + m_{i\bar{j}}^{a\bar{s}(2)} - m_{j\bar{i}}^{\bar{a}s(2)}) \tilde{t}_j^{(1)} \\
0 &= M_i^{t(2)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2(S+1)} \sum_a (-m_i^{a(2)} + m_{\bar{i}}^{\bar{a}(2)} - \sum_s m_{\bar{s}\bar{i}}^{a\bar{s}(2)}) \tilde{t}_t^{a(1)} \\
& + \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} \sum_{ja} (m_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{t}(2)} - m_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{t}(2)} + m_{\bar{j}\bar{i}}^{a\bar{t}(2)}) \tilde{t}_{tj}^{a(1)} \\
& - \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{1}{4(S+1)} \sum_{ja} \sum_{s \neq t} (m_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{t}(2)} - m_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{t}(2)} + m_{\bar{j}\bar{i}}^{a\bar{t}(2)}) \tilde{t}_{sj}^{as(1)} \\
& + \frac{1}{4\sqrt{6}} \sum_{jab} (-2m_{ij}^{ab(2)} + 2m_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}(2)} - m_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{b}(2)} - m_{\bar{j}\bar{i}}^{a\bar{b}(2)} + m_{\bar{i}\bar{j}}^{b\bar{a}(2)} + m_{\bar{j}\bar{i}}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_{tj}^{ab(1)} \\
& + \frac{1}{4\sqrt{2}} \sum_{jab} (-m_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{b}(2)} + m_{\bar{j}\bar{i}}^{b\bar{a}(2)} - m_{\bar{i}\bar{j}}^{b\bar{a}(2)} + m_{\bar{j}\bar{i}}^{a\bar{b}(2)}) \tilde{t}_{tj}^{ab(1)} \\
& + \frac{1}{3} \sum_{ja} \sum_{s \neq t} (m_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{s}(2)} - m_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{s}(2)} + m_{\bar{j}\bar{i}}^{a\bar{s}(2)}) \tilde{t}_{tj}^{as(1)} \\
& + \frac{1}{6} \sum_{ab} \sum_{s \neq t} (m_{s\bar{i}}^{ab(2)} - m_{\bar{s}\bar{i}}^{a\bar{b}(2)} + m_{\bar{s}\bar{i}}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_{ts}^{ab(1)} \\
0 = & M_t^{a(2)} \\
& + \frac{1}{2(S+1)} \sum_i (-m_i^{a(2)} + m_{\bar{i}}^{\bar{a}(2)} - \sum_s m_{\bar{s}\bar{i}}^{a\bar{s}(2)}) \tilde{t}_i^{a(1)} \\
& + \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{(2S+1)}{4(S+1)} \sum_{jb} (m_{tj}^{ab(2)} - m_{tj}^{a\bar{b}(2)} + m_{tj}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_{tj}^{bt(1)} \\
& - \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{1}{4(S+1)} \sum_{jb} \sum_{s \neq t} (m_{tj}^{ab(2)} - m_{tj}^{a\bar{b}(2)} + m_{tj}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_{sj}^{bs(1)} \\
& + \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum_{ijb} (2m_{ij}^{ab(2)} - 2m_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}(2)} + m_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{b}(2)} + m_{\bar{i}\bar{j}}^{b\bar{a}(2)} - m_{\bar{j}\bar{i}}^{a\bar{b}(2)} - m_{\bar{j}\bar{i}}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_{ij}^{bt[1]} \\
& + \frac{1}{2\sqrt{2}} \sum_{ijb} (-m_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{b}(2)} + m_{\bar{j}\bar{i}}^{b\bar{a}(2)} - m_{\bar{j}\bar{i}}^{a\bar{b}(2)} + m_{\bar{j}\bar{i}}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_{ij}^{bt(1)} \\
& + \frac{1}{6} \sum_{ij} \sum_{s \neq t} (m_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{s}(2)} - m_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{s}(2)} + m_{\bar{j}\bar{i}}^{a\bar{s}(2)}) \tilde{t}_{ij}^{ts(1)} \\
& + \frac{1}{3} \sum_{jb} \sum_{s \neq t} (m_{sj}^{ab(2)} - m_{s\bar{j}}^{a\bar{b}(2)} + m_{s\bar{j}}^{b\bar{a}(2)}) \tilde{t}_{sj}^{bt(1)}
\end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned}
M_q^{(2)} &= \tilde{\lambda}_q^{(2)} \\
m_q^{(2)} &= \lambda_q^{(2)}
\end{aligned}$$

5.8 Spinerwartungswert im Rahmen der Spin-Restricted Møller-Plesset-Gradiententheorie

An dieser Stelle ist zu untersuchen, ob der Spinerwartungswert $\langle \hat{S}^2 \rangle$ der SR-MP2- und SR-MP3-Wellenfunktionen identisch mit dem Spineigenwert der exakten Wellenfunktion sind. Wie auch bei der SR-CC-Theorie wird dabei die allgemeine Gleichung

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = s(s+1) + \langle 0 | (1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \hat{S}_N^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (202)$$

verwendet. Durch Einfügen der Vollständigkeitsrelation der Form $1 = \sum_p |\Phi_p\rangle \langle \Phi_p|$ ergibt sich daraus

$$\langle S^2 \rangle = s(s+1) + \sum_p \langle 0 | (1 + \Lambda) | \Phi_p \rangle \langle \Phi_p | \exp(-\hat{T}) \hat{S}_N^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (203)$$

Untersucht werden soll nun der Spinerwartungswert der SR-MP2- und der SR-MP3-Wellenfunktionen, $\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{SR-MP2}}$ und $\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{SR-MP3}}$. Dazu entwickelt man die Terme in Gleichung (203) nach der Ordnung der Störung,

$$\Lambda = \Lambda^{(1)} + \Lambda^{(2)} + \Lambda^{(3)} + \dots \quad (204)$$

$$T = T^{(1)} + T^{(2)} + T^{(3)} + \dots \quad (205)$$

Die Spingleichungen

$$0 = \langle {}^Q \tilde{\Phi}_p | \exp(-\hat{T}) \hat{S}^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle \quad (206)$$

wurden, wie in Kapitel 4.11 beschrieben, im Rahmen der SR-MP-Theorie gemäß der Ordnung der Störung entwickelt. Diese Entwicklung wurde für den SR-MP2-Ansatz nach der ersten, für die SR-MP3-Theorie nach der zweiten Ordnung abgebrochen und die daraus resultierenden Spingleichungen gelöst.

Das wiederum bedeutet, daß der rechte Term der Gleichung (203) im Rahmen der SR-MP2-, bzw. der SR-MP3-Theorie den Wert 0 besitzt (vgl. Kapitel 5.5):

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}^2 \rangle &= s(s+1) \\ &+ \sum_p \langle 0 | (1 + \Lambda) \Phi_p \rangle \underbrace{\langle \Phi_p | \exp(-\hat{T}) \hat{S}_N^2 \exp(\hat{T}) | 0 \rangle}_{=0 \text{ für SR-MP2 und SR-MP3}} \quad (207) \end{aligned}$$

Die Spinerwartungswerte der SR-MP2- und SR-MP3-Wellenfunktionen sind daher ebenfalls identisch mit dem Spineigenwert der exakten Wellenfunktion.

5.9 Implementierung der Spin-Restricted Coupled-Cluster- und Spin-Restricted Møller-Plesset-Gradienten

Die Ausdrücke für die Ein- und Zweiteilchendichtematrizen, D_{pq} , Γ_{pqrs} und I_{pq} unterscheiden sich im Rahmen der SR-CC-, SR-MP2- und SR-MP3-Gradienten nicht von denen der Spinorbitaltheorie. Um daher die SR-CC- und SR-MP-Gradienten berechnen zu können, müssen nur die Routinen zur Berechnung der Amplituden λ modifiziert werden. Wie dies geschieht, sei im folgenden kurz erläutert.

Die Berechnung von Gradienten im Rahmen der Coupled-Cluster- oder Störungstheorie schließt sich der Energieberechnung an und geschieht generell in drei Schritten:

1. Berechnung der λ -Amplituden,
2. Berechnung der relaxierten Ein- und Zweiteilchen Dichtematrizen D_{pq} , I_{pq} und Γ_{pqrs} ,
3. Transformation der Dichtematrizen nach $D_{\mu\nu}$, $I_{\mu\nu}$ und $\Gamma_{\mu\nu\sigma\rho}$,
4. Berechnung der Integralableitungen und anschließende Kontraktion mit den Dichtematrizen $D_{\mu\nu}$, $I_{\mu\nu}$ und $\Gamma_{\mu\nu\sigma\rho}$.

Zur Berechnung der λ -Amplituden wird das in Kapitel 5.3 beschriebene Gleichungssystem iterativ gelöst, da eine direkte Lösung zu speicher- und rechenzeitintensiv ist. Im Rahmen des Spinorbital-CCSD-Ansatzes werden zu Beginn die Amplituden $\lambda_i^a = t_i^a$ und $\lambda_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab}$ gesetzt und die zur Lösung der λ -Gleichungen erforderlichen F_{pq} - und W_{pqrs} -Intermediates berechnet. Anschließend wird das lineare Gleichungssystem zur Bestimmung der λ -Amplituden iterativ gelöst.

Die Berechnung der $\lambda^{(2)}$ -Amplituden im Rahmen des MP3-Ansatzes geschieht wie in Kapitel 5.6 beschrieben. Die Berechnung von $\lambda^{(1)}$ -Amplituden zur Bestimmung von SR-MP2-Gradienten entfällt, da diese identisch mit den $t^{(1)}$ -Amplituden aus der SR-MP2-Energieberechnung sind.

Nach der Berechnung der λ -Amplituden werden in einem anderen Modul des Programms die gestörten Ein- und Zweiteilchen-Dichten $D_{\mu\nu}$, $I_{\mu\nu}$ und $\Gamma_{\mu\nu\sigma\rho}$ generiert, die für die Berechnung des Energiegradienten gemäß Gleichung (182) benötigt werden.

Dieser Algorithmus der Berechnung von Gradienten kann weitgehend beibehalten werden. Da im Rahmen der SR-CC- und SR-MP-Verfahren aber spinadaptierte $\tilde{\lambda}$ -Amplituden berechnet werden statt der λ -Amplituden in Spinorbital-Basis, wird die iterative Berechnung der λ -Amplituden in der folgenden Form erweitert.

1. Berechnung der Amplituden λ im Spinorbital-Formalismus,

2. Spinadaptierung der λ -Amplituden anhand der Gleichungen aus Tabelle 7 für SR-CCSD und Tabelle 8 im Falle von SR-MP3,
3. Prüfen auf Konvergenz,
4. Rücktransformation der λ -Amplituden in die Spinorbital-Darstellung,
5. Bei nicht erfolgter Konvergenz: Wiederhole ab Schritt 1.
6. Bei erfolgter Konvergenz: Rufe nächstes Programmmodul auf, in dem $D_{\mu\nu}, I_{\mu\nu}$ und $\Gamma_{\mu\nu\sigma\rho}$ berechnet werden.

Das angegebene Verfahren zur Berechnung spinadaptierter $\tilde{\lambda}$ -Amplituden unterscheidet sich nur in den Punkten 2 und 4 vom bereits bestehenden Schema zur Berechnung von λ -Amplituden auf Spinorbital-Basis.

Zur Kontrolle des Programms wird der analytische Gradient, den das Programm berechnet, mit einem numerischen Gradienten, der leicht zugänglich ist, verglichen. Zu diesem Zweck wird für ein kleines Molekül mit einem kleinen Basissatz zunächst der analytische Gradient bei einer bestimmten Geometrie x berechnet, danach werden zwei Energieberechnungen mit davon leicht abweichender Geometrie $x + \delta x$ und $x - \delta x$ durchgeführt. Der numerische Gradient wird mit Hilfe von Gleichung (162) ermittelt.

6 Testrechnungen auf Basis der Spin-Restricted Coupled-Cluster- und Møller-Plesset-Theorie

Jeder neue Ansatz muß in Testrechnungen auf die Anwendbarkeit und die Genauigkeit der Ergebnisse untersucht werden. Dazu bieten sich Rechnungen an kleineren Molekülen an, weil diese mit einem breiten Spektrum an Basissätzen in relativ kurzer Zeit berechnet werden können. Da im Rahmen des SR-CC- und des SR-MP-Ansatzes auch die Berechnung von Gradienten möglich ist, können zusätzlich zu den Energien auch Eigenschaften der Moleküle berechnet werden. Um die Ergebnisse mit experimentellen Daten vergleichen zu können, bietet sich die Berechnung von Eigenschaften wie Elektronenaffinitäten, Ionisierungspotentialen, Geometrien, Schwingungsfrequenzen und -intensitäten an, insbesondere für Verbindungen, deren quantenchemische Behandlung bisher durch Spinkontaminationseffekte eingeschränkt ist. Daher wurden folgende Rechnungen durchgeführt:

- Bestimmung von Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentialen der Elemente Fluor, Chlor, Kohlenstoff und Silizium,
- Ermittlung der Geometrie, des CCSD-Spinnerwartungswertes und der Elektronenaffinität des CN-Radikals,
- Berechnen der Geometrie des $X^1\Sigma_g^+$ -, $A^3\Sigma_u^+$ - und $A^5\Sigma_g^+$ -Zustandes des Stickstoff-Moleküls N_2 ,
- Berechnung der Geometrie und des harmonischen Kraftfeldes, d.h. von Schwingungsfrequenzen und -intensitäten des FCS-Radikals und
- Ermitteln von Energien einzelner Atome und nichtwechselwirkender Paare von Atomen zur Überprüfung der SR- und PSA-CCSD-Methoden auf Size-Konsistenz.

Bei allen berechneten Geometrien handelt es sich um Gleichgewichtsgeometrien, die einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entsprechen und daher mit Hilfe von Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten ermittelt werden können [1].

Zur Berechnung wurde die in den Kapiteln 4.10 und 5.9 erläuterte Implementierung der SR-CCSD- und SR-MP2-Ansätze im Rahmen des Programmpaketes ACES II [29] verwendet. Alle Rechnungen wurden auf Compaq Alpha-stations DS20E, Compaq XP1000 Professional, Digital Personal Workstations 433au, bzw. IBM RISC System/6000 370 durchgeführt.

6.1 Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten

Die Berechnung von Ionisierungspotentialen und Elektronenaffinitäten stellt eine geeignete Methode dar, um die Leistungsfähigkeit des SR-CC-Verfahrens zu überprüfen. Zum einen liegen experimentelle Daten zum Vergleich aus der Literatur vor [66, 67], zum anderen setzt die Berechnung dieser Eigenschaften nur mehrere Energieberechnungen voraus und ist damit — im Vergleich zu Eigenschaften wie Gleichgewichtsgeometrien — in kurzer Zeit zu bewältigen. Die Ionisierungspotentiale sind durch Differenz der Energien des neutralen Atoms und des einfach geladenen Kations (IP_1), bzw. durch Differenz der Energien der einfach und zweifach geladenen Kationen (IP_2) gegeben. Die Elektronenaffinitäten ergeben sich durch die Differenz der Energien des neutralen Atoms und des einfach geladenen Anions (EA). Da für die Halogene Fluor und Chlor sowie für die Elemente Kohlenstoff und Silizium zuverlässige experimentelle Daten vorliegen, wurden die Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentiale dieser Elemente berechnet.

Alle Berechnungen wurden mit dem aug-cc-pVQZ-Basissatz [68] durchgeführt. Die Energien der jeweils geschlossenschaligen Zustände der Atome, d.h. F^- und Cl^- wurden mit dem RHF-CCSD-Verfahren berechnet, alle anderen Energien wurden mit SR-, PSA-, ROHF- bzw. UHF-CCSD-Rechnungen ermittelt. Um den Einfluß der Korrelationseffekte auf die berechneten Eigenschaften zu untersuchen, wurden für Kohlenstoff zusätzlich ROHF-CCSD(T)-Rechnungen [69] durchgeführt, d.h. mit störungstheoretisch ermittelten Dreifachanregungen, was gegenüber einer CCSDT-Rechnung [40, 41] einen deutlich verringerten Rechenaufwand bedeutet. Auch der Einfluß des Basissatzes wurde untersucht, indem CCSD- und eine CCSD(T)-Rechnungen mit einer größeren Basis, der aug-cc-pV5Z-Basis [68] durchgeführt wurden.

Fluor und Chlor stellen als Anion Singulett-Systeme dar ($2S + 1 = 1$), ungeladen entsprechen sie Dublett-Zuständen ($2S + 1 = 2$). Die ein- und zweifach geladenen Kationen des Fluors und des Chlors sind Triplett- und Quartett-Zustände ($2S + 1 = 3$ und $2S + 1 = 4$). Kohlenstoff und Silizium hingegen entsprechen als einfach geladene Anionen Quartett-Systemen ($2S + 1 = 4$). Als neutrale Atome stellen sie Triplett-Zustände dar, ($2S + 1 = 3$), die ein- und zweifach geladenen Kationen sind Dublett-, und Singulett-Zustände ($2S + 1 = 2$ und $2S + 1 = 1$).

Die berechneten Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten von Kohlenstoff, Silizium, Fluor und Chlor sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Tabelle 10 beinhaltet die Elektronenaffinität und das erste Ionisierungspotential von Kohlenstoff, berechnet jeweils mit der ROHF-CCSD-, bzw. ROHF-CCSD(T)-Methode.

Tabelle 9, Elektronenaffinitäten (EA), erste und zweite Ionisierungspotentiale (IP_1 und IP_2) in eV, alle Rechnungen wurden mit aug-cc-pVQZ-Basissatz [68] durchgeführt, in Klammern sind Ladung und Multiplizität angegeben

	C^- (-1,4)	\leftarrow	C (0,3)	\rightarrow	C^+ (+1,2)	\rightarrow	C^{2+} (+2,1)
Methode		EA		IP_1		IP_2	
SR-CCSD		1.1676		11.2033		24.2911	
PSA-CCSD		1.1672		11.2033		24.2911	
ROHF-CCSD		1.1726		11.2065		24.2925	
UHF-CCSD		1.1701		11.2068		24.2953	
Exp.[66]		1.2489		11.256		24.387	
	Si^- (-1,4)	\leftarrow	Si (0,3)	\rightarrow	Si^+ (+1,2)	\rightarrow	Si^{2+} (+2,1)
Methode		EA		IP_1		IP_2	
SR-CCSD		1.3301		8.0733		16.2159	
PSA-CCSD		1.3301		8.0733		16.2159	
ROHF-CCSD		1.3353		8.0789		16.2183	
UHF-CCSD		1.3309		8.0787		16.2233	
Lit.[66]		1.390		8.149		16.340	
	F^- (-1,1)	\leftarrow	F (0,2)	\rightarrow	F^+ (+1,3)	\rightarrow	F^{2+} (+2,4)
Methode		EA		IP_1		IP_2	
SR-CCSD		3.2173		17.2973		34.8093	
PSA-CCSD		3.2173		17.2973		34.8093	
ROHF-CCSD		3.2131		17.2969		34.8100	
UHF-CCSD		3.2119		17.2964		34.8105	
Exp.[66]		3.4475		17.418		34.980	
	Cl^- (-1,1)	\leftarrow	Cl (0,2)	\rightarrow	Cl^+ (+1,3)	\rightarrow	Cl^{2+} (+2,4)
Methode		EA		IP_1		IP_2	
SR-CCSD		3.5177		12.8396		23.6093	
PSA-CCSD		3.5177		12.8395		23.6093	
ROHF-CCSD		3.5095		12.8364		23.6080	
UHF-CCSD		3.5047		12.8353		23.6138	
Exp.[66]		3.6123		13.100		23.800	

Tabelle 10, Elektronenaffinität und erstes Ionisierungspotential in eV von Kohlenstoff, berechnet mit der CCSD-, bzw. der CCSD(T)-Methode und einer ROHF-Referenzfunktion, Ladung und Multiplizität in Klammern

		C^- (-1,4)	\leftarrow	C (0,3)	\rightarrow	C^+ (+1,2)
Methode	Basis		EA		IP ₁	
CCSD	aug-cc-pVQZ		1.1726		11.2065	
CCSD	aug-cc-pV5Z		1.1774		11.2224	
CCSD(T)	aug-cc-pVQZ		1.2447		11.2349	
CCSD(T)	aug-cc-pV5Z		1.2516		11.2513	
Exp.[66]			1.2489		11.256	

Die mit den verschiedenen CCSD-Verfahren und dem aug-cc-pVQZ-Basissatz berechneten Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentiale stimmen bis auf etwa 0.2 eV mit den experimentell ermittelten überein. Wie die Werte in Tabelle 10 zeigen, ist eine Steigerung der Genauigkeit nicht über die Vergrößerung des Basissatzes zu erreichen, sondern erfordert die Verwendung einer höher korrelierten Methode, wie z.B. des CCSD(T)-Verfahrens [42, 69].

Im Rahmen dieses Beispiels liefern alle verwendeten CCSD-Methoden eine vergleichbare Genauigkeit, die Abweichung zwischen den verschiedenen CCSD-Ergebnissen beträgt weniger als 0.01 eV. Spinkontamination scheint daher keinen großen Einfluß auf die berechneten Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten zu haben, wenn auch die mit SR- und PSA-CCSD-Verfahren berechneten Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentiale des Fluors und Chlors stets leicht über den mit ROHF- und UHF-CCSD berechneten liegen. Bei Kohlenstoff und Silizium liegen diese stets leicht unter den ROHF- und UHF-CCSD-Ergebnissen. Der Grund besteht darin, daß die absoluten SR- und PSA-CCSD-Energien in der Regel über den UHF-, bzw. ROHF-CCSD-Energien liegen, da die Spingleichungen im Rahmen der SR- und PSA-CCSD-Theorie die Flexibilität der Wellenfunktion etwas einschränken und dies in der Regel eine leicht höhere Energie zur Folge hat. Da es sich bei Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentialen um Energiedifferenzen zwischen zwei verschiedenen elektronischen Konfigurationen handelt, treten diese Abweichungen deutlicher hervor als bei den absoluten Energien.

Insgesamt läßt sich daher festhalten, daß die Spinkontamination kein schwerwiegendes Problem bei der Berechnung von Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentialen von Fluor, Chlor, Kohlenstoff und Silizium für UHF- oder ROHF-CCSD-Ansätze darstellt. Die SR-CCSD-Theorie hat im Rahmen dieser Rechnungen bewiesen, daß sie eine vergleichbare Genauigkeit bietet. Bei einer effizienten Implementierung ermöglicht die SR-CCSD-Theorie zusätzlich eine Reduktion des Rechenaufwandes im Vergleich zu den ROHF- und UHF-CCSD-Ansätzen und ist daher zur Berechnung solcher Eigenschaften vorzuziehen.

6.2 Elektronenaffinität des CN-Radikals

Das CN-Radikal war bereits Gegenstand vieler theoretischen Arbeiten [45, 65, 67, 70, 71, 72]. Insbesondere die Berechnung der Elektronenaffinität des CN-Radikals steht dabei wegen der hier auftretenden starken Spinkontaminationseffekte im Vordergrund, die bei UHF-Rechnungen festgestellt wurden. Diese beruhen darauf, daß das einzelne Elektron in einem σ -Orbital lokalisiert ist und dadurch die Spinverteilung in den direkt darunter liegenden π -Orbitalen beeinflußt wird. Da der Energieunterschied zwischen dem höchsten besetzten π -Orbital und dem ersten virtuellen π^* -Orbital klein ist, hat dies direkten Einfluß auf die Elektronenkorrelation, die durch Anregungen von besetzten in virtuelle Orbitale beschrieben wird [71].

Die adiabatische Elektronenaffinität ergibt sich aus der Differenz der Energien des CN-Radikals und des CN^- -Anions bei der jeweils optimierten Geometrie, daher gehen der Berechnung der Elektronenaffinität die Geometrieoptimierungen des CN-Radikals und des CN^- -Anions voraus. Zu beiden Eigenschaften stehen experimentelle und quantenchemische Vergleichsdaten [67, 74] zur Verfügung.

Neben SR-, PSA-, ROHF- und UHF-CCSD-Verfahren kamen auch SR-, ROHF- und UHF-MP2-Methoden zum Einsatz. Die Geometrie des CN^- -Anions wurde mit RHF-CCSD- und RHF-MP2-Rechnungen ermittelt. Um die Basissatzeffekte zu untersuchen wurden die Rechnungen mit den cc-pVDZ-, cc-pVTZ- und cc-pVQZ-Basissätzen [73] durchgeführt. Zusätzlich wurden die augmentierten aug-cc-pVDZ-, aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Basissätze [68] verwendet, da diese sich aufgrund ihrer zusätzlichen, diffusen Funktion besonders zur Beschreibung von Anionen eignen.

Die berechneten CN-Bindungsabstände des CN-Radikals und des CN^- -Anions befinden sich in Tabelle 11. An der jeweils optimierten Geometrie wurden dann die Elektronenaffinitäten durch Berechnung der Energiedifferenz von Radikal und Anion ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgeführt. Schließlich wurden die Spinerwartungswerte der SR-, PSA-, ROHF- und UHF-CCSD-Wellenfunktionen gemäß Gleichung (187) ermittelt. Diese sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Berechnete C-N-Bindungsabstände im Radikal und Anion in Å^a

Methode	Basis	R(CN·)				R(CN ⁻)
		ROHF-	SR-	PSA-	UHF-	RHF-
CCSD	pvdz	1.185	1.185	1.184	1.184	1.192
CCSD	pvtz	1.165	1.165	1.165	1.164	1.172
CCSD	pvqz	1.161	1.161	1.608	1.160	1.170
CCSD	aug-pvdz	1.185	1.184	1.184	1.184	1.194
CCSD	aug-pvtz	1.163	1.163	1.163	1.162	1.172
CCSD	aug-pvqz	1.161	1.161	1.161	1.160	1.171
MP2	pvdz	1.211	1.211		1.138	1.204
MP2	pvtz	1.188	1.188		1.124	1.184
MP2	pvqz	1.184	1.184		1.121	1.183
MP2	aug-pvdz	1.211	1.210		1.138	1.207
MP2	aug-pvtz	1.186	1.186		1.123	1.185
MP2	aug-pvqz	1.185	1.185		1.121	1.184

^a Der experimentelle Abstand im CN-Radikal beträgt 1.172 Å [74]

Tabelle 12: Berechnete Elektronenaffinitäten des CN-Radikals in kJ/Mol ^b

Methode	Basis	ROHF-	SR-	PSA-	UHF-
CCSD	pvdz	274	275	276	274
CCSD	pvtz	338	340	340	338
CCSD	pvqz	360	362	363	361
CCSD	aug-pvdz	358	358	360	358
CCSD	aug-pvtz	370	372	373	371
CCSD	aug-pvqz	374	376	377	375
MP2	pvdz	280	281		356
MP2	pvtz	347	348		413
MP2	pvqz	371	372		436
MP2	aug-pvdz	369	369		444
MP2	aug-pvtz	384	385		449
MP2	aug-pvqz	388	389		454

^b Die experimentelle Elektronenaffinität des CN beträgt 368±3 kJ/mol [74]

Tabelle 13: Berechnete CC-Spinnerwartungswerte des CN-Radikals

Basis	ROHF-CCSD	SR-CCSD	PSA-CCSD	UHF-CCSD
pvdz	0.751139	0.750000	0.750008	0.753486
pvtz	0.751419	0.750000	0.750003	0.754080
pvqz	0.751516	0.750000	0.750002	0.754304
aug-pvdz	0.751369	0.750000	0.750000	0.754249
aug-pvtz	0.751491	0.750000	0.750001	0.754225
aug-pvqz	0.751543	0.750000	0.750001	0.754365

Die berechneten Elektronenaffinitäten des CN-Radikals erlauben Interpretation in vielerlei Hinsicht.

Zum einen ist der Einfluß der Basis auffällig. Kleine Basissätze wie z.B. cc-pVDZ liefern, unabhängig von der verwendeten Methode, keine guten Ergebnisse, der CN-Bindungsabstand wird über-, die Elektronenaffinität unterschätzt. Mit der Vergrößerung der Basis nähern sich die berechneten Daten den experimentellen an. Die Augmentierung der Basissätze mit diffusen Funktionen, die auf die Genauigkeit der berechneten Geometrien nahezu keinen Einfluß hat, steigert aber die Genauigkeit der berechneten Elektronenaffinitäten.

Auch Korrelationseffekte haben einen großen Einfluß auf die berechneten Elektronenaffinitäten. Auffällig sind besonders die Abweichungen der UHF-MP2-Ergebnisse von den experimentell ermittelten Werten. Die CN-Bindungsabstände werden in UHF-MP2-Rechnungen stark unterschätzt und weisen Abweichungen bis zu 0.05 Å auf. Hingegen wird die Elektronenaffinität von nahezu allen UHF-MP2-Rechnungen mit einer maximalen Abweichung von 86 kJ/Mol überschätzt. UHF-MP2 ist damit kein geeignetes Verfahren, um die Elektronenaffinität des CN-Radikals zu berechnen.

Die ROHF- und SR-MP2-Ergebnisse liegen deutlich näher an den experimentellen Daten.

Die Beschreibung der Korrelationseffekte auf CCSD-Niveau bringt eine Verbesserung der Ergebnisse, insbesondere bei der Verwendung von augmentierten Basissätzen. Die maximale Abweichung der CCSD-Ergebnisse mit dem aug-cc-pVQZ-Basissatz vom experimentellen Wert beträgt 9 kJ/Mol. Auch zwischen den Ergebnissen der verwendeten CCSD-Verfahren sind nur geringe Abweichungen bis zu 3 kJ/Mol auszumachen. Um den Einfluß der Korrelationseffekte eingehender zu untersuchen, wurde zusätzlich eine Rechnung mit dem ROHF-CCSD(T)-Ansatz [69] und der aug-cc-pVQZ-Basis [68] durchgeführt. Das Ergebnis dieser Rechnung, eine Elektronenaffinität von 373 kJ/Mol, liegt sehr nahe an den CCSD-Ergebnissen. Die Beschreibung von Elektronenkorrelation auf CCSD-Niveau ist damit für die Berechnung der Elektronenaffinität des CN-Radikals ausreichend.

Im Gegensatz zu den mit den verschiedenen CCSD-Ansätzen berechneten Elektronenaffinitäten weisen die berechneten CCSD-Spinnerwartungswerte große Unterschiede untereinander auf. Deutlich sichtbar sind die Kontaminationseffekte bei den ROHF- und UHF-CCSD-Spinnerwartungswerten, die vom exakten Wert 0.75 abweichen. Auch der PSA-CCSD-Spinnerwartungswert stimmt nicht vollständig mit dem exakten Wert überein, die Abweichung ist jedoch mit einem Wert bis zu 0.000008 gering im Vergleich zu den Abweichungen von bis zu 0.0015 für ROHF- und bis zu 0.005 für UHF-CCSD. Der SR-CCSD-Spinnerwartungswert ist identisch mit dem exakten, was gemäß Kapitel 5.5 zu erwarten ist.

Während der UHF-MP2-Ansatz zur Berechnung der Elektronenaffinität des CN-Radikals ungeeignet ist, liefern SR-, PSA-, ROHF- und UHF-CCSD-Methoden etwa die gleiche Genauigkeit. Allerdings weist nur die SR-CCSD-

Wellenfunktion einen Spinerwartungswert auf, der mit dem exakten übereinstimmt, während ROHF- und UHF-CCSD-Wellenfunktionen stark vom exakten Wert abweichende Spinerwartungswerte besitzen.

6.3 Geometrie angeregter Zustände des Stickstoff-Moleküls

Die offenschaligen Zustände des Stickstoffmoleküls, die in jeweils einer Symmetrie einem Energieminimum entsprechen, sind quantenmechanisch im Rahmen von HF-SCF-, MP- oder CC-Rechnungen leicht zugänglich. Daher sollen hier die Zustände $A^3\Sigma_u^+$ und $A^5\Sigma_g^+$ behandelt werden, für die einige experimentelle Daten zum Vergleich zur Verfügung stehen [75, 76, 77, 78]. Neben den SR-CCSD-Rechnungen wurden zum Vergleich auch PSA-CCSD- sowie ROHF- und UHF-CCSD-Rechnungen durchgeführt. Zusätzlich wurde bei der jeweils optimierten Geometrie der Spinerwartungswert der jeweiligen Wellenfunktion berechnet. Alle Rechnungen wurden mit der aug-cc-pVQZ-Basis [68] durchgeführt.

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen sind zusammen mit den Daten aus der Literatur [78] in Tabelle 14 zusammengefasst. Die berechneten Spinerwartungswerte an den jeweils optimierten Geometrien befinden sich in Tabelle 15.

Tabelle 14: Berechneter N-N-Bindungsabstand verschiedener Zustände des Stickstoff-Moleküls N_2 im Vergleich mit experimentellen Daten [78] in Å

Methode	Zustand	berechnete Geometrie
RHF-CCSD	$X^1\Sigma_g^+$	1.0909
Exp.		1.0977
SR-CCSD	$A^3\Sigma_u^+$	1.2665
PSA-CCSD		1.2665
ROHF-CCSD		1.2670
UHF-CCSD		1.2676
Exp.		1.2866
SR-CCSD	$A^5\Sigma_g^+$	1.5748
PSA-CCSD		1.5748
ROHF-CCSD		1.5747
UHF-CCSD		1.5740
Exp.		1.55

Tabelle 15: Spinerwartungswerte der verschiedenen berechneten CCSD-Wellenfunktionen

Methode	Konfiguration	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{CC}$
SR-CCSD	$A^3\Sigma_u^+$	2.00000
PSA-CCSD		2.00000
ROHF-CCSD		2.00096
UHF-CCSD		2.00118
SR-CCSD	$A^5\Sigma_g^+$	6.00000
PSA-CCSD		6.00000
ROHF-CCSD		6.00097
UHF-CCSD		6.00112

Im Rahmen dieses Beispiels sind keine großen Unterschiede zwischen den verschiedenen Ergebnissen aus SR-, PSA-, ROHF- und UHF-CCSD-

Rechnungen erkennbar. Die Abweichungen der berechneten Geometrien untereinander betragen maximal 0.001 Å. Die Abweichungen von den experimentellen Daten sind allerdings größer. Zwar liefert die RHF-CCSD-Rechnung für den geschlossenschaligen Zustand des Stickstoffmoleküls ein akzeptables Ergebnis, das nur um 0.0068 Å vom experimentell ermittelten Wert abweicht. Die mit SR-, PSA-, ROHF- und UHF-CCSD-Rechnungen ermittelten N-N-Bindungsabstände der offenschaligen Zustände $A^3\Sigma_u^+$ und $A^5\Sigma_g^+$ weichen dagegen um bis zu 0.02 Å vom Literaturwert ab.

Um diese Abweichung näher zu untersuchen, wurden ebenfalls SR- und UHF-CCSD-Rechnungen mit einer größeren Basis, einer doppelt augmentierten cc-pVQZ-Basis [68] für den $A^3\Sigma_u^+$ -Zustand des Stickstoffmoleküls durchgeführt, die die berechneten Geometrien nur unwesentlich verbesserten. Der in den Rechnungen zu Tabelle 14 verwendete Basissatz, aug-cc-pVQZ [68] kann daher nicht der Grund für die Abweichung der berechneten Geometrie von der experimentell ermittelten sein. Daher wurde eine ROHF-CCSD(T)-Rechnung [42] mit der aug-cc-pVQZ-Basis [68] durchgeführt. Das Ergebnis dieser Berechnung des $A^3\Sigma_u^+$ -Zustandes liegt mit einem N-N-Abstand von 1.2791 Å deutlich näher am experimentell ermittelten Wert als die CCSD-Ergebnisse. Der Grund für die Abweichung der CCSD-Ergebnisse von den experimentellen Werten liegt daher in den Korrelationseffekten. Werden diese auf CCSD-Niveau beschrieben, stellen sich aber alle hier verwendeten CCSD-Verfahren als vergleichbar genau heraus.

Die berechneten Spinerwartungswerte zeigen, daß die quantenmechanische Behandlung des Stickstoff-Molekül in den jeweils berechneten Zuständen nicht frei von Spinkontaminationseffekten ist. Allerdings treten auch bei den ROHF- und UHF-Spinerwartungswerte keine großen Abweichungen vom exakten Wert auf, während der PSA-CCSD-Ansatz die Spinkontamination bereits so weit korrigieren kann, daß keine meßbare Abweichung des Spinerwartungswertes mehr auftritt. Der SR-CCSD-Spinerwartungswert ist identisch mit dem exakten.

Im Rahmen dieses Beispiels hat sich der SR-CCSD-Ansatz bei der Berechnung von Geometrien angeregter Zustände des Stickstoffmoleküls als ebenso leistungsfähig erwiesen wie die bisher verwendeten ROHF- und UHF-CCSD-Verfahren. Um die Genauigkeit allerdings weiter zu steigern, ist die Entwicklung eines SR-CCSD(T)-Verfahrens nötig, wie dieses Beispiel gezeigt hat.

6.4 Geometrie und Schwingungsfrequenzen des FCS-Radikals

Das experimentelle IR-Emissions-Spektrum des FCS-Radikals ist nur schwer zugänglich [79, 80]. Daher können quantenchemische Arbeiten auf diesem Gebiet [45] hilfreich bei der weiteren experimentellen Analyse sein. Als offenschaliges System ist es auch im Rahmen dieser Arbeit von Interesse.

Der Berechnung des Kraftfeldes geht eine Geometrieoptimierung voraus. An der optimierten Geometrie wird dann das harmonische Kraftfeld, d.h. die Schwingungsfrequenzen und deren Intensitäten, bestimmt. Die Schwingungsfrequenzen ergeben sich über die zweite Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten, die Intensitäten durch die zweite Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten und dem elektrischen Feld. Da für SR- und PSA-Methoden zweite Ableitungen noch nicht implementiert sind, wurde diese zweite Ableitung numerisch ausgehend von der analytischen ersten Ableitung berechnet. Um einen Vergleich mit anderen Methoden und der Literatur [45] zu erlauben, wurden neben den SR- und PSA-CCSD-Rechnungen auch SR-MP2-Rechnungen sowie ROHF- und UHF-CCSD-Rechnungen durchgeführt. Allen Berechnungen liegt der 6-31G*-Basissatz [81] zugrunde, um die Werte aus der Literatur [45] für die ROHF- und UHF-Rechnungen reproduzieren zu können. Schließlich sind auch die Spinerwartungswerte der verschiedenen CCSD-Wellenfunktionen berechnet worden, um festzustellen, in welchem Maß die quantenchemische Behandlung des FCS-Radikals von der Spinkontamination beeinflusst wird.

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen sind in Tabelle 16 enthalten. Die HF-SCF-Rechnungen auf Basis von ROHF- und UHF-Orbitalen sind nur der Vollständigkeit halber zum Vergleich mit der Literatur aufgeführt. Die berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen und deren Intensitäten sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

In der Tabelle 18 sind die CC-Spinerwartungswerte $\langle \hat{S}^2 \rangle_{CC}$ gemäß Gleichung (187) der verschiedenen CCSD-Wellenfunktionen zusammen mit den Spinerwartungswerten der HF-Referenzen, $\langle \hat{S}^2 \rangle_{HF} = \langle 0 | \hat{S}^2 | 0 \rangle$, angegeben.

Tabelle 16: Berechnete Geometrien von FCS (Abstände in Ångström, Winkel in Grad)

Geometrie		HF-SCF	MP2	CCSD
R(F-C)		1.280	1.322	1.318
R(C-S)	ROHF	1.572	1.576	1.583
\angle (FCS)		132.17	131.43	130.88
R(F-C)			1.322	1.317
R(C-S)	SR		1.576	1.583
\angle (FCS)			131.45	130.94
R(F-C)				1.317
R(C-S)	PSA			1.582
\angle (FCS)				131.01
R(F-C)		1.288	1.301	1.318
R(C-S)	UHF	1.584	1.543	1.583
\angle (FCS)		131.27	133.91	130.94

Tabelle 17: Berechnete harmonische Schwingungsfrequenzen (Intensitäten) in cm^{-1} (km/Mol), ausgehend von der mit der jeweiligen Methode optimierten Geometrie

Symmetrie		HF-SCF		MP2		CCSD	
a'		505	(3.3)	476	(0.6)	470	(0.6)
a'	ROHF	1050	(17.0)	977	(44.2)	973	(25.9)
a'		1480	(634.8)	1391	(369.0)	1376	(408.0)
a'				476	(0.6)	470	(0.6)
a'	SR			977	(44.1)	975	(26.3)
a'				1392	(369.7)	1380	(408.8)
a'						471	(0.7)
a'	PSA					977	(26.4)
a'						1381	(410.2)
a'		494	(3.8)	506	(0.1)	471	(0.7)
a'	UHF	941	(59.0)	1164	(26.9)	978	(26.0)
a'		1466	(462.6)	1491	(1284.8)	1379	(418.2)

Tabelle 18: Spinnerwartungswerte der HF- und der CCSD-Wellenfunktionen des FCS-Radikals an der mit der jeweiligen Methode bestimmten Gleichgewichtsgeometrie

		ROHF-	SR-	PSA-	UHF-
HF-SCF	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HF}}$	0.75000000			0.96846038
CCSD	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{CC}}$	0.75153562	0.75000000	0.75000039	0.75430705

Zwar ist ein Vergleich mit experimentellen Daten nicht möglich, da bisher keine eindeutigen experimentellen Zahlen vorliegen, doch ein Vergleich der Methoden untereinander bietet sich an.

Die mit den verschiedenen CCSD-Verfahren berechneten Geometrien, Schwingungsfrequenzen und -intensitäten weichen kaum voneinander ab. Auch die ROHF- und SR-MP2-Ergebnisse liegen nahe beieinander und weichen nur geringfügig von den CCSD-Ergebnissen ab. Daß die Berücksichtigung von Korrelationseffekten zur Berechnung des Schwingungsspektrums nötig ist, zeigen die HF-SCF-Ergebnisse, die deutlich von den CCSD-Zahlen abweichen. Auch die UHF-MP2-Ergebnisse unterscheiden sich von den CCSD-Werten. Der UHF-MP2-Ansatz ist daher offensichtlich nicht geeignet zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen und -intensitäten des FCS-Radikals.

Die berechneten CCSD-Spinerwartungswerte zeigen für die UHF- und ROHF-CCSD-Ansätze die Spinkontamination dieser Verfahren auf, da sie deutlich vom exakten Wert abweichen. Der PSA-CCSD-Spinerwartungswert weicht minimal vom exakten Wert ab, der SR-CCSD-Spinerwartungswert hingegen ist identisch mit dem der exakten Wellenfunktion.

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben ist die ROHF-Referenzfunktion Spineigenfunktion und weist daher den exakten Spinerwartungswert auf. Für die UHF-Referenzfunktion gilt dies nicht. Zu beobachten ist insbesondere, daß der Spinerwartungswert der UHF-Referenzfunktion viel stärker vom exakten Wert abweicht als der der UHF-CCSD-Wellenfunktion. Dies ist nachvollziehbar, denn das CCSD-Verfahren kann als Näherung zum exakten Full CI-Verfahren (siehe Kapitel 2.2) aufgefaßt werden und eine Full CI-Wellenfunktion ist, auch wenn sie auf einer UHF-Referenzfunktion basiert, stets Spineigenfunktion.

Im Rahmen dieses Kapitels ist festzuhalten, daß die ROHF- und UHF-CCSD-Spinerwartungswerte zwar stark vom exakten Wert abweichen, was aber die Genauigkeit der berechneten Schwingungsfrequenzen und -intensitäten kaum beeinflußt. Auch die SR- und ROHF-MP2-Rechnungen liefern eine vergleichbare Genauigkeit, während die UHF-MP2-Ergebnisse stark abweichen.

6.5 Size-Konsistenz des Spin-Restricted Coupled-Cluster-Ansatzes

Bei jedem neuen CC-basierten Ansatz ist es sinnvoll zu untersuchen, ob dieser Ansatz size-konsistent ist. Size-Konsistenz bedeutet, daß die berechnete Energie eines nicht-wechselwirkenden Vielteilchensystems der Summe der berechneten Energien der einzelnen Teilchen entspricht. Bei nicht size-konsistenten Verfahren ist zu untersuchen, welchen Einfluß dieser Effekt auf die Genauigkeit des Verfahrens hat.

Zu diesem Zweck wird zunächst die Energie eines einzelnen Atoms bzw. Moleküls berechnet und die Energie eines Systems bestehend aus zwei dieser Teilchen in einem unendlich großen Abstand, so daß Wechselwirkungen zwischen den beiden Teilchen ausgeschlossen werden können. Danach wird die Differenz des Doppelten der Energie eines Teilchens und der Energie des Systems bestehend aus zwei dieser Teilchen gebildet, kurz $2E(A) - E(2A)$, wobei A das berechnete System repräsentiert. Weicht die Differenz auch nur bei einer Rechnung von Null ab, so ist die Methode nicht size-konsistent.

Neben den hier interessierenden SR- und PSA-CCSD-Verfahren wurden zum Vergleich auch ROHF- und UHF-CISD-Rechnungen durchgeführt, da das CISD-Verfahren bekannterweise nicht size-konsistent ist [82].

Als Rechenbeispiele wurden folgende Atome und folgende Basissätze für die Rechnungen gewählt:

- Wasserstoff (H), Lithium (Li), Bor (B), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Fluor (F) und Natrium (Na) wurden jeweils mit einem DZP-Basissatz [83] berechnet,
- Beryllium (Be) wurde mit Hilfe einer DZ-Basis [35] berechnet (da für Be kein DZP-Basissatz [83] von T.H.Dunning vorliegt) und
- Fluor (F) wies mit kleineren Basissätzen wie der DZP-Basis [83] extrem schlechte Konvergenz auf, so daß auf den cc-pVTZ-Basissatz [73] zurückgegriffen wurde.
- Darüberhinaus wurde das Molekül Wasser (H_2O) mit Hilfe einer DZP-Basis [83] berechnet.

Alle Atome (H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na) wurden zunächst als isolierte Atome berechnet, dann als ein System bestehend aus 2 Atomen. Da ein unendlicher Abstand zweier Atome, bzw. Moleküle in einer Rechnung nicht möglich ist, wurde bei den Berechnungen eines 2-atomigen Systems ein Abstand von $R=1000.0 \text{ \AA}$ gewählt. Da Bindungsabstände in der Größenordnung von 1 \AA liegen, ist ein Abstand von $R=1000.0 \text{ \AA}$ ausreichend. Das Molekül Wasser (H_2O) wurde einzeln und zusammen mit den Atomen Natrium (Na) und Bor (B) berechnet, wobei der Abstand zwischen Natrium und Sauerstoff, bzw. Bor und Sauerstoff ebenfalls $R=1000.0 \text{ \AA}$ betrug.

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse der Rechnungen der Atome und Atompaare zusammengefaßt. Sie enthält jeweils das Doppelte der Energie eines Atoms, die Energie des zweiatomigen Systems und die Differenz dieser beiden Werte. Tabelle 20 enthält die berechneten Energien von Natrium, Bor und Wasser, die Summe dieser Energien, die Energie des Wasser-Natrium-, bzw. Wasser-Bor-Systems und die Differenz dieser Energie zur Summe der einzelnen Energien.

Tabelle 19: Berechnete Energien von Atomen (multipliziert mit 2) und Atompaaren im Abstand $R=1000.0 \text{ \AA}$ in a.u. und deren Differenz in kJ/mol

Energie ^a	CCSD		CISD		Einheit
	SR	PSA	ROHF	UHF	
2E(H)	-0.99527449254	-0.99527449254	-0.99527449254	-0.99527449254	a.u.
E(2H)	-0.99527449254	-0.99527449254	-0.99527449254	-0.99527449254	a.u.
ΔE	0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000	kJ/Mol
2E(Li)	-14.88130233450	-14.88130233595	-14.88130092774	-14.88130287496	a.u.
E(2Li)	-14.88130233450	-14.88130233597	-14.88127587061	-14.88127799532	a.u.
ΔE	0.000000000	0.000000055	0.065881981	0.065415307	kJ/Mol
2E(Be)	-29.04837434187	-29.04837433875	-29.04832583438	-29.04832696509	a.u.
E(2Be)	-29.04837434190	-29.04837433881	-29.04825056728	-29.04825184386	a.u.
ΔE	0.000000068	0.000000168	0.197897533	0.197514007	kJ/Mol
2E(B)	-48.94850960563	-48.94850957864	-48.94828011223	-48.94828035383	a.u.
E(2B) ^b	-48.94850960555	-48.94850957861	-48.94783872789		a.u.
ΔE	0.000000213	0.000000097	1.160518606		kJ/Mol

^a In allen Rechnungen wurden sowohl die HF-SCF- als auch die CCSD-, bzw. CISD-Energien bis auf die 14. Nachkommastelle auskonvergiert.

^b Die UHF-CISD-Berechnungen wiesen für 2B extrem schlechte Konvergenz auf und sind damit für die Diskussion ungeeignet.

Tabelle 19 (fortgesetzt): Berechnete Energien von Atomen (multipliziert mit 2) und Atompaaren im Abstand $R=1000.0 \text{ \AA}$ in a.u. und deren Differenz in kJ/Mol

Energie ^a	CCSD		CISD		Einheit
	SR	PSA	ROHF	UHF	
2E(C)	-75.26311014866	-75.26311012133	-75.26274694094	-75.26274614558	a.u.
E(2C)	-75.26311014855	-75.26311012125	-75.26193348762	-75.26193356655	a.u.
ΔE	0.000000273	0.000000202	2.138788421	2.136489677	kJ/Mol
2E(N)	-108.99046510088	-108.99046197825	-108.98836662996	-108.98865170729	a.u.
E(2N)	-108.99046549579	-108.99046233967	-108.98282198539	-108.98343681082	a.u.
ΔE	0.001038314	0.000950273	14.578367629	13.711370852	kJ/Mol
2E(O)	-149.86311825151	-149.86311337582	-149.85856542446	-149.85924154638	a.u.
E(2O)	-149.86311956972	-149.86311465274	-149.85121886688	-149.85245621861	a.u.
ΔE	0.003465933	0.003357373	19.316083438	17.840458756	kJ/Mol
2E(F)	-199.25675257509	-199.25675066134	-199.24668464236	-199.24741288679	a.u.
E(2F)	-199.25675357423	-199.25675165253	-199.23280328631	-199.23409671744	a.u.
ΔE	0.002626990	0.002606117	36.497833024	35.011804592	kJ/Mol
2E(Na)	-323.94794853865	-323.94794766943	-323.94444686258	-323.94445530712	a.u.
E(2Na)	-323.94794854126	-323.94794767221	-323.93991496031	-323.93993136276	a.u.
ΔE	0.000006860	0.000007291	11.915594697	11.894671193	kJ/Mol

^a In allen Rechnungen wurden sowohl die HF-SCF- als auch die CCSD-, bzw. CISD-Energien bis auf die 14. Nachkommastelle auskonvergiert.

Tabelle 20. Berechnete Energien von Atomen, bzw. Wasser, die Summe der Energien der isolierten Systeme und die Energien der kombinierten Systeme jeweils in a.u. sowie die Energiedifferenzen wie im Text beschrieben in kJ/Mol

Energie ^a	CCSD		CISD		Einheit
	SR	PSA	ROHF	UHF	
E(Na)	-161.97397426932	-161.97397383472	-161.97222343129	-161.97222765356	a.u.
E(H ₂ O)	-76.26986616377	-76.26986616377	-76.26091077604	-76.26091077604	a.u.
E(Na)+E(H ₂ O)	-238.24384043310	-238.24383999849	-238.23313420734	-238.23313842961	a.u.
E(Na+H ₂ O)	-238.24384043310	-238.24383999849	-238.22338382702	-238.22339469610	a.u.
ΔE	0.00000000	0.00000000	25.636382443	25.618906198	kJ/Mol
E(B)	-24.47425480281	-24.47425478932	-24.47414005611	-24.47414017691	a.u.
E(H ₂ O)	-76.26986616377	-76.26986616377	-76.26091077604	-76.26091077604	a.u.
E(B)+E(H ₂ O)	-100.74412096659	-100.74412095309	-100.73505083216	-100.73505095296	a.u.
E(B+H ₂ O)	-100.74412096659	-100.74412095309	-100.73222837371	-100.73223039777	a.u.
ΔE	0.00000000	0.00000000	7.421005316	7.416001144	kJ/Mol

^a In allen Rechnungen wurden sowohl die HF-SCF- als auch die CCSD-, bzw. CISD-Energien bis auf die 14. Nachkommastelle auskonvergiert.

Anhand der Rechenergebnisse stellt sich heraus, daß die SR- und PSA-CCSD-Ansätze nicht size-konsistent sind. Quantitative Fehler treten zwar nur bei der Berechnung zweier nichtwechselwirkender offenschaliger Atome, bzw. Moleküle auf und nicht bei der Berechnung eines Systems bestehend aus einem offen- und einem geschlossenschaligen Atom, bzw. Molekül, doch sowohl das SR- als auch das PSA-CCSD-Verfahren sind damit als nicht size-konsistent zu bezeichnen.

Gleichzeitig zeigen die Werte in der Tabelle 19 auch, daß der Fehler, der durch die fehlende Size-Konsistenz bei den SR- und PSA-CCSD-Ansätzen eingeführt wird, nicht in einer Größenordnung liegt, die für die Chemie eine Rolle spielt. Der größte Fehler, der in den SR- und PSA-CCSD-Rechnungen aufgetreten ist, liegt bei unter 0.004 kJ/Mol, was in der Regel deutlich unterhalb der Fehler aufgrund von Basissatz- oder Elektronenkorrelationseffekten anzusiedeln ist. Die Beschreibung von Molekülen durch den SR-CCSD-Ansatz wird daher von der fehlenden Size-Konsistenz nicht beeinflusst.

Das gilt nicht für die durchgeführten CISD-Rechnungen. Hier treten Fehler von über 35 kJ/Mol auf, was die chemische Anwendbarkeit dieser Methode in Frage stellt. Auch die Systeme Natrium mit Wasser und Bor mit Wasser werden vom CISD-Ansatz, im Gegensatz zum SR-CCSD-Ansatz, fehlerhaft beschrieben.

Die Gründe für die fehlende Size-Konsistenz seien im folgenden erläutert. Berechnet man die Wellenfunktion $^{(S,M)}\Psi^{(G)}$ eines Gesamtsystems, das aus zwei Teilsystemen mit den Wellenfunktionen $^{(s_1,m_1)}\Psi^{(1)}$ und $^{(s_1,m_1)}\Psi^{(2)}$ besteht, so werden im Rahmen der SR-CCSD-Theorie die Amplituden mit Hilfe der Gleichung

$$0 = \langle {}^{S(S+1)}\tilde{\Phi}_q^{(G)} | \exp(-\hat{T}^{(G)}) \hat{H}^{(G)} \exp(\hat{T}^{(G)}) | 0^{(G)} \rangle \quad (208)$$

bestimmt, wobei ${}^{S(S+1)}\tilde{\Phi}_q^{(G)}$ alle Konfigurationen im Anregungsraum repräsentiert, die den gleichen Spinzustand wie die Referenzfunktion besitzen. Die Spineigenschaften der resultierenden CCSD-Wellenfunktion werden durch die Spingleichungen der Form

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Phi}_q^{(G)} | \exp(-\hat{T}^{(G)}) \hat{S}^2 {}^{(G)} \exp(\hat{T}^{(G)}) | 0^{(G)} \rangle \quad (209)$$

gewährleistet, wobei ${}^Q\tilde{\Phi}_q^{(G)}$ für alle Konfigurationen im Anregungsraum mit einem Spinzustand komplementär zu dem der Referenzfunktion $|0^{(G)}\rangle$ steht. Im Gegensatz zur exakten Theorie ist die Gleichung

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Phi}_q^{(G)} | \exp(-\hat{T}^{(G)}) \hat{H}^{(G)} \exp(\hat{T}^{(G)}) | 0^{(G)} \rangle \quad (210)$$

innerhalb des SR-CCSD-Ansatzes nicht erfüllt.

Zunächst soll nur die Kombination zweier Dublett-Einzelsysteme mit den Wellenfunktionen ${}^2\Psi^{(1)}$ und ${}^2\Psi^{(2)}$ diskutiert werden. Die resultierende Wellenfunktion $\Psi^{(G)}$ des Gesamtsystems entspricht entweder einem Singulett-

oder einem Triplett-Zustand. Da offenschalige Singulett-Zustände nur über Multireferenz-Ansätze beschrieben werden können, werden diese hier vernachlässigt. Von Interesse ist daher der Triplett-Zustand mit der Wellenfunktion ${}^3\Psi^{(G)}$:

$${}^3\Psi^{(G)} \hat{=} {}^2\Psi^{(1)} \otimes {}^2\Psi^{(2)} \quad .$$

Zur Bestimmung der Amplituden werden nur Konfigurationen ${}^3\tilde{\Phi}_q^{(G)}$ im Anregungsraum verwendet, die ebenfalls einem Triplett-Zustand entsprechen, während in die Spingleichungen alle Konfigurationen ${}^Q\tilde{\Phi}_q^{(G)}$ des Anregungsraumes eingehen, die einen Spinzustand komplementär zu dem der Referenzfunktion $|0^{(G)}\rangle$ besitzen.

Entscheidend ist die Zusammensetzung der Konfigurationen ${}^3\tilde{\Phi}_q^{(G)}$, da diese in den Gleichungen zur Bestimmung der Amplituden auftreten. Die einzelnen Beiträge zu diesen Konfigurationen ergeben sich aus der Clebsch-Gordan-Zerlegung

$${}^{(S,M)}\tilde{\Phi}_q^{(G)} = \sum_{s_1, s_2} c(s_1, s_2, S, m_1, m_2, M)^{(s_1, m_1)}\tilde{\Phi}_q^{(1)} \otimes {}^{(s_2, m_2)}\tilde{\Phi}_q^{(2)} \quad (211)$$

mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten $c(s_1, s_2, S, m_1, m_2, M)$ ⁶.

So können, unter anderem, auch zwei Konfigurationen mit Quartett-Spinzustand, ${}^4\tilde{\Phi}_q^{(1)}$ und ${}^4\tilde{\Phi}_q^{(2)}$, gemäß Gleichung (211) zu einer Triplett-Konfiguration kombiniert werden,

$${}^3\tilde{\Phi}_q^{(G)} \in {}^4\tilde{\Phi}_q^{(1)} \otimes {}^4\tilde{\Phi}_q^{(2)} \quad .$$

Werden also die Amplituden für das Triplett-Gesamtsystem mit Hilfe der Gleichung (208) bestimmt, so läßt sich diese Gleichung durch Faktorisierung schreiben als

$$0 = \langle {}^4\tilde{\Phi}_q^{(1)} \otimes {}^4\tilde{\Phi}_q^{(2)} | \exp(-\hat{T}^{(G)}) \hat{H}^{(G)} \exp(\hat{T}^{(G)}) | 0^{(G)} \rangle \quad , \quad (212)$$

wobei hier der Beitrag der Kombination zweier Dublett-Zustände vernachlässigt wurde, da dieser für die Diskussion der Size-Konsistenz nicht entscheidend ist.

Darüberhinaus läßt sich die Aufteilung in Teilsysteme auch bezüglich des Hamilton- und des Clusteroperators sowie der Referenzfunktion vornehmen. $\hat{H}^{(G)}$, $\hat{T}^{(G)}$ und $|0^{(G)}\rangle$ lassen sich aufspalten in $\hat{H}^{(1)}$, $\hat{T}^{(1)}$ und $|0^{(1)}\rangle$ sowie $\hat{H}^{(2)}$, $\hat{T}^{(2)}$ und $|0^{(2)}\rangle$. Dadurch ergibt sich Gleichung (212) in der Form

$$\begin{aligned} 0 &= \langle {}^4\tilde{\Phi}_q^{(1)} | \exp(-\hat{T}^{(1)}) \hat{H}^{(1)} \exp(\hat{T}^{(1)}) | 0^{(1)} \rangle \\ &\times \langle {}^4\tilde{\Phi}_q^{(2)} | \exp(-\hat{T}^{(2)}) \hat{H}^{(2)} \exp(\hat{T}^{(2)}) | 0^{(2)} \rangle. \end{aligned} \quad (213)$$

⁶Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Angabe der vollen Indizes und der Clebsch-Gordan-Koeffizienten verzichtet.

Die Konfigurationen ${}^4\tilde{\Phi}_q$ entstammen dem Raum der komplementären Konfigurationen ${}^Q\tilde{\Phi}_q$ für jedes der beiden Dublett-Teilsysteme. Das Produkt der beiden Terme in Gleichung (213) hat den Wert 0, wenn einer der beiden Faktoren 0 ist. Im Rahmen des SR-CCSD-Ansatzes aber ist die Gleichung

$$0 = \langle {}^Q\tilde{\Phi}_q^{(i)} | \exp(-\hat{T}^{(i)}) \hat{H}^{(i)} \exp(\hat{T}^{(i)}) | 0^{(i)} \rangle \quad , \quad (214)$$

für ein isoliertes Dublett-System mit der Wellenfunktion ${}^2\Psi^{(i)}$ nicht erfüllt (vgl. Kapitel 4.6).

Die Beschreibung eines isolierten Dublett-Systems entspricht daher nicht der Beschreibung eines Teilsystems bei einem Triplet-Gesamtsystem. Da dies aber die notwendige Voraussetzung für Size-Konsistenz ist, besitzt der SR-CCSD-Ansatz diese Eigenschaft nicht.

Diese hier an einem Triplet-Gesamtsystem geführte Diskussion läßt sich für jeden beliebigen Spinzustand wiederholen.

Entspricht eines der beiden Teilsysteme einem geschlossenschaligen Singulett-Zustand, wie dies bei den Natrium-Wasser-, bzw. Bor-Wasser-Rechnungen der Fall ist, so ist die Gleichung (214) für dieses Teilsystem in jedem Falle erfüllt und die SR-CCSD-Ergebnisse weisen keinen Fehler auf, wie in Tabelle 20 gezeigt wird.

Da bei spinadaptierten (SA)-CC-Ansätzen mit dem Lösen der Spingleichungen die Gleichung (210) erfüllt ist und damit eine Äquivalenz zwischen den Gleichungen (209) und (210) gegeben ist, sind SA-CC-Ansätze stets size-konsistent.

7 Zusammenfassung

Offenschalige Verbindungen spielen in vielen Bereichen der Chemie, z.B. als Zwischenstufen bei Reaktionen, in der Atmosphären- und der Astrochemie, eine zentrale Rolle. In der Quantenchemie ist die Behandlung offenschaliger Atome und Moleküle aber nicht unproblematisch. Auch die hochgenaue, korrelierte und daher sehr populäre Coupled-Cluster-(CC)-Theorie weist bei der Berechnung offenschaliger Systeme Probleme auf. Zum Einen ist die berechnete Wellenfunktion in der Regel nicht Spineigenfunktion, was als Spin-kontamination bezeichnet wird, zum Anderen ist der Rechenaufwand im Vergleich zu einem geschlossenschaligen System gleicher Größe um den Faktor 3-4 erhöht. Daher ist die Verbesserung der CC-Theorie zur Beschreibung offenschaliger Atome und Moleküle Gegenstand der aktuellen Forschung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der von Szalay und Gauss vorgestellte Spin-Restricted-(SR)-CC-Ansatz [26] weiter entwickelt. Zu diesem Zweck wurden zunächst die theoretischen Grundlagen der Coupled-Cluster-Theorie, der benötigten Spinoperatoren und der SR-CC-Theorie erläutert, bevor die expliziten Gleichungen für den SR-CCSD-Ansatz hergeleitet wurden. Besonderer Schwerpunkt lag dabei auf der Verallgemeinerung der Gleichungen, um eine Behandlung beliebiger Spinfälle zu ermöglichen, ohne die Gleichungen explizit für jeden betrachteten Spinfall neu ableiten zu müssen.

Um Eigenschaften von Atomen und Molekülen berechnen zu können, wie z.B. Molekülgeometrien, Polarisierbarkeiten, Dipolmomenten bis hin zur Simulation von IR-, UV-VIS- oder NMR-Spektren, ist die Verfügbarkeit von analytischen Energiegradienten essentiell. Daher wurden analytische Ableitungen der Energie im Rahmen der SR-CC-Theorie für mehrere Spin-zustände ausgearbeitet und so verallgemeinert, daß analytische Energiegradienten für beliebige Spinzustände verfügbar sind.

Neben dem hochgenauen, aber rechenaufwendigen CC-Verfahren hat sich in der Quantenchemie auch die Møller-Plesset-(MP)-Störungstheorie (auch Many-Body-Perturbation-Theory (MBPT) genannt), insbesondere in zweiter Ordnung, als Verfahren mit einem günstigen Verhältnis zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit zumindest für geschlossenschalige Moleküle etabliert. Die Berechnung offenschaliger Systeme auf dieser Basis allerdings ist mit enormen Problemen behaftet, die in der Literatur diskutiert werden [71]. Da aber die Møller-Plesset-Störungstheorie als eine Näherung zum Coupled-Cluster-Ansatz formuliert werden kann [45], liegt es nahe, einen Spin-Restricted-(SR)-MP-Ansatz analog zur SR-CC-Theorie aufzustellen. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit die Grundlagen der Møller-Plesset-Theorie erläutert, um dann einen SR-MP-Ansatz zweiter und dritter Ordnung vorzustellen .

Auf Basis der bestehenden Implementierung der SR-CCSD-Theorie für Dublett-Zustände von Szalay wurden die hergeleiteten Gleichungen implementiert und anhand von Beispielrechnungen auf ihre Leistungsfähigkeit überprüft. Dabei war auch das Verhalten der SR-CC- und SR-MP-Ansätze im Vergleich mit den herkömmlichen CC- und MP-Verfahren, Restricted

Open-Shell Hartree-Fock-(ROHF)- und Unrestricted Hartree-Fock-(UHF)-CC und -MP von Interesse. Ein pragmatischer Ansatz zur Behebung der Probleme bei der Berechnung offenschaliger Moleküle, der Partially-Spin-Adapted (PSA)-CC-Ansatz [21, 22], der auch als Näherung zur SR-CC-Theorie beschrieben werden kann, wurde ebenfalls in den Vergleich mit einbezogen.

Dabei wurden die folgenden Eigenschaften der SR-CC und SR-MP-Ansätze deutlich:

- Aufgrund des direkten Bezugs zu dem in der Quantenchemie verbreiteten Spinorbital-Formalismus ist eine Implementierung der SR- und PSA-CCSD-Theorie in bestehende Programmpakete problemlos möglich.
- In der vorliegenden Implementierung ist die SR-CCSD-Theorie für jeden Spinfall gültig. Die ursprünglich eingeführte Spezialisierung der expliziten Gleichungen auf je einen Spinfall ist damit nicht länger nötig.
- Der SR- und der PSA-CCSD-Ansatz liefern sowohl bei Energieberechnungen als auch bei Eigenschaften wie Molekülgeometrien, Ionisierungspotentialen, Elektronenaffinitäten oder Schwingungsfrequenzen eine ähnliche Genauigkeit wie die ROHF- und UHF-CCSD-Ansätze.
- Der SR-MP-Ansatz erreicht eine vergleichbare Qualität wie die ROHF-MP-Theorie. Die Ergebnisse weichen allerdings stark von denen mit dem UHF-MP-Ansatz berechneten ab. Der UHF-MP-Ansatz wird auch in der Literatur aufgrund der bisweilen sehr starken Spinkontamination und auftretenden Instabilitäten sehr kontrovers diskutiert [85].
- Der Spinerwartungswert der SR-CCSD-Wellenfunktion stimmt mit dem exakten Wert überein. Hingegen kann der Spinerwartungswert der PSA-CCSD-Wellenfunktion geringfügig abweichen. Weder ROHF- noch UHF-CCSD-Wellenfunktionen besitzen den korrekten Spinerwartungswert. Anhand der Rechnungen konnte auch gezeigt werden, daß die UHF-CCSD-Wellenfunktion viel weniger spinkontaminiert ist als die UHF-Referenzfunktion, was auch in der Literatur diskutiert wird [86].
- Die SR- und die PSA-CCSD-Theorien sind nicht size-konsistent. Das heißt, die berechnete Energie eines nicht-wechselwirkenden Multimolekülsystems entspricht nicht der Summe der berechneten Energien der einzelnen Moleküle. Zwar zeigen die Rechnungen, daß der dadurch entstehende Fehler klein ist, diese Ansätze erfüllen damit aber ein in der Quantenchemie und vor allem der Coupled-Cluster-Theorie wichtiges Kriterium nicht.

Die Entwicklung des SR-CC- und des SR-MP-Ansatzes ist keineswegs als abgeschlossen zu betrachten.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Implementierung der SR-CCSD-Theorie nutzt die mögliche Reduktion des Rechenaufwandes nicht aus. Eine effiziente Implementierung ist daher nötig, um die Leistungsfähigkeit der Theorie voll ausnutzen zu können.

Hochgenaue Rechnungen erfordern heute meist die Berücksichtigung von Dreifachanregungen zur Beschreibung der Korrelationseffekte. Die Entwicklung einer SR-CCSDT-Theorie würde diesem Anspruch gerecht werden. Für Dublett-Spinsysteme wurden die expliziten SR-CCSDT-Gleichungen von Berente, Szalay und Gauss bereits hergeleitet und umgesetzt [50].

In der Praxis hat sich der CCSD(T)-Ansatz [42, 69] etabliert, bei dem die Dreifachanregungen über eine störungstheoretische Rechnung genähert werden, was zu einer Reduktion des Rechenaufwandes führt. Auf Basis des hier vorgestellten SR-MP-Ansatzes kann ein SR-CCSD(T)-Verfahren entwickelt werden.

Da die SR-CCSD-Wellenfunktion keine Spineigenfunktion ist, die SR-CC-Theorie im exakten Limit aber in eine spinadaptierte (SA)-CC-Theorie übergeht, ist die Entwicklung einer SA-CCSD-Theorie auf Basis der SR-CCSD-Theorie, die dann auch size-konsistent wäre, möglich und derzeit in Arbeit [87]. Ein langfristiges Ziel ist ebenfalls, die Beschreibung von „low-spin“-Systemen, die Multi-Referenz-Ansätze erfordern, auf Basis der SR- bzw. SA-CC-Ansätzen zu ermöglichen.

Bei diesen weiteren Arbeiten wird insbesondere die Verallgemeinerung der SR-CCSD-Gleichungen für beliebige Spinfälle, der SR-MP-Ansatz, die Gradientengleichungen und die Implementierung von Nutzen sein.

Doch auch in der aktuellen Fassung haben die SR-CCSD- und SR-MP-Ansätze ihre Leistungsfähigkeit im Rahmen dieser Arbeit bewiesen. Durch die Verallgemeinerung der Spingleichungen ist nicht nur die Energie jedes beliebigen Spinzustandes berechenbar sondern auch dessen Eigenschaften. Die SR-CC- und SR-MP-Theorien sind daher ein wichtiger Schritt bei der Lösung der Probleme, die die Berechnung von offenschaligen Systemen bisher stellte.

Literatur

- [1] J. Gauss in „Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry“, J.Grotendorst (Herausgeber), NIC Series Vol.3 (2000), Forschungszentrum Jülich, Seite 541 ff
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik **84** (1927) 458
- [3] P. Knowles, M. Schütz, H.-J. Werner in „Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry“, J.Grotendorst (Herausgeber), NIC Series Vol.3 (2000), Forschungszentrum Jülich, Seite 69 ff
- [4] Eine Herleitung des Verfahrens findet sich in A. Szabo, N.S. Ostlund „Modern Quantum Chemistry“ (1989), McGraw Hill, New York
- [5] C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev. **46** (1934) 618
- [6] Siehe z.B.:
R. J. Bartlett, Ann. Rev. Phys. Chem. **32** (1981) 359
- [7] C. D. Sherill, H. F. Schaefer III in „Advances in Quantum Chemistry: The Configuration Interaction Method - Advances in Highly Correlated Approaches“ (1999), Academic Press, New York
- [8] J. Gauss in „Encyclopedia of Computational Chemistry“ (1998), P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner (Herausgeber), Wiley, New York, Seite 615 ff.
- [9] R. G. Parr, W. Yang in „Density-Functional Theory of Atoms and Molecules“ (1994) Oxford Science Publications, New York
- [10] Siehe z.B.:
R. J. Bartlett, J. F. Stanton in „Reviews in Computational Chemistry“ Vol. **5** (1994), K. B. Lipkowitz, D. B. Boys (Herausgeber), VCH Publisher, New York, Seite 65 ff;
T. J. Lee, G. E. Scuseria in „Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy“ (1995), S. R. Langhoff (Herausgeber), Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Seite 47
- [11] Siehe z.B.:
D. P. Curran, Synthesis **1988** (1988) 417, 489;
M. Ramaian, Tetrahedron **43** (1987) 3541;
D. I. Davies, M. J. Parrot in „Free Radicals in Organic Synthesis“ (1978), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- [12] M. Gomberg, Ber. **33** (1900) 3150
- [13] P. J. Crutzen in „Physics and Chemistry of Upper Atmospheres“ (1973) B. M. McCormac (Herausgeber), Reidel, Dordrecht, Seite 110 ff

- [14] Y. Ellinger, F. Pauzat, B. H. Lengsfeld, *J. Mol. Struct.- Teochem.* **458** (1999) 203
- [15] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 571
- [16] G. D. Purvis, H. Sekino, R. J. Bartlett, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **53** (1988) 2203
- [17] H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 3075
- [18] J. F. Stanton, *J. Phys. Chem.* **101** (1994) 371
- [19] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 4334
- [20] M. Rittby, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **92** (1988) 3033
- [21] P. Neogrady, M. Urban, I. Hubac, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 3706
- [22] P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 5219
- [23] X. Li, J. Paldus, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 8812
- [24] D. Jayatilaka, T. J. Lee, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 9734
- [25] C. L. Janssen, H. F. Schaefer, *Theor. Chim. Acta* **79** (1991) 1
- [26] P. G. Szalay, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 9028
- [27] O. Heun, Diplomarbeit, Universitat Mainz (1998)
- [28] L. Adamowicz, W. D. Laidig, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.* **18** (1984) 245
- [29] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **26** (1992) 879
- [30] Siehe z.B. A. Szabo, N. S. Ostlund „Modern Quantum Chemistry“ (1989) McGraw Hill, New York
- [31] T. Koopmans, *Physica* **1** (1934) 104
- [32] B. Roos in „Lecture Notes in Quantum Chemistry I + II“ (1994) Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- [33] W. Klopper, K. L. Bak, P. Jorgensen, J. Olsen, T. Helgaker, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** (1999) R103
- [34] Siehe z.B.:
I. Shavitt in „Modern Theoretical Chemistry,, Vol.3 (1977) H. F. Schaefer III (Herausgeber) Plenum Press, New York, Seite 189

- [35] T. H. Dunning, P. J. Hay in „Modern Theoretical Chemistry“ Vol. **III** (1977) H. F. Schaefer III (Herausgeber) Plenum Press, New York, Seite 23
- [36] J. Čížek, J. Chem. Phys. **45** (1966) 4256;
J. Čížek, Adv. Chem. Chem. **14** (1969) 35
- [37] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Intern. J. Quantum. Chem. **14** (1978) 545
- [38] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, Intern. J. Quantum. Chem. **14** (1978) 561
- [39] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **76** (1982) 1910
- [40] J. Noga, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **86** (1987) 7041; Erratum **89** (1988) 3401
- [41] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. **89** (1988) 382
- [42] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **157** (1989) 479
- [43] P. Pulay, Chem. Phys. Lett. **73**, **2** (1980) 393;
P. Pulay, J. Comp. Chem. **3** (1982) 556
- [44] Siehe z.B.:
D. Cremer in „Encyclopedia of Computational Chemistry“ (1998) P. v. R Schleyer, P. R. Schreiner (Herausgeber), Wiley, New York
- [45] W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **97** (1992) 6606
- [46] P. Jørgensen, J. Simons, „Second-Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry“ (1981) Academic Press, New York
- [47] G. C. Wick, Phys. Rev. **80** (1950) 268
- [48] K. A. Brueckner, A. M. Lockett, B. Rotenberg, Phys. Rev. **74** (1961) 255
- [49] T. D. Crawford, T. J. Lee, N. C. Handy, H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. **107** (1997) 9980
- [50] I. Berente, P. G. Szalay, J. Gauss, J. Chem. Phys. **117** (2002) 7872
- [51] X. Li, J. Paldus, J. Chem. Phys. **103** (1995) 6536
- [52] *Mathematica*, Version 2.2, Wolfram Research (1996)
- [53] T. D. Crawford, unveröffentlicht
- [54] P. G. Szalay, unveröffentlicht

- [55] M. Heckert, Diplomarbeit, Universität Mainz, 2002
- [56] J. Geratt, I. M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1719
- [57] G. Fitzgerald, R. Harrison, W. D. Laidig, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **117** (1985) 433
- [58] E. A. Salter, G. W. Trucks, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1752
- [59] A. C. Scheiner, G. E. Scuseria, J. E. Rice, T. J. Lee, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 5361
- [60] A. P. Rendell, T. J. Lee, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 6219
- [61] J. Gauss, J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 2623
- [62] J. E. Rice, R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **122** (1985) 585
- [63] R. J. Bartlett in „Geometrical derivatives of energy surfaces and molecular properties“ (1986) P. Jørgensen, J. Simons (Herausgeber), Reidel, Dordrecht
- [64] J. Gauss, W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **182** (1991) 207
- [65] W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **187** (1991) 21
- [66] Handbook of Chemistry and Physics, Rev. 54: „Physical Constants of Chemical Compounds“ (1973) D. R. Lide (Herausgeber) CRC Press, Boca Raton
- [67] J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 308
- [68] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 6769
- [69] J. D. Watts, J. Gauss, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 8718
- [70] R. H. Nobes, J. A. Pople, L. Radom, N. C. Handy, P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* **138** (1987) 481
- [71] P. M. W. Gill, J. A. Pople, L. Radom, R. H. Nobes, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 7307
- [72] N. C. Handy, M.-D. Su, J. Coffin, R. D. Amos, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 4123
- [73] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007
- [74] J. Berkowitz, W. A. Chupka, T. A. Walter, *J. Chem. Phys.* **50** (1969)

- [75] H. F. Crawford, H. L. Welsh, J. L. Locke, *Phys. Rev.* **75** (1949) 1607
- [76] G. H. Dieke, D. F. Heath, *Rpt. Johns Hopkins Spectroscopic* **17** (1959) 1
- [77] M. Krauss, D. B. Neumann, *Mol. Phys.* **32** (1976) 101
- [78] K. P. Huber, G. H. Herzberg, „Constants of Diatomic Molecules“ (1979), Van-Nostrand-Reinhold, New York
- [79] R. J. Glinski, *Chem. Phys. Lett.* **129** (1986) 342
- [80] R. J. Glinski, C. D. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **173** (1990) 139
- [81] W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2257;
M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 3654
- [82] Siehe z.B.:
A. Szabo, N. S. Ostlund „Modern Quantum Chemistry“ (1989), McGraw Hill, New York
- [83] Die verwendeten DZP-Basissätze basieren alle auf den DZ-Basissätzen von T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 2823 und wurden erweitert mit je einer
H: P-Funktion mit Exponent 0.700 aus *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2859
Li: D-Funktion mit Exponent 0.700, G. B. Fitzgerald, unveröffentlicht
Na: D-Funktion mit Exponent 0.900, G. B. Fitzgerald, unveröffentlicht
B: D-Funktion mit Exponent 0.386 aus *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2859
C: D-Funktion mit Exponent 0.654 aus *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2859
N: D-Funktion mit Exponent 0.920 aus *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2856
O: D-Funktion mit Exponent 1.211 aus *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2856
- [84] M. E. Rose, „Elementary Theory of Angular Momentum“ (1957) Dover, New York
- [85] Siehe z.B.:
H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 4530;
H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 3075
- [86] J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 371
- [87] M. Heckert, O. Heun, J. Gauss, P. G. Szalay, in Vorbereitung

