
**Effiziente quantenchemische Berechnungen von
Atomen und Molekülen in starken Magnetfeldern**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

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

Simon Blaschke
geboren in Mainz

Mainz, 2024

- 1. Gutachter: [REDACTED]
- 2. Gutachter: [REDACTED]
- 3. Gutachter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 24. März 2025

„Observation and theory advancing together toward the common goal of science, the structure and behavior of the physical universe in which we live.“

- Dr. Edwin Hubble

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt [REDACTED] und [REDACTED] für die Möglichkeit, meine Dissertation anfertigen zu können. Ich bedanke mich auch vielmals für die herausragende fachliche Betreuung und die sehr bereichernden, persönlichen Gespräche.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei der gesamten Arbeitsgruppe in Mainz und Saarbrücken, einschließlich der ehemaligen Mitglieder, welche mich auf meinem Weg begleitet haben. Besonders gilt mein Dank hierbei meinen Bürokollegen [REDACTED].

Schließlich möchte ich meiner langjährigen Partnerin [REDACTED] und meinen Eltern [REDACTED] für ihre unermüdliche Unterstützung danken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Schrödingergleichung für Moleküle in externen Magnetfeldern	5
2.1.1. Approximative Darstellung der Wellenfunktion in der Basissatznäherung	9
2.2. Integralberechnung	11
2.2.1. Berechnung der Zweielektronenintegrale über London-Orbitale mittels des McMurchie-Davidson-Schemas	12
2.2.2. Vorfaktor-Screening	18
2.3. Cholesky-Zerlegung	23
2.3.1. Kompression des Raums der Produktdichten	27
2.3.2. Verwandte Näherungsverfahren für Zweielektronenintegrale	29
2.3.3. Zwei-Schritt-Verfahren der Cholesky-Zerlegung	32
2.4. Hartree-Fock-Theorie	33
2.4.1. Spinintegration der Hartree-Fock-Gleichungen	34
2.4.2. Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen innerhalb der Atomorbitalbasis	35
2.5. Geometrieoptimierung	36
2.5.1. Cholesky-Zerlegung der geometrischen Ableitungsintegrale	37
2.5.2. Aufbau des geometrischen Hartree-Fock-Gradienten	38
2.6. Zweite Quantisierung	41
2.7. Coupled-Cluster-Theorie	43
2.7.1. Abgebrochene und approximative Coupled-Cluster-Entwicklungen	46
2.8. Beschreibung spektroskopischer Methoden mit der Coupled-Cluster-Theorie	48
2.8.1. UV/VIS-Spektroskopie	48
2.8.2. Magnetischer Zirkularer Dichroismus	52
3. Technische Implementierung und Validierung	61
3.1. Cholesky-Zerlegung	63
3.1.1. Ein-Schritt-Algorithmus	65
3.1.2. Zwei-Schritt-Verfahren der Cholesky-Zerlegung	65
3.1.3. Symmetrisierte Cholesky-Vektoren	69
3.2. Integralberechnung	75
3.2.1. Auswertung der komplexen Boys-Funktion	75
3.2.2. Integralscreening	76
3.3. ff-CD-CC-Methoden	84
3.3.1. Coupled-Cluster-Grundzustandsenergie	86
3.3.2. Equation-of-Motion Coupled-Cluster-Methoden für angeregte Zustände	88

3.3.3. Validierung und Einordnung	94
3.3.4. Konvergenzbeschleunigung der Coupled-Cluster-Gleichungen	98
3.3.5. MPI-Parallelisierung der EOM-CC-Gleichungen	100
3.4. Ausnutzung der antisymmetrischen Tensorsymmetrie in QCUMBRE	103
3.4.1. Erweiterung der Kontraktionsroutine auf gepackte Tensoren	105
3.4.2. Parallelisierung der Kontraktionsroutine	109
4. Anwendung spektroskopischer Methoden unter Anwesenheit externer Magnetfelder	111
4.1. Druckverbreiterung der Spektrallinien des Magnesiums	111
4.1.1. Struktur von Heliumatmosphären in starken Magnetfeldern	115
4.1.2. Magnesium in einer Heliumatmosphäre	124
4.2. MCD-Spektroskopie	134
4.2.1. MCD-Spektroskopie in schwachen magnetischen Feldern	135
4.2.2. MCD-Spektroskopie in starken Magnetfeldern	139
4.3. Exkurs: Untersuchung ungewöhnlicher Molekularstrukturen in Magnetfeldern	142
5. Zusammenfassung und Ausblick	145
Literaturverzeichnis	151
Publikationsliste	174
Liste der Akronyme	175
A. Anhang	177
A.1. Hamiltonoperator im Magnetfeld	177
A.2. Numerische Algorithmen zur Berechnung der Boys-Funktion	178

1. Einleitung

Das Universum fasziniert seit jeher die Menschheit. Beobachtungen des Kosmos machen ihn greifbar und erweitern das Verständnis seiner Entstehung, Struktur und Evolution. Schon die frühen Astronomen versuchten durch sorgfältige Himmelsbeobachtungen, das Universum mit bloßem Auge und einfachen Messinstrumenten zu verstehen. Diese Faszination setzt sich auch in der modernen Wissenschaft fort, welche durch die enge Zusammenarbeit aus Experimentatoren und Theoretikern geprägt ist. So beschrieb Hubble: „observation and theory advancing together toward the common goal of science, the structure and behavior of the physical universe in which we live“.¹

Zu den häufig untersuchten Himmelskörpern gehören die weißen Zwerge. Diese stellen neben schwarzen Löchern und Neutronensternen die Endpunkte der Sternentwicklung dar.² Je nach Masse des Sterns folgt dieser einem unterschiedlichen Pfad in dieser Entwicklung. Bei sehr massereichen Sternen kann aufgrund des Ausbrennens des Sterns eine Supernova erfolgen, woraus die Entstehung von schwarzen Löchern oder auch Neutronensternen resultiert.³ Für weniger massereiche Sterne und somit etwa 95 % der Sterne liegt der Endpunkt der Entwicklung jedoch in der Gruppe der weißen Zwerge.⁴ Der prominenteste Stern dieser Klasse ist Sirius B, der erdnächste weiße Zwerg, der ein binäres System mit dem hellsten Stern des Nachthimmels Sirius A bildet. Dieser ist, wie für weiße Zwerge üblich, ein sehr dichtes Objekt, das etwa die Größe der Erde aufweist und eine Masse besitzt, die vergleichbar mit unserer Sonne ist. Die somit fast dreihundertfach größere Masse im Vergleich zur Erde sorgt für extreme Drücke in der Atmosphäre. Bei weißen Zwergen findet keine Kernfusion mehr statt, sie sind ausgebrannt und kühlen langsam ab, während sie ihre restliche Wärmeenergie abstrahlen. Über die Temperatur beziehungsweise die damit einhergehende Lumineszenz spiegelt die Abkühlungssequenz die Evolution der Sterne wider. Beispielsweise sind die am schwächsten leuchtenden weißen Zwerge sehr alt und enthalten Informationen über frühe Phasen unserer Galaxie, was sie zu sehr interessanten Objekten macht. Temperaturen von bis zu 150 000 K treten auf, wobei die kältesten weißen Zwerge Temperaturen zwischen 4000 K und 10 000 K aufweisen.^{5–9} Zusätzlich besitzen ungefähr 25 % der weißen Zwerge ein Magnetfeld, das eine Stärke von bis zu $\sim 94\,000$ T aufweist.^{5,10–12} Zum Vergleich beträgt das Magnetfeld der Erde $1 \cdot 10^{-5}$ T und das größte bisher erzeugte Magnetfeld, welches durch einen nicht-destruktiven, gepulsten Magneten des Los Alamos National Laboratory generiert wurde, erreicht eine maximale Feldstärke von 150 T.^{13,14} Somit sind die auf der Erde realisierbaren Feldstärken um Größenordnungen kleiner als die der magnetischen weißen Zwerge. Die Feldstärken, die auf der Erde auftreten, sind dem Coulomb-Regime zuzuordnen.¹⁵ In diesem Regime dominieren die Coulomb-Kräfte und die Magnetfeldeffekte, die nicht über die linearen Zeeman-Effekte hinausgehen, können störungstheoretisch behandelt werden, wie es üblicherweise bei der theoretischen Beschreibung der Kernspinresonanz- (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR), der Elektronenspinresonanz- (*Electron Spin Resonance*, ESR) oder der magnetische Zirkulardichroismus-Spektroskopie (*Magnetic Circular Dichroism*, MCD) geschieht.¹⁶ Im Gegensatz zu dem Coulomb-Regime gewinnen für Magnetfeldstärken, wie sie auf stark magnetischen weißen Zwergen zu finden sind, die Magnetfeldeffekte zunehmend an Bedeutung. Diese Feldstärken sind dem intermediären Regime zuzuordnen.¹⁵ Dort konkurrieren Coulomb- und Lorentz-Kräfte, was zu einer neuen Chemie, verbunden mit einer Vielzahl an interessanten Effekten,^{17–22}

führt. Dazu gehört die Veränderung der elektronischen Struktur, die Stabilisierung exotischer Atome und Moleküle unter Ausbildung von Zuständen hoher Multiplizität oder auch das Auftreten der senkrechten paramagnetischen Bindung²² als neuen Bindungsmechanismus. Durch diese Effekte resultiert insgesamt eine Aufspaltung und eine starke nicht-lineare Verschiebung von Absorptionsbanden in aufgenommenen Spektren magnetischer weißer Zwerge. Die Interpretation der Spektren magnetischer weißer Zwerge kann aufgrund der hohen Feldstärken jedoch nicht durch Experimente im Labor gestützt werden. Die computer-gestützte Simulation entsprechender Spektren ist folglich essentiell.

Der erste Nachweis eines magnetischen weißen Zwergs erfolgte durch Kemp et al.²³ mittels Auswertung der zirkularen Polarisierung des von diesem Stern ausgehenden Lichts unter Zuhilfenahme theoretischer Vorhersagen.²⁴ In den darauf folgenden Jahren folgte die Entdeckung einer Vielzahl weiterer magnetischer weißer Zwerge. Für einige dieser weißen Zwerge konnte die zunächst unbekannte Feldstärke auf ein Magnetfeld mit über 1000 T bestimmt werden. Anhand der Spektren dieser stark magnetischen weißen Zwerge muss die Zuordnung der Absorptionsbanden gemeinsam mit der Bestimmung der Feldstärke erfolgen. Bislang wurden sowohl Wasserstoff-^{25–30} als auch Heliumatmosphären^{31–36} mithilfe der ersten Entwicklungen quantenchemischer Methoden zur Berechnung von Atomen und Molekülen unter der Anwesenheit eines endlichen Magnetfeldes (*finite field*-Methoden (ff))^I nachgewiesen.^{17–20,29,33,37–39} Entgegen der Erwartung, dass aufgrund der hohen Gravitationskräfte auf weißen Zwergen schwere Elemente schnell absinken und nur reine Wasserstoff- oder Heliumatmosphären zurückbleiben, ist bekannt, dass diese Elemente aufgrund der Akkretion aus planetaren Ringen in der Atmosphäre vorkommen können.^{40,41} Sofern die Atmosphäre des Sterns Spuren an Metallen enthält, treten ausgeprägte, charakteristische Absorptionsbanden in den beobachteten Spektren auf. Diese Absorptionsbanden sind bereits von nicht-magnetischen aber auch schwach magnetischen weißen Zwergen bekannt, in denen atomare Spezies (halb)metallischer Elemente sowie kleine diatomare Verbindungen (H₂, C₂, CH) nachgewiesen werden konnten.^{11,40,42–54} Deshalb wird das Auftreten entsprechender Spezies ebenfalls auf stark magnetischen weißen Zwergen erwartet.^{5–8,10,55,56} Bis vor kurzem blieb jedoch eine Bestätigung weiterer Elemente neben den H- und He-Atmosphären auf stark magnetischen weißen Zwergen mit Magnetfeldstärken, welche größer als 1000 T sind, aus. Der Nachweis war zunächst durch die Limitationen der anfänglichen Entwicklungen der ff-Theorien begrenzt. In den ersten Jahren waren ausschließlich Hartree-Fock- (HF) und Full-Configuration-Interaction-Implementierungen (FCI) zugänglich. HF weist nicht die erforderliche Genauigkeit auf und FCI ist von extremen Rechenanforderungen begleitet, sodass die Studien lediglich auf leichte Atome mit wenigen Elektronen begrenzt waren. Des Weiteren waren, um die Eichsprungsabhängigkeit^{II} der Ergebnisse zu umgehen, in den ersten Jahren nur Berechnungen an Atomen und linearen Molekülen in parallelen Magnetfeldern zugänglich, da diese Berechnungen aus Symmetriegründen eine Eichsprungsinvarianz aufweisen. Der Durchbruch gelang Tellgren et al.,⁵⁷ welche die Eichsprungsinvarianz durch die Verwendung von London-Orbitalen⁵⁸ auch für Moleküle bei beliebiger Orientierung des Magnetfeldes sicherstellten. Dies ermöglichte zuletzt in Verbindung mit darauf folgenden Entwicklungen,^{22,59–75} insbesondere im Rahmen hochgenauer korrelierter Coupled-Cluster-Methoden,^{76–85} die erstmalige Zuordnung der Alkali- und Erdalkalimetalle Mg, Na und Ca zu den Absorptionsbanden eines stark magnetischen weißen Zwergs durch Hollands et al.⁹ Der Nachweis weiterer unbekannter Spezies, insbesondere molekularer Verbindungen, ist Gegenstand aktueller Forschung.

Die Beschreibung von Atomen und Molekülen unter den extremen Bedingungen innerhalb der Atmosphären

^IDas Akronym „ff“ wird in der Literatur verwendet, um die Anwesenheit eines endlichen Magnetfeldes anzuzeigen und dies explizit von der Beschreibung durch infinitesimale Magnetfelder im Rahmen der Störungstheorie abzugrenzen.

^{II}Der Eichsprung des Vektorpotentials, welches das Magnetfeld parametrisiert, ist frei wählbar. Ohne weitere Modifikationen tritt aufgrund eines falschen Transformationsverhaltens genäherter Wellenfunktionen bezüglich einer Eichsprungstransformation eine Abhängigkeit der Observablen von der Wahl des Eichsprungs auf.

magnetischer weißer Zwerge ist jedoch besonders herausfordernd. Neben den starken Magnetfeldern weisen weiße Zwerge eine sehr dichte Atmosphäre und hohe Temperatur auf, welche einen direkten Einfluss auf die jeweiligen Absorptionsbanden haben. Kollisionen zwischen Metallatomen und Atomen der umgebenden Atmosphäre verändern die Energieniveaus der strahlenden Atome und führen zu Druckeffekten, also einer Verschiebung sowie einer Verbreiterung der Absorptionsbanden im Spektrum. Die Absorptionsbanden der strahlenden Atome in der Atmosphäre können sich deutlich von den Absorptionsbanden der strahlenden Atome im Vakuum bzw. in der Gasphase unterscheiden, wodurch es von entscheidender Bedeutung ist, das umgebende Medium miteinzubeziehen.

Um solche Spektren zu simulieren, ist die benötigte Genauigkeit der quantenchemischen Rechnungen durch den tolerierbaren Fehler in der Wellenlänge einer Anregung definiert, der es noch erlaubt spektrale Linien eindeutig zuordnen zu können. Somit ist eine Genauigkeit der Vorhersage von wenigen Ångström erforderlich. FCI genügt diesen hohen Genauigkeitsanforderungen, erweist sich jedoch aufgrund des faktoriellen Rechenaufwands nicht als praktikabel. Coupled-Cluster-Methoden (CC)^{86,87} ermöglichen als kostengünstigere Alternative eine vergleichbare Beschreibung. Allerdings sind auch solche CC-Berechnungen aufgrund des steilen polynomialen Skalenverhaltens und der hohen Speicheranforderungen noch immer rechentechnisch anspruchsvoll. Insbesondere gilt dies aus mehreren Gründen für Rechnungen unter Anwesenheit eines externen Magnetfeldes. Der Übergang von der feldfreien Beschreibung zu einer Beschreibung unter Anwesenheit eines Magnetfeldes erfordert im Allgemeinen die Verwendung komplexwertiger Größen. Infolgedessen wird der erforderliche Speicherbedarf verdoppelt und die benötigten Rechenoperationen der Multiplikation formal vervierfacht, da zusätzlich zum Realteil einer Zahl der Imaginärteil gespeichert und verrechnet werden muss. Des Weiteren weisen die Zweielektronenintegrale nun nicht mehr eine achtfache, sondern nur noch eine vierfache Permutationssymmetrie auf. Zusätzlich wird die Punktgruppensymmetrie eines Moleküls durch die Anwesenheit des axialen Magnetfeldvektors im Vergleich zum feldfreien Fall für gewöhnlich verringert, wodurch die Zahl der aus Symmetriegründen verschwindenden Integrale sinkt.³⁹ Schließlich wird durch druckartige Effekte senkrecht zur Magnetfeldachse eine Anisotropie in dem System induziert.^{76,88} Da standardmäßig verwendete isotrope Gauß-Funktionen diese Anisotropie nicht adäquat beschreiben, werden in der Praxis oft große, unkontrahierte Basissätze verwendet.^{17,89,90} Folglich weisen ff-Rechnungen einen erheblichen Anstieg der Rechenkosten auf. Dies zeigt sich beispielsweise anhand der Größe der Matrix der Zweielektronenintegrale, welche häufig die Speicheranforderungen dominieren. Die Zahl der Integrale skaliert mit der vierten Potenz (N^4) mit der Anzahl an Basisfunktionen N .⁹¹ Ohne ein externes Magnetfeld benötigen die Integrale, welche zur Berechnung des Ethen-Moleküls in einer (unkontrahierten) aug-cc-pVTZ Dunning-Basis^{92,93} bestimmt werden, 1,1 GB Speicher ($N = 184$), welche problemlos auf einem Mittelklasse-Laptop im Arbeitsspeicher gehalten werden können. Im Vergleich wird zur Berechnung des Ethen-Moleküls innerhalb eines Magnetfeldes ein Speicher von 8,1 GB ($N = 216$) benötigt, wodurch die Integrale auf einem solchen Laptop bereits nicht mehr im Arbeitsspeicher gehalten werden können.^{III} Das Beispiel zeigt, dass Rechnungen, die im feldfreien Fall routinemäßig durchgeführt werden können, unter Umständen im Magnetfeld nicht mehr umsetzbar sind. Die Umsetzbarkeit ist insbesondere auch für die Simulation von Spektren magnetischer weißer Zwerge erschwert. Hierzu sind aufgrund der Genauigkeitsanforderungen Coupled-Cluster-Rechnungen in starken Magnetfeldern notwendig, die zusätzlich zu den genannten Limitationen aufgrund ihres steilen Skalenverhaltens sehr anspruchsvoll sind. Um diese Anwendungen zu ermöglichen, besteht ein Bedarf an neuen Werkzeugen zur Aufhebung der rechentechnischen Anforderungen. Dies ist das Ziel dieser Dissertation. Diese soll durch die Implementie-

^{III}Während die Abspeicherung der Integrale auf der Festplatte den Engpass im Arbeitsspeicher lösen kann, wird dies in der Praxis vermieden, da das Lesen und Schreiben von Daten auf der Festplatte einen Overhead erzeugt, welcher die Rechenzeit stark beeinträchtigen kann.

rung von algorithmischen und technischen Entwicklungen sowie die Einführung von rigorosen Näherungen, die momentan vorhandenen Limitationen, ohne einen signifikanten Genauigkeitsverlust, aufheben und dadurch die Simulation von Spektren auf stark magnetischen weißen Zwergen ermöglichen. Hierzu wird in dieser Arbeit die Cholesky-Zerlegung (*Cholesky Decomposition*, CD)^{94–118} gewählt. Die Auswahl der Cholesky-Zerlegung basiert auf den folgenden Eigenschaften: Erstens eine rigoros kontrollierbare Genauigkeit über einen einzigen Parameter, zweitens ein reduzierter Speicherbedarf für die Handhabung der Cholesky-Vektoren im Vergleich zur vollen Integralmatrix sowie drittens die Flexibilität der Cholesky-Basis zur Anpassung an Änderungen des Integraltensors aufgrund des Magnetfeldes.¹⁰⁶ Besonders der dritte Punkt stellt einen klaren Vorteil gegenüber den verwandten^{IV} *Density-Fitting*- (DF-) beziehungsweise *Resolution-of-Identity*-Ansätze (RI)^{120–122} dar. Denn die dort verwendeten Hilfsbasissätze wurden bisher nur für den feldfreien Fall optimiert und eine automatische Generierung^{123–127} für den Einsatz in einem Magnetfeld ist derzeit nicht verfügbar. Deshalb weisen RI/DF-Hilfsbasissätze nicht die nötige Flexibilität auf, welche die Anisotropie des Magnetfeldes erfordert. Die Hilfsbasissätze werden folglich mit steigender Magnetfeldstärke zunehmend ungeeigneter, um das System zu beschreiben.⁷² Aufgrund dessen ist die Cholesky-Zerlegung für die Anwendungen dieser Dissertation die bevorzugte Wahl. Durch die Verwendung der Cholesky-Zerlegung kann folglich trotz der steilen Skalierung der CC-Methoden und der Hürden, welche Berechnungen von Molekülen in Magnetfeldern begleiten, die Beschreibung mittlerer bis großer Systeme und somit die Simulation der Absorptionsbanden auf magnetischen weißen Zwergen ermöglicht werden. Es handelt sich somit auch in dieser Arbeit, um ein Forschungsgebiet in dem, wie nach Hubble, die Kombination von Theorie und Beobachtung gemeinsam zum Verständnis der komplexen Phänomene des Universums beiträgt.

In Kapitel 2 werden zunächst die benötigten theoretischen Grundlagen diskutiert. Hierzu wird eingangs die effiziente Integralberechnung (Abs. 2.2) vorgestellt und die Cholesky-Zerlegung (Abs. 2.3) dieser Integralmatrix eingeführt. Mithilfe der Cholesky-Vektoren ist eine effiziente, approximative Lösung der Schrödingergleichung¹²⁸ möglich, welche über die Hartree-Fock- (Abs. 2.4) und Coupled-Cluster-Theorie (Abs. 2.7) erfolgt und die Simulation spektroskopischer Größen (Abs. 2.8) zugänglich macht. Anschließend folgt die Diskussion der Implementierung in Kapitel 3. Zum Schluss wird die Anwendung der vorgestellten ff-CD-CC-Methoden auf spektroskopische Fragestellungen vorgestellt. Im astrophysikalischen Kontext wird zunächst die Struktur der Heliumatmosphäre, wie sie auf magnetischen weißen Zwergen (Abs. 4.1.1) vorliegt, und im Anschluss die UV/VIS-Spektroskopie unter solchen Bedingungen anhand der Absorptionsbanden des Magnesiumatoms diskutiert. Insbesondere wird durch die statische Einbettung eines Magnesiumatoms in die Heliumatmosphäre der Einfluss dieser auf die Absorptionsbanden betrachtet (Abs. 4.1). Des Weiteren wird mit der MCD-Spektroskopie eine weitere spektroskopische Methode diskutiert, welche sowohl in der Astrophysik als Spektropolarimetrie^{2,5,23,55,129–140} innerhalb starker Felder aber auch innerhalb schwacher Magnetfelder für spektroskopische Anwendungen auf der Erde^{141–152} verwendet werden kann (Abs. 4.2). Darauf folgend wird in Abschnitt 4.3 das Auftreten ungewöhnlicher molekularer Strukturen im Magnetfeld diskutiert. Abschließend werden in Kapitel 5 die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick zukünftiger Entwicklungen gegeben.

^{IV}Unter der Bedingung, dass die Cholesky-Basis als Hilfsbasis verwendet wird, ist der RI/DF-Ansatz und die Cholesky-Zerlegung äquivalent.^{100,119}

2. Theoretische Grundlagen

Die zentrale Entwicklung dieser Arbeit ist die Verwendung der Cholesky-Zerlegung der Zweielektronenintegrale in Coupled-Cluster-Ansätzen zur Beschreibung von Atomen und Molekülen in starken Magnetfeldern und ihre Anwendung auf spektroskopische Fragestellungen. Die hierzu benötigten theoretischen Grundlagen werden in diesem Kapitel eingeführt.

Zunächst wird der Hamiltonoperator für externe Magnetfelder in Abschnitt. 2.1 eingeführt und die benötigten Integrale (Abs. 2.2) und deren anschließende Cholesky-Zerlegung (Abs. 2.3) vorgestellt. Die approximative Lösung der Schrödingergleichung wird daraufhin in Abschnitt 2.4 bis 2.7 diskutiert, welche die Hartree-Fock- und Coupled-Cluster-Theorie einführen. Schließlich wird die Beschreibung spektroskopischer Größen anhand der Simulation von Absorptionsspektren (Abs. 2.8.1) und Spektren des magnetischen zirkularen Dichroismus (Abs. 2.8.2) behandelt.

2.1. Schrödingergleichung für Moleküle in externen Magnetfeldern

Die quantenchemische Beschreibung von Atomen und Molekülen erfolgt über die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung¹²⁸

$$\hat{H}\Psi = E\Psi . \quad (2.1)$$

Diese stellt eine Eigenwertgleichung dar und liefert die Energie E eines Systems als Eigenwert des Hamiltonoperators $\hat{H}$, welcher auf die Wellenfunktion Ψ wirkt. Der Hamiltonoperator ist hierbei durch die Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen- und Kerne $\hat{T}$ sowie durch die Wechselwirkungspotentiale $\hat{V}$ definiert

$$\hat{H} = \hat{T}_k + \hat{V}_{kk} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{ee} . \quad (2.2)$$

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung¹⁵³ wird die Bewegung der Elektronen und die Kernbewegung separiert. Aufgrund der Differenz in der Masse weisen Elektronen deutlich höhere Geschwindigkeiten auf. Es wird in dieser Näherung davon ausgegangen, dass die Elektronen instantan auf die Kernbewegung reagieren. Die Kerne spüren folglich lediglich ein effektives Feld der Elektronen. Die Wellenfunktionen der Elektronen und Kerne können somit getrennt voneinander behandelt werden ($\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_{\text{k}}(\mathbf{R})$), sodass die elektronische Schrödingergleichung, welche explizit von den Elektronenkoordinaten $\mathbf{r}$ und nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten $\mathbf{R}$ abhängt, sowie die Schrödingergleichung der Kerne erhalten wird.

$$\hat{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}\Psi_{\text{el}} \quad \text{mit} \quad \hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{ee} ; \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_{\text{k}}\Psi_{\text{k}} = E\Psi_{\text{k}} \quad \text{mit} \quad \hat{H}_{\text{k}} = \hat{T}_k + \hat{V}_{kk} + E_{\text{el}} . \quad (2.4)$$

Die elektronische Schrödingergleichung beschreibt folglich die Bewegung der Elektronen für feste Kernkoordinaten, während die Kernschrödingergleichung die Bewegung der Kerne beschreibt, welche sich in einem Potential, bestehend aus der Kern-Kern-Abstoßung $\hat{V}_{\text{kk}}$ und der elektronischen Energie E_{el} , befinden. Im Folgenden wird ausschließlich die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung diskutiert. Aus diesem Grund wird der Index „el“ fallen gelassen. Des Weiteren werden atomare Einheiten verwendet. In diesem Einheitensystem wird die Ladung e und Masse m_e des Elektrons, der Bohrsche Radius a_0 , das Plancksche Wirkungsquantum $\hbar$ und das Produkt $4\pi\epsilon_0$ mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 eins gesetzt:

$$e = m_e = a_0 = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1 . \quad (2.5)$$

Für die magnetische Feldstärke innerhalb des atomaren Einheitensystems gilt $1 \text{ B}_0 = 235052 \text{ T}$. Im nicht-relativistischen Fall ergibt sich der elektronische Hamiltonoperator

$$\hat{H}_0 = \underbrace{-\sum_i^{N_e} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_k} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}}_{\sum_i^{N_e} \hat{h}_i} + \sum_{i>j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \quad (2.6)$$

Der Einelektronenhamiltonoperator $\hat{h}$ beschreibt die kinetische Energie der N_e Elektronen durch den Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$ und deren Coulombwechselwirkung mit den N_k Atomkernen der Kernladungszahl Z . Der Zweielektronenbeitrag beschreibt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Liegt ein externes elektromagnetisches Feld an, dann müssen weitere Wechselwirkungen mit dem elektrischen und magnetischen Feld $\mathbf{E}$ beziehungsweise $\mathbf{B}$ berücksichtigt werden. Die Lorentz-Kraft

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.7)$$

beschreibt die Kraft, welche auf die Elektronen als bewegte Ladungen q mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ durch das elektromagnetische Feld ausgeübt wird. In der Lagrangeschen Mechanik wird die Physik anstelle über Kräfte, wie es in der Newtonschen Mechanik üblich ist, über die Verwendung der Energie beschrieben. Die Lagrange-Funktion $\mathcal{L}$ setzt sich aus der Differenz zwischen der kinetischen Energie T und der potentiellen Energie V zusammen

$$\mathcal{L} = T - V . \quad (2.8)$$

Für ein geladenes Teilchen in einem elektromagnetischen Feld ergibt sich diese zu

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 - q\phi + q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A} , \quad (2.9)$$

wobei das elektrische Feld $\mathbf{E}$ und das Magnetfeld $\mathbf{B}$ über das skalare Potential $\phi := \phi(\mathbf{r}, t)$ und das Vektorpotential $\mathbf{A} := \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ nach

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} , \quad (2.10)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (2.11)$$

ausgedrückt wurden. Die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{v}} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}} \right) = 0 \quad (2.12)$$

verknüpft den Lagrangeschen Formalismus mit den Bewegungsgleichungen und liefert die Lorentz-Kraft zurück. Über die Lagrange-Gleichungen kann der generalisierte Impuls

$$\boldsymbol{\pi} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{v}} = \mathbf{p} - q\mathbf{A} \quad (2.13)$$

definiert werden, welcher zusätzlich zum klassischen Impuls einen Beitrag des Vektorpotentials enthält. Des Weiteren resultiert aus dem Elektronenspin ein magnetisches Moment, welches ebenfalls mit dem Magnetfeld wechselwirkt und sich entlang der Magnetfeldachse ausrichtet. Aufgrund des Vorzeichens der Magnetquantenzahl m_S sind α -Elektronen parallel und β -Elektronen antiparallel zur Magnetfeldachse ausgerichtet. Die Verwendung des generalisierten Impulses $\hat{\boldsymbol{\pi}}$ anstelle des Impulsoperators $\hat{\mathbf{p}}$ in Gleichung 2.6 und die *ad hoc* Einführung des Elektronenspins im Hamiltonoperator liefert für statische, homogene, elektromagnetische Felder innerhalb der symmetrischen Eichung (Gl. 2.25) den Ausdruck (vgl. Anhang A.1)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{1}{8} \sum_i^{N_e} \left(\mathbf{B}^2 \mathbf{r}_i^{O2} - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_i^O)^2 \right) + \phi. \quad (2.14)$$

Die Operatoren des Gesamtdrehimpulses $\hat{\mathbf{L}}$ und -spins $\hat{\mathbf{S}}$ sind definiert als

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_i^{N_e} \hat{\mathbf{l}}_i = \sum_i^{N_e} \mathbf{r}_i^O \times \hat{\mathbf{p}} \quad \text{und} \quad \hat{\mathbf{S}} = \sum_i^{N_e} \hat{\mathbf{s}}_i. \quad (2.15)$$

Es können lineare und quadratische Beiträge im Magnetfeld unterschieden werden. Erstere stellen die paramagnetischen Beiträge dar, welche die Wechselwirkungen der aus dem Drehimpuls und Spin resultierenden magnetischen Momente mit dem Magnetfeld beschreiben. Diese sind jeweils der Orbital- und der Spin-Zeeman-Term. Der Orbital-Zeeman-Term stabilisiert Zustände mit negativen Erwartungswerten des Drehimpulsoperators, während der Spin-Zeeman-Term Zustände mit negativen Werten der magnetischen Spinquantenzahl m_s stabilisiert. Aufgrund dessen sind entsprechende offenschalige Zustände im Magnetfeld energetisch herabgesetzt. Im Falle eines extrem starken Feldes führt diese Stabilisierung zu einer vollständigen Spinpolarisation. Für geschlossenschalige Singulett-Zustände verschwinden die paramagnetischen Beiträge und ausschließlich der quadratische Beitrag, der diamagnetische Term, verbleibt. Dieser stellt für ein gegebenes Magnetfeld ein harmonisches Potential dar, welches die Energie in den Richtungen senkrecht zur Magnetfeldachse erhöht und somit destabilisierend wirkt.

In den Gleichungen 2.10 bis 2.11 wurde das elektrische Feld und das Magnetfeld mit dem Potentialen ϕ und $\mathbf{A}$ verknüpft. Diese Darstellungen der Felder sind im Allgemeinen gültig, da sie aufgrund der Identitäten $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$ und $\nabla \times \nabla \phi = 0$ die Maxwell-Gleichungen¹⁵⁴

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (2.16)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.17)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.18)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \quad (2.19)$$

erfüllen, wobei ε_0 und μ_0 die elektrische Permittivität beziehungsweise die magnetische Permeabilität des Vakuums sowie ρ die Ladungsdichte und $\mathbf{j}$ die Stromdichte definieren.

Generell gilt aber auch, dass die Potentiale

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f, \quad (2.20)$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial f}{\partial t} \quad (2.21)$$

mit dem Gradient beziehungsweise der zeitlichen Ableitung einer beliebigen skalaren Funktion f , ebenfalls eine Darstellung derselben Felder $\mathbf{E}$ und $\mathbf{B}$ sind. Diese Äquivalenz gilt aufgrund der Relationen

$$\mathbf{B}' = \nabla \times \mathbf{A}' = \nabla \times \mathbf{A} + \underbrace{\nabla \times \nabla f}_{=0} = \mathbf{B}, \quad (2.22)$$

$$\mathbf{E}' = -\nabla \phi' - \frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} = -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \underbrace{\nabla \frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial \nabla f}{\partial t}}_{=0} = \mathbf{E}. \quad (2.23)$$

Die Überführung von $\mathbf{A}$ nach $\mathbf{A}'$ entspricht einer Eichursprungstransformation. Für ein gegebenes Feld existiert somit eine Freiheit in der Wahl des Vektorpotentials $\mathbf{A}$ und seines zugehörigen Eichursprungs. Wird die Coulomb-Eichung

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.24)$$

gewählt, welche fordert, dass auch das Vektorpotential divergenzfrei ist, dann kann für statische homogene Magnetfelder die symmetrische Eichung

$$\mathbf{A}_O(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{O}) \quad (2.25)$$

verwendet werden. Die Wahl des Eichursprungs $\mathbf{O}$ ist, wie beschrieben, nicht eindeutig, da eine Eichursprungstransformation von $\mathbf{O}$ nach $\mathbf{G}$ durch

$$\mathbf{A}_G(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_O(\mathbf{r}) + \nabla f, \quad (2.26)$$

$$f = -\mathbf{A}_O(\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r} = -\frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{G} - \mathbf{O}) \cdot \mathbf{r}. \quad (2.27)$$

nicht die Divergenz des Vektorpotentials ändert und somit die Bedingung der Coulomb-Eichung sowie die Maxwell-Gleichungen, weiterhin erfüllt sind. Da der Hamiltonoperator über das Magnetfeld direkt von dem Vektorpotential abhängig ist, bewirkt eine Eichursprungstransformation nach Gleichung 2.26 eine unitäre Transformation des Hamiltonoperators

$$\hat{H}_G = e^{-if} \hat{H}_O e^{if}. \quad (2.28)$$

In gleicher Weise erfolgt eine Transformation der Wellenfunktion über den Phasenfaktor

$$\Psi_G = e^{-if} \Psi_O, \quad (2.29)$$

sodass die Observablen unabhängig von der Wahl des Eichursprungs bleiben. Dies gilt aber ohne weitere Modifikationen ausschließlich für die exakte Wellenfunktion.

2.1.1. Approximative Darstellung der Wellenfunktion in der Basissatznäherung

In der Praxis werden in quantenchemischen Rechnungen jedoch genäherte Wellenfunktionen verwendet. Die Wellenfunktion kann über eine oder mehrere Slaterdeterminanten

$$\Psi(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2, \dots, \boldsymbol{\tau}_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\boldsymbol{\tau}_1) & \varphi_2(\boldsymbol{\tau}_1) & \cdots & \varphi_{N_e}(\boldsymbol{\tau}_1) \\ \varphi_1(\boldsymbol{\tau}_2) & \varphi_2(\boldsymbol{\tau}_2) & \cdots & \varphi_{N_e}(\boldsymbol{\tau}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\boldsymbol{\tau}_{N_e}) & \varphi_2(\boldsymbol{\tau}_{N_e}) & \cdots & \varphi_{N_e}(\boldsymbol{\tau}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.30)$$

als N_e -Elektronenwellenfunktion dargestellt werden, welche aus einem Normierungsfaktor sowie den Spin-orbitalen $\varphi(\boldsymbol{\tau})$ zusammengesetzt ist. Die Koordinate $\boldsymbol{\tau}$ fasst sowohl die Ortskoordinaten $\mathbf{r}$ und die formale Spinkoordinate σ zusammen. Die Slaterdeterminante ist eine gute Wahl zur Näherung von Mehrelektronenwellenfunktionen, da diese aufgrund ihrer mathematischen Eigenschaften die Teilcheneigenschaften von Fermionen berücksichtigt. Durch den Vorzeichenwechsel bei Vertauschung von Zeilen oder Spalten der Determinante wird das antisymmetrische Verhalten der Elektronen bezüglich Paarvertauschung widergespiegelt. Des Weiteren verschwindet die Slaterdeterminante, wenn zwei Zeilen oder Spalten identisch sind. Dieses untersagt zwei Elektronen denselben Einteilchenzustand zu besetzen und entspricht somit dem Pauli-Prinzip. Das Spinorbital

$$\varphi_i(\boldsymbol{\tau}_j) = \phi_i(\mathbf{r}_j)s(\sigma_j) \quad \text{mit} \quad s(\sigma_j) = \begin{cases} \alpha(\sigma_j), & m_s = \frac{1}{2} \\ \beta(\sigma_j), & m_s = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.31)$$

stellt die Besetzung des i -ten Ortsorbitals $\phi_i(\mathbf{r}_j)$ und der Spinfunktion $s(\sigma_j)$ durch das j -te Elektron dar. Während die Spinfunktion in Abhängigkeit von der magnetischen Spinkquantenzahl des Elektrons m_s ein Elektron mit α - oder β -Spin charakterisiert, beschreibt das Ortsorbital eine Eielektronenwellenfunktion. Die Entwicklung der Ortsorbitale in einer Basis beschreibt den LCAO-Ansatz (*Linear Combination of Atomic Orbitals*):

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^N \omega_{\mu}(\mathbf{r}) c_{\mu i} . \quad (2.32)$$

Die Gewichtung der N Basisfunktionen $\omega_{\mu}(\mathbf{r})$ in der Linearkombination erfolgt über die Entwicklungskoeffizienten oder Molekülorbital- (MO-)Koeffizienten $c_{\mu i}$.

Damit die auf diese Weise approximierte Wellenfunktion das korrekte Transformationsverhalten bezüglich der Eichsprungtransformation (vgl. Gl. 2.29) aufweist, werden die Basisfunktionen explizit mit dem Phasenfaktor aus Gleichung 2.27 ausgestattet. Dieser Phasenfaktor verschiebt den globalen Eichsprung $\mathbf{O}$ in das Zentrum der Basisfunktion $\mathbf{R}_{\mu}$ mit den Koordinaten $\mathbf{r}_{\mu} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}$. Dadurch wird das korrekte Transformationsverhalten und die Eichsprungsinvarianz der Observablen garantiert. Die daraus resultierenden London-Orbitale^{58,155} lauten:^I

$$\omega_{\mu}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}_{\mu} \cdot \mathbf{r}} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) , \quad (2.33)$$

$$\mathbf{k}_{\mu} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{O}) . \quad (2.34)$$

^IAnalog dazu wird die Bezeichnung GIAO verwendet.

Gleichung 2.33 zeigt ein London-Orbital in welchem neben dem Phasenfaktor, welcher eine ebene Welle mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}_\mu$ darstellt, eine Basisfunktion $\chi_\mu(\mathbf{r})$ auftritt.¹⁵⁶ Hierbei werden Funktionen verwendet, die die wasserstoffähnlichen Orbitale beschreiben. Es bieten sich einerseits Slaterfunktionen (*Slater-type Orbitals*, STO) oder auch Gauß-Funktionen (*Gaussian-type Orbitals*, GTO) an. Boys¹⁵⁷ schlug die Entwicklung der Molekülorbitale in Gauß-Funktionen vor. Der Vorteil hierin liegt zunächst in der Separierbarkeit in Beiträge der kartesischen Raumrichtungen, weshalb die Auswertung von Ableitungen und Integralen, wie den folgenden Kapiteln zu entnehmen ist, einfacher ist. GTOs werden folglich standardmäßig verwendet. Es gilt für kartesische GTOs $\chi_\mu(\mathbf{r})$ bestehend aus N_{contr} primitiven Gauß-Funktionen $\chi_{\mu k}(\mathbf{r})$, welche mittels der Kontraktionskoeffizienten $d_{\mu k}$ gewichtet sind:

$$\chi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_{\text{contr}}} d_{\mu k} \chi_{\mu k}(\mathbf{r}), \quad (2.35)$$

$$\chi_{\mu k}(\mathbf{r}) = N_{\mu k} x_\mu^{n_\mu} y_\mu^{l_\mu} z_\mu^{m_\mu} e^{-\alpha_{\mu k} r_\mu^2}. \quad (2.36)$$

Die primitiven Funktionen ergeben sich wiederum aus einer Normierungskonstante $N_{\mu k}$, aus einem radialen Teil, welcher durch die Exponentialfunktion mit Exponenten $\alpha_{\mu k}$ beschrieben ist, und einem winkelabhängigen Teil, gegeben durch ein Polynom der kartesischen Koordinaten $\mathbf{r}_\mu = (x_\mu, y_\mu, z_\mu)^T$. Die Summe der Exponenten $L = n + l + m$ legt die Drehimpulsquantenzahl der kartesischen Basis fest. Die entsprechenden Funktionen für $L = 0, 1, 2, \dots$ werden *s*, *p*, *d*... Funktionen genannt.

Alternativ können sphärische Gauß-Funktionen verwendet werden. Da diese durch eine lineare Transformation¹⁵⁸ aus kartesischen Gauß-Funktionen darstellbar sind, werden hier und im Folgenden ausschließlich die Gleichungen unter Verwendung der kartesischen Form 2.35 diskutiert.

Die Beschreibung von Atomen und Molekülen in externen Magnetfeldern erfolgt über die Einführung eines Hamiltonoperators, der die Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Magnetfeld berücksichtigt. In den folgenden Kapiteln soll die zugehörige elektronische Schrödingergleichung im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung gelöst werden. Dazu wird zunächst eine Slaterdeterminante für die Wellenfunktion angesetzt. Die darin enthaltenen Spinorbitale werden innerhalb des LCAO-Ansatzes in einer endlichen Basis aus kontrahierten London-Orbitalen entwickelt, die zur Sicherstellung der Eichsprungsinvarianz mit einem magnetfeldabhängigen Phasenfaktor ausgestattet sind. Konkret werden folglich zunächst die Integrale über London-Orbitale benötigt. Die effiziente Berechnung dieser sowie die Einführung der Cholesky-Zerlegung als Näherungsverfahren, um Rechen- und Speicheraufwand zu verringern, ist Teil der nächsten Kapitel 2.2 und 2.3. Anschließend wird die Verwendung der auf diese Weise bestimmten Integrale in quantenchemischen Verfahren, das heißt innerhalb der Hartree-Fock- und Coupled-Cluster-Theorie, zur Lösung der Schrödingergleichung diskutiert (Abs. 2.4 und 2.7).

2.2. Integralberechnung

Im Rahmen der LCAO-Näherung für jeden Operator des Hamiltonoperators die entsprechenden Integrale über London-Orbitale benötigt. Darunter fallen die Überlappungsintegrale

$$S_{\mu\nu} = (\omega_\mu | \omega_\nu) = \int \omega_\mu^*(\mathbf{r}) \omega_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (2.37)$$

aber auch die Integrale über den Eielektronenhamiltonoperator

$$h_{\mu\nu} = (\omega_\mu | \hat{h} | \omega_\nu) \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} & \underbrace{\text{Kinetische Energie}}_{\text{Kinetische Energie}} \quad \underbrace{\text{Kernanziehung}}_{\text{Kernanziehung}} \\ &= -\frac{1}{2} \int \omega_\mu^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \omega_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_C^{N_k} \int \omega_\mu^*(\mathbf{r}) \frac{Z_C}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|} \omega_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \underbrace{\frac{1}{2} \int \omega_\mu^*(\mathbf{r}) \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} \omega_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\text{Orbital-Zeeman-Beitrag}} + \underbrace{\frac{1}{8} \int \omega_\mu^*(\mathbf{r}) \left(\mathbf{B}^2 \mathbf{r}^O{}^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}^O)^2 \right) \omega_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\text{Diamagnetischer Beitrag}} , \end{aligned} \quad (2.39)$$

welche ihrerseits aus den Beiträgen der Integrale der kinetischen Energie und der Kernanziehungsintegrale bestehen. In QM/MM-Simulationen (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*) kann zusätzlich die elektrostatische Einbettung^{II} des quantenchemischen Systems in ein Feld aus Partialladungen der umgebenden MM-Atome berücksichtigt werden.^{159–161} Tragen die N_{MM} -Atome eine Partialladung Q so erweitert sich der Kernanziehungsbeitrag um

$$\sum_C^{N_{\text{MM}}} \int \omega_\mu^*(\mathbf{r}) \frac{Q_C}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|} \omega_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (2.40)$$

Die magnetfeldabhängigen Beiträge sind durch den Orbital-Zeeman- und den diamagnetischen Energiebeitrag gegeben. Diese ähneln gängigen Integralen, welche zur Bestimmung von Moleküleigenschaften benötigt werden. Erstere sind eine Form von Drehimpulsintegralen

$$l_{\mu\nu} = (\omega_\mu | \hat{\mathbf{L}} | \omega_\nu) = (\omega_\mu | \mathbf{r}^O \times \hat{\mathbf{p}} | \omega_\nu) , \quad (2.41)$$

während Letztere einem Quadrupolintegral ähneln. Eine Multipolentwicklung des Beitrags der potentiellen Energie V_{ES} , welcher dem Energieerwartungswert des externen elektrostatischen Potentials $\phi(\mathbf{r})$ im Hamiltonoperator (Gl. 2.14) entspricht, kann als Taylorreihe um den Entwicklungspunkt $\mathbf{R}_0$ aufgefasst werden

$$V_{\text{ES}} = \underbrace{N_e}_{\text{Monopol}} \phi(\mathbf{R}_0) + \sum_i \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \underbrace{\mu_{\mu\nu}^i}_{\text{Dipol}} \nabla_i \phi(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \underbrace{Q_{\mu\nu}^{ij}}_{\text{Quadrupol}} (\nabla \nabla^T)_{ij} \phi(\mathbf{R}_0) + \dots . \quad (2.42)$$

Die Summationsindices i und j verlaufen hierbei jeweils über die Komponenten der kartesischen Koordinaten x , y und z . In nullter Ordnung wird die Ladung der Elektronen als Monopol erhalten. Der Beitrag erster Ordnung klassifiziert sich als Produkt aus Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ und elektrischem Feld $\mathbf{E} = -\nabla\phi$. Der

^{II}Die elektrostatische Einbettung ist innerhalb von CFOUR durch das Schlüsselwort QMMM zugänglich.

Vektor der Dipolintegrale ist hierbei als

$$\mu_{\mu\nu} = (\omega_\mu | (\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) | \omega_\nu) = \int \omega_\mu^*(\mathbf{r}) (\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \omega_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

definiert. In zweiter Ordnung ergibt sich das Quadrupolmoment $\mathbf{Q}$ mit dem Gradienten des elektrischen Felds $\nabla_i \mathbf{E}_j$. Das Quadrupolmoment ist ein Tensor, dessen Integrale durch

$$Q_{\mu\nu} = (\omega_\mu | (\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)^T | \omega_\nu) = \int \omega_\mu^*(\mathbf{r}) (\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)^T \omega_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.44)$$

gegeben sind. Folglich müssen ausschließlich Integrale über Differential- und Ortsoperatoren und deren Kombinationen ausgewertet werden.

Die bisher diskutierten Integrale waren jedoch ausschließlich Einelektronenintegrale. Es müssen jedoch ebenfalls Zweielektronenintegrale ausgewertet werden. Zu dieser Klasse gehören die Elektronenabstoßungsintegrale

$$(\omega_\mu \omega_\nu | \omega_\sigma \omega_\rho) = \iint \omega_\mu^*(\mathbf{r}_1) \omega_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \omega_\sigma^*(\mathbf{r}_2) \omega_\rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.45)$$

Diese bilden eine Vierindexgröße, deren Anzahl daher in der vierten Potenz (N^4) mit der Anzahl der Basisfunktionen N skaliert. Aus diesem Grund liegt im Allgemeinen die rechentechnische Herausforderung in der Berechnung der Zweielektronenintegrale. Für zahlreiche Anwendungen stellt dies einen Engpass für Rechenzeit und Speicherkapazitäten dar.¹⁶² In dem folgenden Abschnitt 2.2.1 wird zunächst die effiziente und numerisch stabile Berechnung der Zweielektronenintegrale diskutiert. Insbesondere kann, wie in Abschnitt 2.2.2 vorgestellt, bei der Integralberechnung durch eine Vorauswahl relevanter Integrale mittels eines Vorfaktor-Screenings die Berechnung verschwindender Integrale umgangen und somit die Effizienz verbessert werden. Die Cholesky-Zerlegung des Integraltensors, welche anschließend in Abschnitt 2.3 behandelt wird, ermöglicht eine weitere Steigerung der Effizienz, insbesondere aber eine Verringerung des Speicherbedarfs der Zweielektronenintegrale, was durch Screening-Verfahren nicht erreicht werden kann.

2.2.1. Berechnung der Zweielektronenintegrale über London-Orbitale mittels des McMurchie-Davidson-Schemas

Zur Berechnung der Zweielektronenintegrale wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene Methoden entwickelt. Dazu zählen die Algorithmen von McMurchie-Davidson,¹⁶³ Obara-Saika^{164,165} beziehungsweise Head-Gordon-Pople^{166,167} sowie die Rys-Quadratur¹⁶⁸ und weitere Ansätze.^{169–173} Diese behandelten zunächst ausschließlich die Berechnung von Integralen über Gauß-Funktionen und wurden später auf die Integrale über London-Orbitale erweitert.^{57,63,72,73}

Im Folgenden wird das McMurchie-Davidson-Schema für Zweielektronenintegrale über primitive London-Orbitale erläutert.⁵⁷ Aufgrund der Verwendung primitiver Funktionen wird der Index der Kontraktion k im Folgenden fallen gelassen. Die Berechnung der Zweielektronenintegrale

$$(\omega_A \omega_B | \omega_C \omega_D) = \iint \frac{\tilde{\Omega}_P(\mathbf{r}_P) \tilde{\Omega}_Q(\mathbf{r}_Q)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{mit} \quad r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \quad (2.46)$$

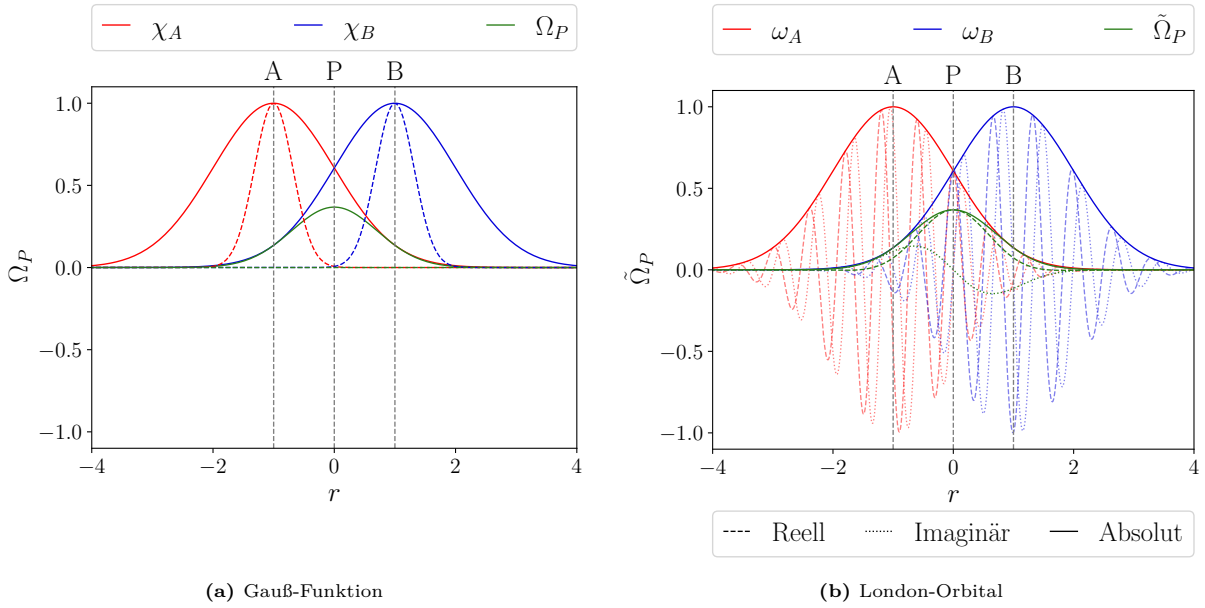


Abb. (2.1): Graphische Darstellung des Gaußschen Produkttheorems für (a) Gauß-Funktionen ($\alpha_A = \alpha_B = 0,5$ und 5) und (b) London-Orbitale ($\alpha_A = \alpha_B = 0,5$, $B = 1$, $O = 20$).

erfolgt über die Integration der magnetfeldabhängigen Ladungsdichten $\tilde{\Omega}$. Diese sind definiert als das Produkt zweier London-Orbitale ω_A und ω_B zentriert an $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$, woraus erneut ein London-Orbital

$$\tilde{\Omega}_P(\mathbf{r}_P) = \omega_A^*(\mathbf{r}_A)\omega_B(\mathbf{r}_B) = e^{-i\mathbf{k}_P \cdot \mathbf{r}} \Omega_P(\mathbf{r}_P) \quad (2.47)$$

resultiert, welches einen gemeinsamen Phasenfaktor mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}_P = \mathbf{k}_B - \mathbf{k}_A$ (siehe Abb. 2.1(b)) besitzt. Außerdem resultiert aus dem Gaußschen Produkttheorem, dass das Produkt zweier Gauß-Funktionen eine Gauß-Funktion

$$\Omega_P(\mathbf{r}_P) = \chi_A(\mathbf{r}_A)\chi_B(\mathbf{r}_B) = \underbrace{N_A N_B e^{-\frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_P} |\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2}}_{E_{AB}} x_A^{n_A} y_A^{l_A} z_A^{m_A} x_B^{n_B} y_B^{l_B} z_B^{m_B} e^{-\alpha_P \mathbf{r}_P^2} \quad (2.48)$$

liefert, welche am Punkt $\mathbf{P} = \frac{\alpha_A \mathbf{A} + \alpha_B \mathbf{B}}{\alpha_P}$ in Abhängigkeit der Elektronenkoordinaten $\mathbf{r}_P = \mathbf{r} - \mathbf{P}$ zentriert ist (siehe Abb. 2.1(a)). Diese neue Gauß-Funktion weist den Exponenten $\alpha_P = \alpha_A + \alpha_B$ auf. Werden die Produkte der Koordinaten x_A und x_B in ein Polynom der Koordinate x_P überführt, dann ist die gesamte Ladungsdichte Ω_P lediglich von einem gemeinsamen Zentrum $\mathbf{P}$ abhängig, wodurch die Auswertung erheblich erleichtert wird. McMurchie und Davidson¹⁶³ verwenden eine Entwicklung in Hermitschen Gauß-Funktionen Λ_{NLM}

$$\Lambda_{NLM}(\mathbf{r}_P) e^{-\alpha_P \mathbf{r}_P^2} = \left(\frac{\partial}{\partial P_x} \right)^N \left(\frac{\partial}{\partial P_y} \right)^L \left(\frac{\partial}{\partial P_z} \right)^M e^{-\alpha_P \mathbf{r}_P^2} . \quad (2.49)$$

Aufgrund der Faktorisierbarkeit der Gauß-Funktionen resultiert der Ausdruck

$$\Lambda_{NLM}(\mathbf{r}_P) = \Lambda_N(x_P) \Lambda_L(y_P) \Lambda_M(z_P) , \quad (2.50)$$

$$\Lambda_N(x_P) e^{-\alpha_P x_P^2} = \left(\frac{\partial}{\partial P_x} \right)^N e^{-\alpha_P x_P^2} , \quad (2.51)$$

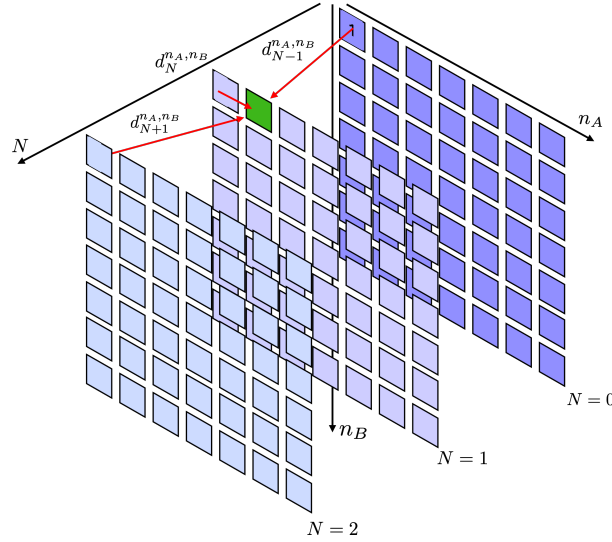


Abb. (2.2): Graphische Darstellung der Rekursionsbeziehungen der Entwicklungskoeffizienten in den Hermitschen Gauß-Funktionen.

welcher direkt mit den Hermit-Polynomen

$$\Lambda_N(x_P) = \alpha_P^{N/2} H_N(\alpha_P^{1/2} x_P) \quad (2.52)$$

verbunden ist. Die Hermitschen Gauß-Funktionen erlauben die Darstellung des winkelabhängigen Teils der Ladungsverteilung durch eine Summe von Ableitungen nach $\mathbf{P}$:

$$x_A^{n_A} x_B^{n_B} e^{-\alpha_P x_P^2} = \sum_{N=0}^{n_A+n_B} d_N^{n_A n_B} \Lambda_N(x_P) e^{-\alpha_P x_P^2} = \sum_{N=0}^{n_A+n_B} d_N^{n_A n_B} \left(\frac{\partial}{\partial P_x} \right)^N e^{-\alpha_P x_P^2}, \quad (2.53)$$

$$y_A^{l_A} y_B^{l_B} e^{-\alpha_P y_P^2} = \sum_{L=0}^{l_A+l_B} e_L^{l_A l_B} \Lambda_L(y_P) e^{-\alpha_P y_P^2} = \sum_{L=0}^{l_A+l_B} e_L^{l_A l_B} \left(\frac{\partial}{\partial P_y} \right)^L e^{-\alpha_P y_P^2}, \quad (2.54)$$

$$z_A^{m_A} z_B^{m_B} e^{-\alpha_P z_P^2} = \sum_{M=0}^{m_A+m_B} f_M^{m_A m_B} \Lambda_M(z_P) e^{-\alpha_P z_P^2} = \sum_{M=0}^{m_A+m_B} f_M^{m_A m_B} \left(\frac{\partial}{\partial P_z} \right)^M e^{-\alpha_P z_P^2} \quad (2.55)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten d , e und f . Der Vorteil in diesem Ansatz liegt darin, dass die Ableitungsoperatoren nach dem Zentrum $\mathbf{P}$ unabhängig von den elektronischen Koordinaten $\mathbf{r}$ sind und somit aus dem Integranden der Zweielektronenintegrale in Gleichung 2.46 gezogen werden können. Zudem folgt die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten direkt über die Rekursionsbeziehungen der Hermit-Polynome

$$d_N^{n_A+1, n_B} = \frac{1}{2\alpha_P} d_{N-1}^{n_A, n_B} + (P_x - A_x) d_N^{n_A, n_B} + (N+1) d_{N+1}^{n_A, n_B}, \quad (2.56)$$

$$d_N^{n_A, n_B+1} = \frac{1}{2\alpha_P} d_{N-1}^{n_A, n_B} + (P_x - B_x) d_N^{n_A, n_B} + (N+1) d_{N+1}^{n_A, n_B} \quad (2.57)$$

mit analogen Definitionen für die y - und z -Komponenten. Die Rekursion startet bei d_0^{00} und bricht natürlich ab, da $d_N^{n_A, n_B} = 0$ für $N > n_A + n_B$ gilt. Siehe dazu auch Abbildung 2.2.

Das Auftreten des London-Phasenfaktors innerhalb der Hermitschen Gauß-Funktionen führt zu keinen Zusatztermen, da der Gradient des Phasenfaktors bezüglich $\mathbf{P}$

$$\frac{\partial}{\partial P_x} e^{-i\mathbf{k}_P \cdot \mathbf{r}} = 0 \quad (2.58)$$

verschwindet.⁵⁷ Somit kann

$$\tilde{\Lambda}_{NLM}(\mathbf{r}_P) = e^{-i\mathbf{k}_P \cdot \mathbf{r}} \Lambda_{NLM}(\mathbf{r}_P) \quad (2.59)$$

definiert werden und die magnetfeldabhängige Ladungsdichte in der Basis der Hermitschen Gauß-Funktionen lautet

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_P(\mathbf{r}_P) &= E_{AB} \sum_{NLM} D_{NLM} \tilde{\Lambda}_{NLM}(\mathbf{r}_P) e^{-\alpha_P \mathbf{r}_P^2}, \\ D_{NLM} &= d_N^{n_A n_B} e_L^{l_A l_B} f_M^{m_A m_B}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Die Verwendung dieser Darstellung der Ladungsdichten innerhalb der Gleichung 2.46 liefert den folgenden Ausdruck für die Zweielektronenintegrale

$$(\omega_A \omega_C | \omega_B \omega_D) = \sum_{NLM} \sum_{N'L'M'} D_{NLM} D_{N'L'M'} R_{NLM, N'L'M'}^0. \quad (2.61)$$

An dieser Stelle wurde die Hilfsfunktion

$$R_{NLM, N'L'M'}^0 = \frac{\partial^{N+L+M}}{\partial P_x \partial P_y \partial P_z} \frac{\partial^{N'+L'+M'}}{\partial Q_x \partial Q_y \partial Q_z} R_{000,000}^0 \quad (2.62)$$

eingeführt mit dem Basisintegral

$$R_{000,000}^0 = E_{AB} E_{CD} \iint e^{-i\mathbf{k}_P \cdot \mathbf{r}_1} e^{-\alpha_P (\mathbf{r}_1 - \mathbf{P})^2} \frac{1}{r_{12}} e^{-i\mathbf{k}_Q \cdot \mathbf{r}_2} e^{-\alpha_Q (\mathbf{r}_2 - \mathbf{Q})^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.63)$$

Hierbei können unter Einführung der komplexen Koordinaten $\mathbf{P}' = \mathbf{P} - \frac{i\mathbf{k}_P}{2\alpha_P}$ bzw. $\mathbf{Q}' = \mathbf{Q} - \frac{i\mathbf{k}_Q}{2\alpha_Q}$ über die Relation

$$\int e^{-i\mathbf{k}_P \cdot \mathbf{r}_1} e^{-\alpha_P (\mathbf{r}_1 - \mathbf{P})^2} d\mathbf{r}_1 = e^{-\frac{\mathbf{k}_P^2}{4\alpha_P}} e^{-i\mathbf{k}_P \cdot \mathbf{P}} \int e^{-\alpha_P (\mathbf{r}_1 - \mathbf{P}')^2} d\mathbf{r}_1 \quad (2.64)$$

die Terme unabhängig von den Elektronenkoordinaten aus dem Integranden gezogen werden.¹⁷⁴ Einsetzen in Gleichung 2.63 liefert

$$\begin{aligned} R_{000,000}^0 &= E_{AB} E_{CD} e^{-\frac{\mathbf{k}_P^2}{4\alpha_P}} e^{-\frac{\mathbf{k}_Q^2}{4\alpha_Q}} e^{-i\mathbf{k}_P \cdot \mathbf{P}} e^{-i\mathbf{k}_Q \cdot \mathbf{Q}} \iint e^{-\alpha_P (\mathbf{r}_1 - \mathbf{P}')^2} \frac{1}{r_{12}} e^{-\alpha_Q (\mathbf{r}_2 - \mathbf{Q}')^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= E_{AB} E_{CD} e^{-\frac{\mathbf{k}_P^2}{4\alpha_P}} e^{-\frac{\mathbf{k}_Q^2}{4\alpha_Q}} e^{-i\mathbf{k}_P \cdot \mathbf{P}} e^{-i\mathbf{k}_Q \cdot \mathbf{Q}} \lambda_0 F_0(z) \end{aligned} \quad (2.65)$$

mit dem Vorfaktor

$$\lambda_0 = \left(\frac{\pi}{\alpha_P} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{\alpha_Q} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}} \quad \text{und} \quad \vartheta = \frac{\alpha_P \alpha_Q}{\alpha_P + \alpha_Q}. \quad (2.66)$$

Im letzten Schritt wurde zudem die Boys-Funktion¹⁵⁷ eingeführt, welche das Integral

$$F_m(z) = \int_0^1 u^{2m} e^{-zu^2} du \quad (2.67)$$

mit dem komplexen Argument

$$z = \vartheta (\mathbf{P}' - \mathbf{Q}')^2 \quad (2.68)$$

beschreibt. Mithilfe der Definitionen für das Überlappintegral zweier London-Orbitale $\tilde{U}_P = (\omega_\mu | \omega_\nu)$, bestehend aus dem Überlappintegral der Gauß-Funktionen $U_P = (\chi_\mu | \chi_\nu)$ und den magnetfeldabhängigen Vorfaktoren K_P

$$\tilde{U}_P = U_P K_P, \quad (2.69)$$

$$U_P = E_{AB} \left(\frac{\pi}{\alpha_P} \right)^{3/2}, \quad (2.70)$$

$$K_P = e^{-\frac{k_P^2}{4\alpha_P}} e^{-i\mathbf{k}_P \cdot \mathbf{P}}, \quad (2.71)$$

sowie analogen Ausdrücken für $\tilde{U}_Q$ kann eine Kurzschreibweise für das Basisintegral eingeführt werden

$$R_{000,000}^m = \tilde{U}_P \tilde{U}_Q \sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}} F_m(z). \quad (2.72)$$

Um Integrale über Funktionen beliebiger Drehimpulsquantenzahlen zu bestimmen, werden anstelle der direkten Ableitungen in Gleichung 2.62 folgende Rekursionsbeziehungen verwendet:

$$\begin{aligned} R_{(N+1)LM, N'L'M'}^m &= -2\vartheta (P'_x - Q'_x) R_{NLM, N'L'M'}^{m+1} - 2\vartheta N R_{(N-1)LM, N'L'M'}^{m+1} \\ &\quad - ik_{1x} R_{NLM, N'L'M'}^m + 2\vartheta N' R_{NLM, (N'-1)L'M'}^{m+1} \end{aligned} \quad (2.73)$$

$$\begin{aligned} R_{NLM, (N'+1)L'M'}^m &= -2\vartheta (P'_x - Q'_x) R_{NLM, N'L'M'}^{m+1} - 2\vartheta N' R_{NLM, (N'-1)L'M'}^{m+1} \\ &\quad - ik_{2x} R_{NLM, N'L'M'}^m + 2\vartheta N R_{(N-1)LM, N'L'M'}^{m+1}. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Hierbei existieren analoge Ausdrücke für die Indices L und M sowie L' und M' . Zur Bestimmung der Integrale sind folglich sowohl die Entwicklungskoeffizienten D_{NLM} als auch die Hilfsfunktion $R_{NLM, N'L'M'}^m$ durch Rekursionsbeziehungen zugänglich. Es muss ausschließlich das Integral der Boys-Funktion gelöst werden, um das Zweielektronenintegral zu bestimmen. Dies ist durch numerische Ansätze^{57,175,176} möglich. Während für Rechnungen ohne die Anwesenheit eines externen Magnetfeldes ausschließlich positive Argumente der Boys-Funktion z auftreten, können diese bei Rechnungen in starken Magnetfeldern negative Werte annehmen. Der Realteil des komplexen Arguments der Boys-Funktion

$$\Re(z) = \vartheta \left((\mathbf{P} - \mathbf{Q})^2 - \left(\frac{\mathbf{k}_P}{2\alpha_P} - \frac{\mathbf{k}_Q}{2\alpha_Q} \right)^2 \right), \quad (2.75)$$

wird negativ, für (a) Basissätze mit diffusen Funktionen ($\alpha_P \ll 1$) oder wenn der Wellenvektor des London-Phasenfaktors $\mathbf{k}_P = 1/2\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu)$ groß wird. Dies ist der Fall für (b) starke externe Magnetfelder $\mathbf{B}$ und (c) ausgedehnte Systeme, sodass der Abstand der Basisfunktionen $(\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu)$ innerhalb des Phasenfaktors steigt. Bei einem negativen Argument sind die Standardalgorithmen jedoch numerisch instabil, da die Boys-Funktion, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, exponentiell mit e^{-z} skaliert. Deswegen schlagen

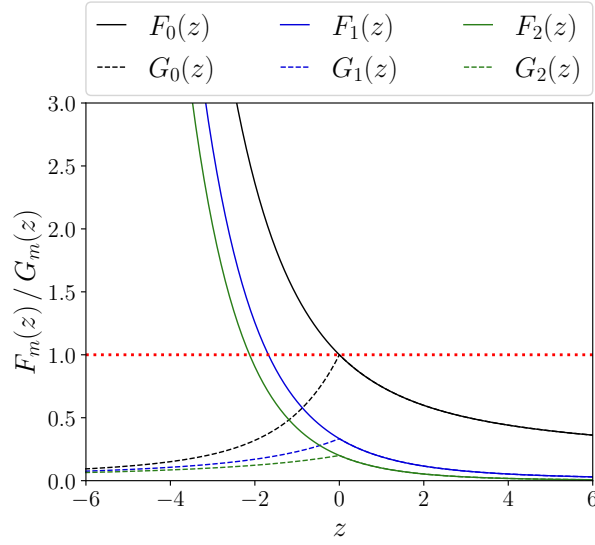


Abb. (2.3): Graphische Darstellung der Boys-Funktion $F_m(z)$ und der Hilfs-Boys-Funktion $G_m(z)$. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis aus der Referenz [S. Blaschke et al., J. Chem. Phys. **161**, 024117 (2024)] entnommen und modifiziert. © 2024 Autor(en). Alle Artikelinhalte, sofern nicht anders angegeben, sind unter der Creative Commons Attribution (CC BY) Lizenz lizenziert.

Ishida¹⁷⁶ sowie Pausch und Klopper⁷² die Verwendung der Hilfs-Boys-Funktion $G_m(z)$ vor:

$$F_m(z) = e^{-z} G_m(-z), \quad (2.76)$$

$$G_m(z) = \int_0^1 u^{2m} e^{-z(1-u^2)} du. \quad (2.77)$$

Diese ist beschränkt, denn es gilt $|G_m(z)| \leq 1$ für $\Re(z) \leq 0$ (siehe Abb. 2.3), wodurch die Bestimmungsgleichungen numerisch stabil werden.

Über die Einführung der London-Orbitale, welche analog zu den Gauß-Funktionen dem Gaußschen Produkttheorem folgen, können die Zweielektronenintegrale mithilfe des McMurchie-Davidson-Schemas ermittelt werden. In diesem Schema werden die kartesischen Gauß-Funktionen in der Basis der Hermitschen Gauß-Funktionen entwickelt. Deshalb wird zur Bestimmung der Integrale ausschließlich die numerische Berechnung der Boys-Funktion mit anschließender Rekursion benötigt. Die Integrale über Hermitsche Gauß-Funktionen werden in einer darauffolgenden Rücktransformation unter Verwendung der Entwicklungskoeffizienten in die Basis der kartesischen Gauß-Funktionen überführt.

Ein effizientes Screening ist dabei essentiell für eine schnelle Integralberechnung, welche insbesondere im Kontext der Hartree-Fock- (HF-) und Dichtefunktionaltheorie^{178–180} (DFT) von Bedeutung ist, in denen sie die Speicheranforderungen und Rechenzeiten bestimmt. Dies gilt vor allem für die integraldirekten Algorithmen,^{72,181–183} bei denen die Beiträge der Zweielektronenintegrale zur Fock-Matrix in jeder Iteration berechnet werden.

Im nächsten Abschnitt 2.2.2 werden effiziente Screening-Methoden für Integrale über London-Orbitale eingeführt. Die simple Anwendung der etablierten Methoden für Gauß-Funktionen auf die Integrale über London-Orbitale ist jedoch nicht ohne weitere Modifikationen möglich, da die Anwesenheit des magnetfeldabhängigen Phasenfaktors und die damit verbundene Divergenz der Boys-Funktion zu Komplikationen führt. Im Folgenden werden die Schwierigkeiten, welche mit der Anwendung solcher in der Literatur^{63,73} vorherrschenden Methoden verbundenen sind, offengelegt und diskutiert sowie eine Anpassung¹⁷⁷ der Methoden für Berechnungen in starken Magnetfeldern vorgestellt.

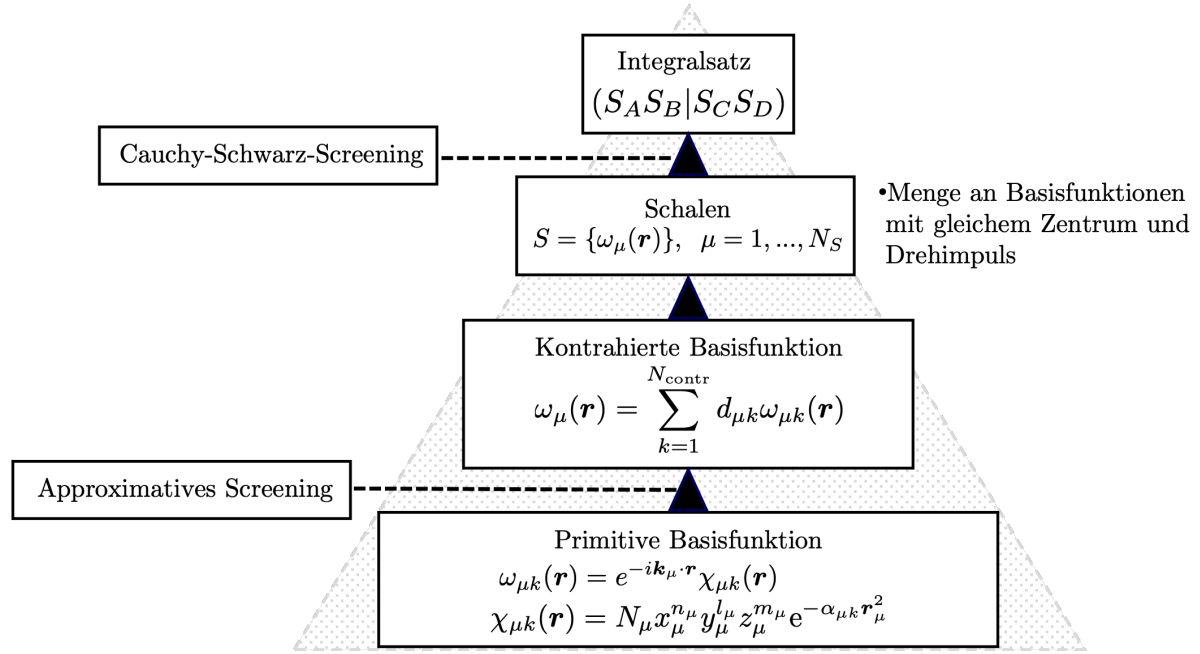


Abb. (2.4): Schematische Darstellung der Schalenstruktur der Zweielektronenintegrale. Zusätzlich sind die Ebenen, auf denen das Cauchy-Schwarz-Screening beziehungsweise die approximativen Screening-Varianten wirken, gezeigt.

2.2.2. Vorfaktor-Screening

Die Anzahl der zu berechnenden Zweielektronenintegrale skaliert formal quartisch mit der Anzahl an Basisfunktionen (N^4). Dies stellt für viele Anwendungen eine rechentechnische Herausforderung bezüglich Speicherbedarf und Rechenzeiten dar. Tatsächlich ist die Anzahl an relevanten Integralen jedoch deutlich kleiner. Die Ladungsdichte $\tilde{\Omega}_P$ ist gegeben durch den Überlapp zweier Basisfunktionen ω_μ und ω_ν . Nach Gleichung 2.48 fällt der Überlapp exponentiell mit dem Abstand dieser Basisfunktionen ($\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu$) ab (siehe Abb. 2.1), sodass die Anzahl relevanter Integrale quadratisch skaliert (N^2).^{91,184} Durch Ausnutzung der dünnen Besetzung der Integralmatrix kann der Rechenaufwand gesenkt werden. Hierzu wird in Screening-Verfahren der Integralwert ohne explizite Berechnung abgeschätzt und die Bestimmung nicht signifikanter Integrale ausgelassen.^{61,181–183,185,186}

Neben dem exponentiellen Abfall des Überlapps sinkt die Coulombwechselwirkung zwischen den beiden Ladungsdichten invers proportional mit ihrem Abstand $1/r$, was zusätzlich in abstandsabhängigen Screening-Varianten berücksichtigt wird.^{187–189} Dies führt dazu, dass die Anzahl signifikanter Integrale asymptotisch linear (N) skaliert. Die Coulombwechselwirkung ist jedoch sehr langreichweitig, weshalb eine Abnahme der Integralwerte mit einem Faktor von 100 einen Abstand von $100 a_0$ benötigt. Für eine solche Distanz können viele Wechselwirkungen durch klassische Elektrostatik beschrieben werden, wodurch mithilfe der *Fast Multipole Moment*^{190,191} (FMM)-Verfahren als Teil der *Linear-Scaling-Techniken*¹⁰⁰ die Integralberechnung mit einem Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(N)$ ermöglicht wird. Dennoch sind Systeme, in denen der $1/r$ -Abfall relevant wird, makroskopischer Natur. Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch Systeme betrachtet, für welche diese Abstandsabhängigkeit aufgrund ihrer Größe vernachlässigbar ist. Sie wird daher im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Im Allgemeinen soll ein Screening die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Alle Größen müssen **beschränkt** sein, um die Stabilität des Screenings zu gewährleisten.

- In gängigen Integralprogrammen werden, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, kontrahierte Basisfunktionen in Schalen S gruppiert. Eine Schale ist dabei eine Menge an N_S Basisfunktionen, welche an einem gemeinsamen Zentrum lokalisiert sind und den gleichen Drehimpuls besitzen. Dadurch können Zwischengrößen wiederverwendet werden, wodurch die Effizienz gesteigert wird. Alle zu screenenden Größen sollen eindeutig einem Schalenpaar $P := \mu\nu$ mit $\mu \in S_A$ und $\nu \in S_B$ bzw. $Q := \sigma\rho$ mit $\sigma \in S_C$ und $\rho \in S_D$ zugeordnet werden können, sodass das Screening **separat** über Schalenpaare durchgeführt werden kann.
- Der Schätzwert des Integrals soll nahe dem tatsächlichen Wert liegen. Die Einführung **enger Grenzen** garantiert die Effizienz des Screenings. Dies umfasst insbesondere auch die Berücksichtigung der zusätzlichen magnetfeldabhängigen Faktoren, denn wie Abbildung 2.1(b) zeigt, liefert das Integral über die Ladungsdichte $\tilde{\Omega}_P$ ein kleineres Integral als jenes über Ω_P .^{III}

Für GTOs wurden in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl von approximativen Screening-Methoden entwickelt.^{181–185,187–191} Die Abschätzung der Integrale über London-Orbitale wurde im Rahmen dieser Arbeit in Referenz 177 eingeführt. Entsprechend dieser Publikation werden im Folgenden vier verschiedene Screening-Varianten diskutiert. Diese sind gegeben durch das rigorose Cauchy-Schwarz-Screening¹⁸³ und die drei approximativen Varianten: Das Überlapp-Screening^{63,73} sowie das harmonische und das erweiterte Screening (vgl. Abb. 2.5).

Die einfachste Möglichkeit, welche allen Kriterien genügt, ist das Cauchy-Schwarz-Screening.¹⁸³ Da die Zweielektronenintegrale eine positiv semi-definite Matrix darstellen, kann die Abschätzung der Integralwerte nach der Ungleichung

$$(\mu\nu|\sigma\rho) \leq \sqrt{(\mu\nu|\nu\mu)}\sqrt{(\sigma\rho|\rho\sigma)} \quad (2.78)$$

über die Wurzel der Diagonalelemente erfolgen. Dies stellt eine rigorose obere Schranke dar und ist damit ein strikt beschränktes Screening. Des Weiteren ist die Separierbarkeit in Beiträge der Schalenpaare P und Q gegeben. Die Definition $T_P = \max(\sqrt{(\mu\nu|\nu\mu)})$ ermöglicht es nach

$$(\mu\nu|\sigma\rho) \leq T_P T_Q, \quad (2.79)$$

einen ganzen Satz an Integralen durch das Screening auf der Ebene der Schalen zu verwerfen.

Das Cauchy-Schwarz-Screening genügt somit allen Anforderungen. Die Effizienz ist jedoch nicht ideal bei hochkontrahierten Basissätzen. Denn eine Schale wird durch einen Satz von kontrahierten Basisfunktionen gebildet. Ein Integral über solche kontrahierte Basisfunktionen baut sich wiederum aus den Beiträgen der primitiven Basisfunktionen auf. Die Exponenten der primitiven Funktionen erstrecken sich dabei über mehrere Größenordnungen. Während die diffuseste primitive Funktion einen Beitrag liefert, fallen Basisfunktionen mit großem Exponenten steil ab und besitzen einen vernachlässigbaren Überlapp (vgl. Abb. 2.1(a)). Die Größe des Integrals der kontrahierten Funktion wird somit hauptsächlich von der primitiven Funktion mit dem kleinsten Exponenten bestimmt. Insgesamt enthalten folglich Integrale über kontrahierte Basisfunktionen viele vernachlässigbare Beiträge von primitiven Basisfunktionen, welche zu unnötigem Rechenaufwand führen. Das Cauchy-Schwarz-Screening agiert auf der Ebene der kontrahierten Funktionen bzw. der Schalen und entfernt die Integrale auf dem Level der primitiven Funktionen nicht (vgl. Abb. 2.4). Dies kann jedoch über approximative Screening-Varianten realisiert werden, um die Screening-Effizienz des Cauchy-Schwarz-Screenings zu erweitern.

^{III}Während der Realteil aufgrund der Oszillationen des Phasenfaktors auch negative Bereiche aufweist und somit das Integral für steigende Wellenvektoren insgesamt kleiner wird, verschwindet das Integral über den Imaginärteil aus Symmetriegründen. Der Imaginärteil beschreibt eine sinusförmige Funktion und weist damit eine ungerade Symmetrie auf.

Ein zusätzliches approximatives Screening der Vorfaktoren kann nicht nur für kontrahierte, sondern auch für unkontrahierte Basissätze lohnenswert sein. Dies ist jedoch abhängig vom verwendeten Kontraktionsschema. Es existieren zwei Schemata zur Kontraktion: Im sogenannten *Segmented-Contraction*-Schema trägt jede primitive Funktion zu genau einer kontrahierten Basisfunktion bei, während im zweiten Schema, dem *General-Contraction*-Schema, ein Beitrag zu mehreren Funktionen desselben Drehimpulses erlaubt ist.¹⁹² Die meisten quantenchemischen Programme sind auf eines dieser beiden Schemata ausgelegt, was sich in deren Effizienz in der Verarbeitung der für diese Schemata entsprechend ausgelegten Basissätze widerspiegelt.^{IV} Insbesondere sind Algorithmen, die dem *General-Contraction*-Schema folgen, dahingehend optimiert, dass mehrere Basisfunktionen desselben Drehimpulses in einer Schale behandelt werden. Auf diese Weise werden auch mehrere Basisfunktionen eines unkontrahierten Basissatzes in einer entsprechenden Schalenstruktur zusammengefasst. In diesem Fall gelten die obigen Argumente, die für kontrahierte Basissätze gemacht wurden, auch für unkontrahierte Basissätze. Dies ist insbesondere relevant für Rechnungen in starken Magnetfeldern. Hier bieten unkontrahierte Basissätze eine größere Flexibilität und Genauigkeit bei der Beschreibung der Magnetfeldeffekte. Ihre Berücksichtigung in quantenchemischen Berechnungen ist essentiell, um adäquate Ergebnisse zu erzielen, weshalb sie standardmäßig verwendet werden. Folglich bieten sich approximative Screening-Varianten an, welche unabhängig davon, ob ein Basissatz kontrahiert oder unkontrahiert vorliegt, die Berechnung der Integrale über primitive Funktionen, die keinen signifikanten Beitrag haben, vermeiden.

Der Ansatz der approximativen Methoden ist es, das Basisintegral in Gleichung 2.72 abzuschätzen. Für dieses Integral sollten alle Varianten eine rigorose Abschätzung bilden. Für Integrale über Basisfunktionen mit höherem Drehimpuls, also p , d und höher, sind sie jedoch approximativ, da sie über Rekursionsbeziehungen wie die des McMurchie-Davidson-Schemas in Gleichung 2.73 erzeugt werden.

In der Literatur^{63,73} findet sich der Vorschlag, den Überlapp der Ladungsdichte eines London-Orbitals $\tilde{U}_P$ als Größe zur Abschätzung des Integralwerts zu verwenden. Dies scheint zunächst ein geeigneter Ansatz, da die Zweielektronenintegrale direkt proportional zum Überlapp

$$(\mu\nu|\sigma\rho) \propto \tilde{U}_P \tilde{U}_Q \quad (2.80)$$

sind. Das Überlapp-Screening (vgl. Abb. 2.5) deckt einige der obigen Anforderungen ab. Es handelt sich hierbei um ein separierbares Screening, welches durch Berücksichtigung der Beiträge der magnetfeldabhängigen Vorfaktoren neben des exponentiellen Abfalls des Überlapps der Gauß-Funktion, wie in Gleichung 2.48 zu sehen, eine enge Grenze aufweist. Dies ist ein valider Ansatz, solange das Argument der Boys-Funktion positive Werte annimmt, da $|F_m(z)| \leq 1$ für $\Re(z) \geq 0$ gilt. Jedoch ist die Boys-Funktion für negative Argumente nicht beschränkt. Während K_P und K_Q sinken ($K_P \propto e^{-k_P^2/4\alpha_P}$) divergiert in diesem Fall die Boys-Funktion exponentiell (vgl. Abb. 2.3). Ein Screening führt dazu, dass die Berechnung nicht-vernachlässigbarer Integrale ausgelassen wird und somit numerische Fehler entstehen. Dies geschieht für negative Argumente der Boys-Funktion z und somit, wie eingangs erwähnt, für starke Magnetfelder, diffuse Basisfunktionen und ausgedehnte Systeme. Es ist essentiell, um die numerische Stabilität zu gewährleisten, dass alle Größen beschränkt sind. Es muss folglich ein alternativer Ansatz gewählt werden. Dies kann unter der Verwendung der Hilfs-Boys-Funktion (Gl. 2.76 und 2.77) realisiert werden. Für das Basisintegral wird in Abhängigkeit des Vorzeichens des komplexen Arguments z eine der folgenden

^{IV} Beispielsweise wurden die Karlsruhe-Basissätze¹⁹³ für die Anwendung innerhalb von TURBOMOLE^{194–196} entwickelt und weisen dahingehend eine dem *Segmented-Contraction*-Schema entsprechende Struktur auf.

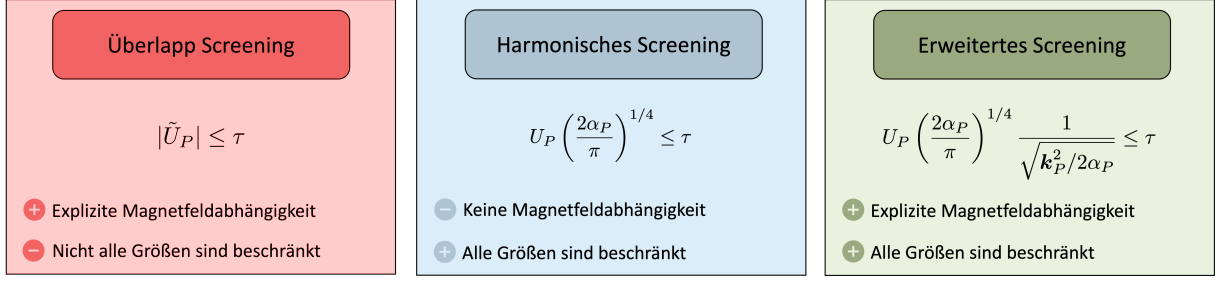


Abb. (2.5): Überblick der Screening-Varianten. Diese Abbildungen wurden mit Erlaubnis aus der Referenz [S. Blaschke et al., J. Chem. Phys. **161**, 024117 (2024)] entnommen und modifiziert. © 2024 Autor(en). Alle Artikelinhalte, sofern nicht anders angegeben, sind unter der Creative Commons Attribution (CC BY) Lizenz lizenziert.

Gleichungen verwendet:

$$R_{000,000}^m = U_P K_P U_Q K_Q \sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}} F_m(z) \quad \Re(z) \geq 0, \quad (2.81)$$

$$R_{000,000}^m = U_P K_P U_Q K_Q \sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}} e^{-z} G_m(-z) \quad \Re(z) < 0. \quad (2.82)$$

Durch die Erkenntnis, dass die magnetfeldabhängigen Vorfaktoren beschränkt sind

$$|K_P K_Q| \leq 1, \quad F_m(z) \leq 1 \quad \Re(z) \geq 0, \quad (2.83)$$

$$|K_P K_Q e^{-z}| \leq 1, \quad G_m(-z) \leq 1 \quad \Re(z) < 0 \quad (2.84)$$

und unter der Ausnutzung des harmonischen Mittels

$$2\sqrt{\frac{\vartheta}{\pi}} \leq \left(\frac{2\alpha_P}{\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{2\alpha_Q}{\pi} \right)^{1/4}, \quad (2.85)$$

können die Ausdrücke zu einer gemeinsamen oberen Schranke zusammengeführt werden

$$R_{000,000}^m \leq U_P \left(\frac{2\alpha_P}{\pi} \right)^{1/4} U_Q \left(\frac{2\alpha_Q}{\pi} \right)^{1/4}. \quad (2.86)$$

Dies definiert das harmonische Screening (vgl. Abb. 2.5), welches separierbar und strikt beschränkt ist, sodass es sowohl für positive als auch negative Werte von z stabil ist. Es trägt jedoch keine magnetfeldabhängigen Terme. In der Tat ist es identisch zu lange etablierten Screening-Varianten für Integrale über Gauß-Funktionen.^{181,183,185,186} Der Ansatz den Überlapp der Gauß-Funktionen als Screening-Parameter für Integrale über London-Orbitale zu verwenden, geht auf Reynolds und Shiozaki⁶¹ zurück. Das von ihnen vorgestellte Screening berücksichtigt zudem zusätzliche Beiträge der Boys-Funktion, und nutzt damit aus, dass die Screening-Effizienz durch die Verwendung der Relation $F_m(z) \leq 1$ verbessert werden kann, auch wenn die Boys-Funktion nur eine langsam abfallende Funktion in z ist. Jedoch handelt es sich um einen nicht separierbaren Ansatz und die Auswertung der Boys-Funktion ist aufwändig, weshalb keine Verbesserung der Rechenzeit im Vergleich zum harmonischen Ansatz erwartet wird.

Die Grundidee von Reynolds und Shiozaki⁶¹ ist jedoch vielversprechend. Das Ziel ist die Entwicklung eines separierbaren Ansatzes, welcher die Beiträge der Boys-Funktion berücksichtigt, worin implizit eine Magnetfeldabhängigkeit enthalten ist. Dies kann durch Erweiterung des Ansatzes von Cremer und Gauss¹⁸² erreicht werden. Diese erkannten, dass approximative Screening-Verfahren als Spezialfall des

Cauchy-Schwarz-Screenings für Integrale über s -Funktionen verstanden werden können. Folglich kann eine rigorose Näherung für das Basisintegral entwickelt werden, welche eine gute Näherung für das resultierende Integral höherer Drehimpulsquantenzahl darstellt. Für das Diagonalelement des Basisintegrals sind die Ladungsdichten am selben Ort zentriert $\mathbf{P} = \mathbf{Q}$ und die Phasenfaktoren exakt gegenläufig $\mathbf{k}_P = -\mathbf{k}_Q$. Das Argument der Boys-Funktion lautet folglich $z = -\mathbf{k}_P^2/2\alpha_P$ und ist somit magnetfeldabhängig und negativ. Aus letzterem Grund wird die Hilfs-Boys-Funktion $G_m(z)$ verwendet. Insgesamt ergibt sich das Diagonalelement zu

$$\text{diag}(R_{000,000}^m) \leq \text{diag}(R_{000,000}^0) = \left(U_P \left(\frac{2\alpha_P}{\pi} \right)^{1/4} \right)^2 G_0 \left(\frac{\mathbf{k}_P^2}{2\alpha_P} \right), \quad (2.87)$$

wobei die verbleibenden magnetfeldabhängigen Vorfaktoren sich exakt ausgleichen $K_P K_Q e^{-z} = 1$. Das Cauchy-Schwarz-Screening für das Basisintegral kann somit über die Ungleichung

$$R_{000,000}^m \leq \left[U_P \left(\frac{2\alpha_P}{\pi} \right)^{1/4} \sqrt{G_0 \left(\frac{\mathbf{k}_P^2}{2\alpha_P} \right)} \right] \left[U_Q \left(\frac{2\alpha_Q}{\pi} \right)^{1/4} \sqrt{G_0 \left(\frac{\mathbf{k}_Q^2}{2\alpha_Q} \right)} \right] \quad (2.88)$$

erfolgen. Das Argument der Boys-Funktion verschwindet im feldfreien Limit und diese Ungleichung geht in das harmonische Screening über. Liegt jedoch ein nicht-verschwindendes Magnetfeld vor, so enthält der Ausdruck nun über die Hilfs-Boys-Funktion eine Magnetfeldabhängigkeit.

Um die rechenintensive Auswertung der Boys-Funktion für das Screening zu umgehen, kann über das asymptotische Limit der Hilfs-Boys-Funktion^{175,176}

$$G_0(z) \approx \sum_{k=0}^N \frac{(2k-1)!!}{(2z)^{k+1}}, \quad \Re(z) \geq 0 \quad (2.89)$$

eine Näherung erhalten werden

$$G_0(z) \leq \frac{1}{z}. \quad (2.90)$$

Somit wird das erweiterte Screening (vgl. Abb. 2.5) nach

$$R_{000,000}^m \leq \left[U_P \left(\frac{2\alpha_P}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{\mathbf{k}_P^2/2\alpha_P}} \right] \left[U_Q \left(\frac{2\alpha_Q}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{\mathbf{k}_Q^2/2\alpha_Q}} \right] \quad (2.91)$$

definiert. Da die Näherung in Gleichung 2.90 jedoch bei $z = 0$ eine Singularität besitzt, gilt diese Screening-Variante ausschließlich für $\mathbf{k}_P^2/2\alpha_P \geq 1$. Die Hilfs-Boys-Funktion $G_0(z)$ ist mit der inversen Proportionalität von $1/z$ eine langsam abfallende Funktion, jedoch fällt diese, wie in Abbildung 2.3 zu erkennen, schneller ab als die Boys-Funktion $F_0(z)$, welche mit $1/\sqrt{z}$ abklingt. Folglich kann sich die Berücksichtigung der Hilfs-Boys-Funktion im Screening für große Werte von z lohnen.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Cauchy-Schwarz-Ungleichung eine effiziente und rigorose Möglichkeit zur Abschätzung der Integralwerte liefert, welche sogar den Einfluss des Magnetfeldes berücksichtigt. Ihr Nutzen ist jedoch limitiert. Für hochkontrahierte Basissätze, aber auch für unkontrahierte Basissätze, deren Basisfunktionen im Rahmen von Integralalgorithmen, die dem *General-Contraction*-Schema folgen, in gemeinsamen Schalen zusammengefasst werden, können die Integrale über primitive Basisfunktionen nicht effizient entfernt werden. Um die Berechnung nicht signifikanter Integrale über primitive Basisfunktionen zu umgehen, kann zusätzlich eine approximative Screening-Variante verwendet

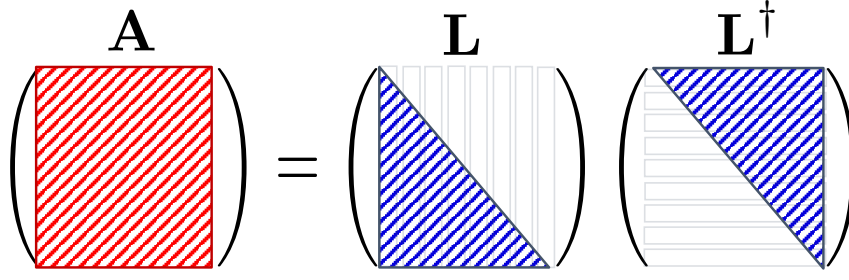


Abb. (2.6): Schematische Darstellung der Cholesky-Zerlegung.

werden. Es zeigt sich, dass die Verwendung des Überlapps der London-Orbitale anstelle des Überlapps der Gauß-Funktionen, welche in magnetfeldfreien Anwendungen standardmäßig verwendet werden, aufgrund der divergierenden Natur der Boys-Funktion im Magnetfeld kein stabiles Screening liefert (siehe Diskussion in Abs. 3.2.2). Im Gegensatz dazu sind, aufgrund der Einführung der Hilfs-Boys-Funktion, das harmonische und das erweiterte Screening separierbar sowie beschränkt und weisen daher einen kontrollierbaren Fehler auf.

Abgesehen von integral-direkten Algorithmen stellen die Zweielektronenintegrale dennoch in vielen Fällen weiterhin die speichertechnische Engstelle in quantenchemischen Berechnungen dar. Die Speicherung und Verarbeitung dieser Integrale kann die momentan verfügbaren Rechenkapazitäten schnell überfordern. Die Cholesky-Zerlegung bietet hier einen Ansatz, welcher ermöglicht, die Integrale in einer rangreduzierten Form darzustellen, ohne einen signifikanten Informationsverlust zu verursachen. Dadurch wird erstens die Effizienz gesteigert und zweitens der Speicherbedarf deutlich reduziert.

2.3. Cholesky-Zerlegung

Die Cholesky-Zerlegung (*Cholesky Decomposition*, CD), erstmals eingeführt durch Cholesky im Anfang des 19. Jahrhunderts,¹⁹⁷ beschreibt die Zerlegung einer hermiteschen, positiv (semi)-definiten Matrix A in eine linke untere Dreiecksmatrix L und ihrer Adjungierten $L^\dagger$

$$\begin{aligned} A &= LL^\dagger \\ &= \sum_J \ell^J \ell^{J\dagger}, \end{aligned} \quad (2.92)$$

welche schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Analog kann die Zerlegung über die Summe der Cholesky-Vektoren ℓ , den Spalten der Dreiecksmatrix L , definiert werden. Damit eine Cholesky-Zerlegung möglich ist, muss gelten, dass die Matrix A positiv (semi)-definit ist.^V Dies bedeutet, dass

$$\epsilon = \mathbf{x}^\dagger A \mathbf{x} \geq 0 \quad (2.93)$$

gilt, wobei ϵ ein Skalar größer gleich null und $\mathbf{x}$ ein beliebiger nicht-verschwindender Vektor ist. Whitten¹²⁰

^VDas Produkt einer quadratischen Matrix L und ihrer Adjungierten $L^\dagger$ bildet eine positiv semi-definite Matrix: $\mathbf{x}^\dagger A \mathbf{x} = \mathbf{x}^\dagger L^\dagger L \mathbf{x} = (L \mathbf{x})^\dagger (L \mathbf{x}) = \mathbf{y}^\dagger \mathbf{y} \geq 0$.

zeigte die Definitheit der Zweielektronenintegrale über den Ansatz

$$\begin{aligned}\epsilon &= \sum_{\mu\nu\sigma\rho} x_{\mu\nu}^*(\mu\nu|\sigma\rho)x_{\sigma\rho} \\ &= \sum_{\mu\nu\sigma\rho} \iint x_{\mu\nu}^* \omega_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \omega_{\nu}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \omega_{\sigma}^*(\mathbf{r}_2) \omega_{\rho}(\mathbf{r}_2) x_{\sigma\rho} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \geq 0.\end{aligned}\quad (2.94)$$

Der Beweis verläuft über Definition der Ladungsdichte

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} x_{\mu\nu} \omega_{\mu}^*(\mathbf{r}) \omega_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (2.95)$$

wodurch der Ausdruck

$$\epsilon = \iint \rho^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.96)$$

erhalten wird. Des Weiteren ist das Potential einer Ladungsdichte $\phi(\mathbf{r})$ gegeben durch das Integral

$$\phi^*(\mathbf{r}_2) = \int \rho^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_1. \quad (2.97)$$

Zusätzlich kann über die Poisson-Gleichung die Ladungsdichte mit dem Potential verknüpft werden

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}). \quad (2.98)$$

Somit ergibt sich für die Eigenwerte der Elektronenabstoßungsintegrale

$$\epsilon = -\frac{1}{4\pi} \int \phi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.99)$$

Mithilfe der Greenschen Identität¹⁹⁸ kann gezeigt werden, dass dieser Ausdruck größer oder gleich null ist

$$\epsilon = \frac{1}{4\pi} \int |\nabla^2 \phi(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r} \geq 0 \quad (2.100)$$

und somit die Zweielektronenintegrale positiv semi-definit sind.^{VI} Beebe und Linderberg⁹⁵ erkannten, dass diese folglich durch die Cholesky-Zerlegung

$$(\mu\nu|\sigma\rho) \approx \sum_{J=1}^{N_{\text{CH}}} L_{\mu\nu}^J L_{\rho\sigma}^{J*} \quad (2.101)$$

faktorisiert sind und nutzten dies erstmals in quantenchemischen Berechnungen aus. Diese Idee wurde erst später durch Koch, Sánchez de Merás und Pedersen⁹⁴ wieder aufgegriffen und popularisiert.^{96–100,103–109,111–116,118,119,123,124,201–203} Im Zuge dieser Arbeit wurde die Cholesky-Zerlegung schließlich auf Integrale über London-Orbitale angewendet.^{106,107,204} Wird die Zerlegung vollständig durchgeführt, dann entspricht der Rang der Zerlegung bzw. die Anzahl der Cholesky-Vektoren N_{CH} der Anzahl der einzigartigen $|\mu\nu\rangle$ -Paare und Gleichung 2.101 ist exakt. Der Vorteil liegt jedoch darin, die Matrix anzunähern, indem die Zerlegung abgebrochen wird. In der Praxis ist somit bei Verwendung der Cholesky-Vektoren der Speicher- und Rechenaufwand von $\mathcal{O}(N^2 N_{\text{CH}})$ deutlich kleiner, als der der vollen Dimension von $\mathcal{O}(N^4)$, da die Anzahl der Cholesky-Vektoren N_{CH} linear mit der Anzahl an Atomorbitalen N skaliert.^{112,113,119}

^{VI}Dies ist äquivalent zu dem Beweis, dass die Coulomb- bzw. Austauschintegrale in Hartree-Fock positiv sind.^{199,200}

Die Bestimmungsgleichungen für die Cholesky-Vektoren ergeben sich aus Gleichung 2.101. Aufteilen der Summe durch Herausziehen des J -ten Cholesky-Vektors, welcher dem Indexpaar $J \rightarrow |\mu\nu\rangle$ zugeordnet werden kann, liefert den Ausdruck

$$(\sigma\rho|\mu\nu) = \sum_{K=1}^{J-1} L_{\sigma\rho}^K L_{\nu\mu}^{K*} + L_{\sigma\rho}^J L_{\nu\mu}^{J*}. \quad (2.102)$$

Umstellen dieser Gleichung nach $L_{\sigma\rho}^J$ resultiert in den Bestimmungsgleichungen

$$L_{\sigma\rho}^J = \frac{1}{L_{\nu\mu}^J} \left[(\mu\nu|\sigma\rho) - \sum_{K=1}^{J-1} L_{\mu\nu}^K L_{\rho\sigma}^{K*} \right], \quad (2.103)$$

$$L_{\nu\mu}^J = L_{\mu\nu}^J = \left((\mu\nu|\nu\mu) - \sum_{K=1}^{J-1} L_{\mu\nu}^K L_{\mu\nu}^{K*} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.104)$$

Umformulierung unter Verwendung der Definition der Fehlermatrix

$$\widetilde{(\mu\nu|\sigma\rho)} = (\mu\nu|\sigma\rho) - \sum_{K=1}^{J-1} L_{\mu\nu}^K L_{\rho\sigma}^{K*} \quad (2.105)$$

ergibt die Kurzschreibweise

$$L_{\sigma\rho}^J = \frac{\widetilde{(\mu\nu|\sigma\rho)}}{\sqrt{\widetilde{(\mu\nu|\nu\mu)}}}. \quad (2.106)$$

Ein zunächst intuitiver Ansatz besteht darin, die Zerlegung schrittweise entlang der Diagonalen vorzunehmen, was jedoch nicht numerisch stabil ist. Stattdessen ist es ratsam, eine alternative Reihenfolge^{VII} zu wählen, die es ermöglicht, zunächst die wichtigsten Vektoren zu Darstellung der Zweielektronenintegrale auszuwählen. Dies kann durch das iterative *pivoting*-Verfahren erfolgen, bei dem das maximale Diagonalelement als Pivotelement dient. Dieses Verfahren kann abgebrochen werden, sobald die Diagonalelemente klein werden und somit die entsprechenden Cholesky-Vektoren einen vernachlässigbaren Beitrag liefern. Sobald das größte aktualisierte Diagonalelement kleiner als das Abbruchkriterium von $\tau = 10^{-\delta}$ ist, ist gewährleistet, dass alle verbleibenden Diagonalelemente, und somit über die Cauchy-Schwarz-Ungleichung auch der Fehler der approximierten Zweielektronenintegrale, kleiner als die gewählte Schranke sind. Der Fehler der Cholesky-Zerlegung ist definiert als Differenz zwischen exakter und genäherter Integralmatrix

$$\widetilde{(\mu\nu|\sigma\rho)} = (\mu\nu|\sigma\rho) - (\mu\nu|\sigma\rho)_{CD}. \quad (2.107)$$

Da die Fehlermatrix $\widetilde{(\mu\nu|\sigma\rho)}$ ebenfalls eine positiv (semi-)definite Matrix ist, gilt die Ungleichung

$$\widetilde{(\mu\nu|\sigma\rho)} \leq \widetilde{(\mu\nu|\nu\mu)}^{\frac{1}{2}} \widetilde{(\sigma\rho|\rho\sigma)}^{\frac{1}{2}} \leq \tau. \quad (2.108)$$

Somit wird mittels der Cholesky-Zerlegung eine rigorose Fehlerkontrolle erreicht. Die Genauigkeit der Näherung ist folglich durch die Wahl des Cholesky-Parameters δ festgelegt.

^{VII}Die Reihenfolge der Diagonalelemente anhand derer die Zerlegung durchgeführt wird, ist frei wählbar. Die Form der daraus resultierenden Cholesky-Vektoren ist jedoch unmittelbar von dieser Reihenfolge abhängig. Eine Dreiecksmatrix wird hierbei streng genommen nur in einem Algorithmus, der schrittweise entlang der Diagonale verläuft, erhalten. In allen anderen Fällen liegt keine Dreiecksmatrix vor.

Die Transformation der auf diese Weise bestimmten Vektoren in die Molekülorbitalbasis (vgl. Gl. 2.32) via

$$L_{\mu q}^J = \sum_{\nu} L_{\mu \nu}^J C_{\nu q}, \quad (2.109)$$

$$L_{pq}^J = \sum_{\mu} C_{\mu p}^* L_{\mu q}^J \quad (2.110)$$

liefert durch Reduktion des Skalenverhaltens von $\mathcal{O}(N^5)$ auf $\mathcal{O}(N^3 N_{\text{CH}})^{95,112}$ eine effiziente Repräsentation der Zweielektronenintegrale in der MO-Basis nach

$$(pq|rs) = \sum_J L_{pq}^J L_{sr}^{J*}. \quad (2.111)$$

Zusammenfassend ist es mithilfe der Cholesky-Zerlegung, deren effiziente Implementierung im Kapitel 3.1 besprochen wird, möglich, durch Abbruch der iterativen Bestimmung eine rigorose Näherung der Zweielektronenintegrale zu erhalten. Auf diese Weise wird der Vierindextensor zu einer Darstellung eines Dreindextensors, bestehend aus den Cholesky-Vektoren, reduziert. Diese rangreduzierte Form weist mit $N_{\text{CH}} N^2$ nicht nur einen deutlich geringeren Speicherbedarf im Vergleich zum vollen Tensor (N^4) auf, sondern auch eine Reduktion des Skalenverhaltens beziehungsweise des Vorfaktors durch eine vorteilhafte Faktorisierbarkeit der Ausdrücke quantenchemischer Rechnungen bei Verwendung der Cholesky-Darstellung anstelle der (MO)-Integrale nach Gleichung 2.101 oder 2.111. An dieser Stelle sollen die Modifikationen erläutert werden, die bei der Zerlegung komplexwertiger Integrale über London-Orbitale berücksichtigt werden müssen.^{106,107,204} In diesem Fall weisen die Zweielektronenintegrale eine vierfache Permutationssymmetrie auf

$$(\mu\nu|\sigma\rho) = (\sigma\rho|\mu\nu) = (\nu\mu|\rho\sigma)^* = (\rho\sigma|\nu\mu)^* \quad (2.112)$$

und die Anzahl der einzigartigen $|\mu\nu\rangle$ -Paare und somit potentiellen Cholesky-Vektoren vergrößert sich von $N(N+1)/2$ auf N^2 .¹⁰⁶ Des Weiteren ist es wichtig zu beachten, dass die Diagonale als $(\mu\nu|\nu\mu)$ definiert ist. Bei Integralen mit vollständiger Permutationssymmetrie wird häufig die dort äquivalente Darstellung $(\mu\nu|\mu\nu)$ verwendet. Diese Äquivalenz ist jedoch im komplexen Fall aufgehoben. Außerdem wird aufgrund der Reduktion der Permutationssymmetrie die Symmetrie der Cholesky-Vektoren $L_{\mu\nu}^J \neq L_{\nu\mu}^J$ gebrochen. Anstelle dessen weisen diese eine modifizierte Symmetrie

$$L_{\sigma\rho}^{J \rightarrow |\mu\nu\rangle} = L_{\rho\sigma}^{J' \rightarrow |\nu\mu\rangle*} \quad (2.113)$$

auf, wobei der Index J der Produktdichte $|\mu\nu\rangle$ und der Index J' der konjugierten Produktdichte $|\nu\mu\rangle$ zugeordnet wird.

Im folgenden Abschnitt 2.3.1 wird die Äquivalenz der Cholesky-Zerlegung zu einer modifizierten Gram-Schmidt-Orthogonalisierung der Atomorbital-Produktdichten gezeigt. Dies entspricht der Entfernung linear abhängiger Produktdichten aus dem Basissatz durch die Cholesky-Zerlegung. Aufgrund der stark linear abhängigen Struktur der Produktdichten für Zweielektronenintegrale in endlichen Magnetfeldern zeigt die Cholesky-Zerlegung eine formelle Verdopplung der Effizienz im Vergleich zum feldfreien Fall, wodurch sie besonders gewinnbringend wird. Des Weiteren kann in Abschnitt 2.3.2 gezeigt werden, dass CD unter Verwendung der Cholesky-Basis äquivalent zu den verwandten Ansätzen *Density-Fitting* (DF) bzw. *Resolution-of-Identity* (RI) ist. Diese Äquivalenz wird in Abschnitt 2.3.3 ausgenutzt, um eine

alternative Formulierung der Bestimmungsgleichung der Cholesky-Vektoren zu definieren und wird ebenfalls in Abschnitt 2.5.1 verwendet, um eine Cholesky-Zerlegung für geometrische Ableitungsintegrale durchzuführen.

2.3.1. Kompression des Raums der Produktdichten

Wie schon durch Beebe und Linderberg⁹⁵ sowie Aquilante und Pedersen^{99,100,119,123} demonstriert, kann die Cholesky-Zerlegung als eine Gram-Schmidt-Orthonormalisierung der Produktdichten $|\mu\nu\rangle$ aufgefasst werden. Hierzu wird die Menge an Produktdichten, welche durch die Cholesky-Zerlegung ausgewählt werden, als Cholesky-Basis $h_J := |\mu\nu\rangle$ definiert. Die orthonormale Cholesky-Basis Q_J kann durch eine Gram-Schmidt-Orthonormalisierung

$$|Q_J\rangle = (\widetilde{|\mu\nu\rangle})^{\frac{1}{2}} \left[|\mu\nu\rangle - \sum_K^{J-1} |Q_K\rangle (Q_K|\mu\nu\rangle) \right] \quad (2.114)$$

aus der nicht-orthonormalen Cholesky-Basis h_J konstruiert werden. Somit wird eine Teilmenge an linear unabhängigen Produktdichten erhalten, welche den vollständigen Raum abdeckt. Dies führt zu einer Kompression des Raumes der Produktdichten, denn annähernd linear abhängige Produktdichten werden, in Abhängigkeit von dem Abbruchkriterium der Zerlegung, verworfen. Gleichmaßen wird dadurch implizit eine optimale Hilfsbasis bestimmt (siehe Abs. 2.3.2).^{123–127} In analoger Weise gilt für die Normierungskonstante

$$(\widetilde{|\mu\nu\rangle}) = |\mu\nu\rangle - \sum_K^{J-1} (\mu\nu|Q_K)^2. \quad (2.115)$$

Die auftretenden Integrale sind durch

$$(\mu\nu|Q_K) = \iint \omega_\mu^*(\mathbf{r}_1) \omega_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} Q_K(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.116)$$

$$(Q_K|\mu\nu) = \iint Q_K^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \omega_\mu^*(\mathbf{r}_2) \omega_\nu(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.117)$$

definiert, wobei insbesondere $(\mu\nu|Q_K)^* = (Q_K|\nu\mu)$ gilt. Die Projektion der Gleichung 2.114 auf die Menge aller Produktdichten $(\sigma\rho|$ liefert

$$(\sigma\rho|Q_{J \rightarrow \mu\nu}) = (\widetilde{|\mu\nu\rangle})^{\frac{1}{2}} \left[(\sigma\rho|\mu\nu) - \sum_K^{J-1} (\sigma\rho|Q_K)(Q_K|\mu\nu) \right]. \quad (2.118)$$

Der Vergleich mit der Bestimmungsgleichung der Cholesky-Vektoren 2.103 zeigt, dass diese Ausdrücke, unter Verwendung der Relation

$$L_{\mu\nu}^J = (\mu\nu|Q_J) \quad \text{und} \quad L_{\rho\sigma}^{J*} = (\rho\sigma|Q_J)^* = (Q_J|\sigma\rho), \quad (2.119)$$

welche die Cholesky-Vektoren mit der orthonormalisierten Cholesky-Basis verknüpft, äquivalent sind. Somit gilt für die Zweielektronenintegrale

$$(\mu\nu|\sigma\rho) = \sum_J (\mu\nu|Q_J)(Q_J|\sigma\rho). \quad (2.120)$$

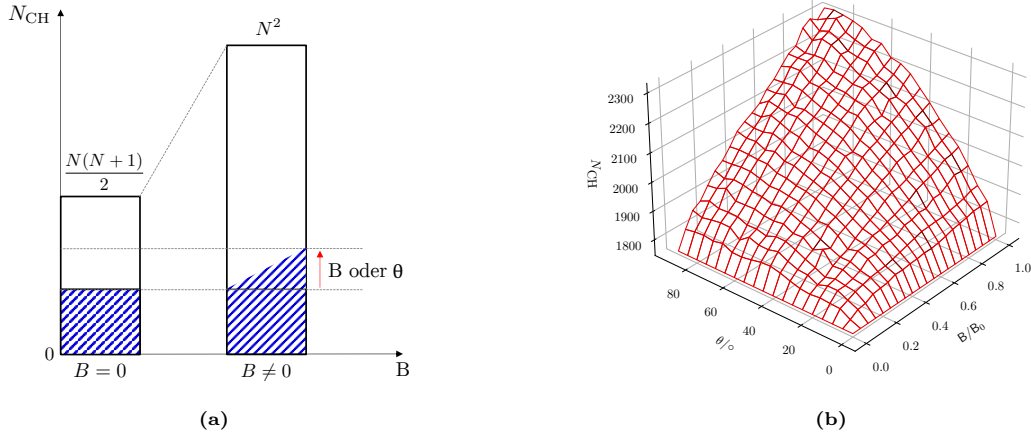


Abb. (2.7): Anzahl der Cholesky-Vektoren des Methylidin-Radikals als Funktion der Magnetfeldstärke B und des Winkels des Magnetfeldvektors bezüglich der Bindungsachse θ . Schematisch (a) und berechnet (b) unter Verwendung der unc-aug-cc-pVQZ-Basis. Der Cholesky-Parameter wurde auf $\delta = 9$ festgelegt. Abbildung 2.7(b) wurde aus [S. Blaschke und S. Stopkowicz, J. Chem. Phys **156**, 044115 (2022)], mit Genehmigung von AIP Publishing, übernommen. © 2022 Autor(en). Publiziert unter exklusiver Lizenz von AIP Publishing.

Der Zusammenhang in Gleichung 2.119 liefert elementare Erkenntnisse über die Eigenschaften der Cholesky-Zerlegung. Die Effizienz der Cholesky-Zerlegung wird maßgeblich davon bestimmt, wie viele linear abhängige Funktionen vom Basissatz entfernt werden können. Dies ist einerseits abhängig von der Größe des Basissatzes, da dieser beim Übergang ins Basissatzlimit zunehmend redundant wird und tritt besonders auf, wenn unkontrahierte oder sehr diffuse Basissätze verwendet werden.^{119,201,205} Andererseits steigt die Anzahl an linearen Abhängigkeiten mit der Systemgröße, da die Anzahl der relevanten Zweielektronenintegrale quadratisch (asymptotisch linear) mit dieser skaliert. Dies resultiert zum einen aus dem exponentiellen Abfall des Überlapps zweier Atomorbitale mit zunehmendem Abstand und zum anderen aus dem $1/r$ -Abfall mit der Distanz zwischen den Ladungsdichten.^{91,184,187,188} Zusätzlich hängt die Anzahl der Vektoren von der Geometrie des Moleküls ab. So argumentieren Aquilante et al.,⁹⁹ dass die Cholesky-Vektoren eines unendlich weit separierten Dimers ausschließlich aus Produktdichten, welche an einem Atom zentriert sind, bestehen, während die Cholesky-Basis für das Dimer im Gleichgewichtsabstand auch Produktdichten enthält, welche an beiden Atomen zentriert sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss eines externen Magnetfelds auf die Zweielektronenintegrale und die damit einhergehenden Änderungen für die Cholesky-Zerlegung in den Referenzen 206 und 106 diskutiert. Für Systeme ohne Feld oder für Atome und lineare Moleküle in parallelen Magnetfeldern sind die Integrale $(\mu\nu|\sigma\rho)$ und $(\nu\mu|\sigma\rho)$ aufgrund der achtfachen Permutationssymmetrie äquivalent und eine der Produktdichten $|\mu\nu)$ und $|\nu\mu)$ wird durch den Orthogonalisierungsschritt entfernt. Sobald ein externes Magnetfeld angelegt wird, weist die Zweielektronenmatrix eine vierfache Permutationssymmetrie auf. Infolgedessen wird die lineare Abhängigkeit aufgehoben und somit können beide, nun orthogonalen, Produktdichten der Cholesky-Basis zugeordnet werden. Ob die Produktdichten tatsächlich der Cholesky-Basis zugeordnet werden, wird numerisch durch das festgelegte Abbruchkriterium bestimmt:

$$(\mu\nu|\sigma\rho) - (\nu\mu|\sigma\rho) \leq 10^{-\delta}. \quad (2.121)$$

Die Differenz zwischen den Integralen skaliert mit dem magnetfeldabhängigen Phasenfaktor der London-Orbitale $\mathbf{k}_P = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu)$. Dadurch treten für kleine Magnetfelder oder fast parallele Magnetfelder

lediglich wenige Produktdichten der Cholesky-Basis bei, deren Anzahl mit der Magnetfeldstärke und über das Kreuzprodukt mit dem Winkel zwischen Magnetfeld und Zentrum der Basisfunktion wächst. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.7(b) anhand des linearen Methyldin-Radikals, in Abhängigkeit von sowohl der Magnetfeldstärke als auch dem Winkel zwischen Bindungsachse und Magnetfeldvektor, dargestellt. In der Praxis zeigte sich, dass die Anzahl an Cholesky-Vektoren linear mit der Systemgröße skaliert. Empirisch nimmt für magnetfeldfreie Rechnungen der numerische Rang der Zerlegung Werte von $N_{\text{CH}} \approx \delta N^{113}$ ($N_{\text{CH}} \approx 3 - 10N$)¹¹⁹ an. Für Systeme in starken Magnetfeldern ist der numerische Rang tendenziell in Abhängigkeit von Feldstärke und Orientierung leicht erhöht. Dennoch sinkt der Kompressionsgrad γ , welcher als Quotient zwischen tatsächlicher und maximaler Dimension definiert ist, da der Nenner einen stärkeren Anstieg auf N^2 aufweist:

$$\gamma(B=0) = N_{\text{CH}}/(N(N+1)/2) \quad 8\text{-fach} , \quad (2.122)$$

$$\gamma(B \neq 0) = N_{\text{CH}}/N^2 \quad 4\text{-fach} . \quad (2.123)$$

Es gilt $\gamma(B \neq 0) < \gamma(B=0)$. Somit ist der Effizienzgewinn durch die Verwendung der Cholesky-Zerlegung bei Rechnungen in endlichen Magnetfeldern besonders groß, da relativ zur maximalen Dimension mehr lineare Abhängigkeiten als im feldfreien Fall entfernt werden, wie in Abbildung 2.7(a) schematisch dargestellt.

2.3.2. Verwandte Näherungsverfahren für Zweielektronenintegrale

Parallel zu den Entwicklungen der Cholesky-Zerlegungstechniken wurde der *Density-Fitting*-Ansatz (DF)^{120,207,208} im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie formuliert und in den folgenden Jahren durch Vahtras et al.²⁰⁹ weiter entwickelt. Der Ansatz basiert auf der Darstellung der Produktdichte $|\mu\nu\rangle$ durch die Entwicklung in einem Hilfsbasissatz $|P\rangle$ über die Entwicklungskoeffizienten $C_{\mu\nu}^P$

$$|\mu\nu\rangle \approx |\widetilde{\mu\nu}\rangle = \sum_P C_{\mu\nu}^P |P\rangle . \quad (2.124)$$

Ziel ist es somit, die Zweielektronenintegrale $(\mu\nu|\sigma\rho)$ zu approximieren

$$(\mu\nu|\sigma\rho) \approx \sum_{PQ} C_{\mu\nu}^P (P|Q) C_{\sigma\rho}^Q . \quad (2.125)$$

Das Zweizentrenintegral der Hilfsbasisfunktionen über den Coulomboperator ist durch

$$(P|Q) = \iint \chi_P^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_Q(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.126)$$

gegeben. Die Entwicklung ist exakt, für eine vollständige Hilfsbasis, welche den Raum der Produktdichten $|\mu\nu\rangle$ aufspannt. In der Praxis wird jedoch als Näherung eine unvollständige Einzentrenbasis verwendet. Um den Fehler des DF-Ansatzes zu minimieren, werden die Entwicklungskoeffizienten optimiert.²¹⁰ Hierzu wird der Fehler $\Delta_{\mu\nu}$ definiert

$$\Delta_{\mu\nu} = |\mu\nu\rangle - |\widetilde{\mu\nu}\rangle \quad (2.127)$$

und die Norm

$$(\Delta_{\mu\nu}|\hat{O}|\Delta_{\mu\nu}) = (\mu\nu|\hat{O}|\mu\nu) - 2 \sum_P C_{\mu\nu}^P (\mu\nu|\hat{O}|P) + \sum_{PQ} C_{\mu\nu}^P (P|\hat{O}|Q) C_{\mu\nu}^Q \quad (2.128)$$

innerhalb einer Metrik $\hat{O}$ minimiert. Null setzen der Ableitung der Norm liefert

$$\frac{\partial}{\partial C_{\mu\nu}^P} (\Delta_{\mu\nu}|\hat{O}|\Delta_{\mu\nu}) = -2(\mu\nu|\hat{O}|P) + 2 \sum_Q (P|\hat{O}|Q) C_{\mu\nu}^Q = 0 \quad (2.129)$$

und somit die Bestimmungsgleichungen für die Entwicklungskoeffizienten

$$\sum_Q (P|\hat{O}|Q) C_{\mu\nu}^Q = (\mu\nu|\hat{O}|P). \quad (2.130)$$

In den ersten Arbeiten zu DF wurde häufig die Überlapp-Metrik^{207,209} $\hat{O} = \delta_{\mu\nu}$ verwendet. Für periodische Systeme wurde eine gedämpfte Coulomb-Metrik $\hat{O} = \text{erfc}(\omega r_{12})/r_{12}$ vorgeschlagen.²¹¹ Des Weiteren wurde, um einen langsamen Abfall der Entwicklungskoeffizienten zu umgehen, eine lokale Metrik definiert.^{212,213} Inzwischen hat sich jedoch die Wahl der Coulomb-Metrik $\hat{O} = \frac{1}{r_{12}}$ durchgesetzt. Denn der Fehler, gegeben durch den Unterschied zu dem exakten Integral, skaliert in der Coulomb-Metrik, durch das Verschwinden der Fehler erster Ordnung, quadratisch mit dem Fehler der Entwicklung. Für beliebige Metriken kann ein Ansatz gewählt werden, welcher frei von Fehlern erster Ordnung ist, indem die linearen Terme explizit in der Näherung berücksichtigt werden. Dunlap argumentierte folglich für den robusten Ansatz.^{214–217} Im Folgenden wird ausschließlich die Coulomb-Metrik verwendet. Einsetzen der Definition des optimalen Entwicklungskoeffizienten in die Coulomb-Metrik

$$\sum_Q (P|Q) C_{\mu\nu}^Q = (\mu\nu|P) \quad (2.131)$$

in den Ausdruck der Zweielektronenintegrale liefert

$$(\mu\nu|\sigma\rho) \approx \sum_{PQ} (\mu\nu|P) (P|Q)^{-1} (Q|\sigma\rho). \quad (2.132)$$

Dieser Ansatz entspricht dem Einschub der inneren Projektion

$$1 = \sum_{PQ} |P\rangle (P|Q)^{-1} \langle Q| \quad (2.133)$$

einer nicht-orthonormalen Hilfsbasis P und Q innerhalb der Coulomb-Metrik in den Ausdruck der Zweielektronenintegrale, weshalb die Bezeichnung *Resolution-of-Identity* (RI) häufig als Synonym verwendet wird. Die ersten Arbeiten und Namensgeber des RI-Ansatzes gehen auf Feyereisen et al.¹²² und Komornicki und Fitzgerald²¹⁸ zurück, welche eine orthonormale Basis^{VIII} $1 = \sum_P |P\rangle \langle P|$ mit $(P|Q) = \delta_{PQ}$ verwenden, und somit die innere Projektion⁹⁵

$$(\mu\nu|\sigma\rho) \approx \sum_P (\mu\nu|P) (P|\sigma\rho) \quad (2.134)$$

^{VIII}Auch der RI-Ansatz kann in einer beliebigen Metrik definiert werden. Beispielsweise ist die Überlapp-Metrik in einer nicht-orthonormalen Basis als $1 = \sum_{PQ} |P\rangle S_{PQ}^{-1} \langle Q|$ definiert.

ausnutzen. Der Vergleich mit Gleichung 2.101 beziehungsweise 2.120 zeigt, dass auch die Cholesky-Zerlegung und der RI-Ansatz identisch sind, wenn die orthonormale Cholesky-Basis $P := Q_J$ als Hilfsbasis zur inneren Projektion verwendet wird.¹²³

Typischerweise wird für den RI-Ansatz jedoch anstelle der Cholesky-Basis eine optimierte Einzentrenbasis gewählt. Die Cholesky-Basis enthält dahingegen auch Produktdichten deren Atomorbitale an zwei verschiedenen Kernen zentriert sind. Der Vorteil der Verwendung von Einzentrenbasissätzen liegt darin, dass innerhalb von RI die Integrale von Vier- zu Dreizentrenintegralen übergehen und, dass die Größe der Hilfsbasis kleiner ist, als die Cholesky-Basis ($N_{\text{aux}} < N_{\text{CH}}$). Des Weiteren ist, bei Verwendung einer Einzentren-Hilfsbasis, die volle reelle Permutationssymmetrie

$$(\mu\nu|P) = (P|\mu\nu) = (\nu\mu|P)^* = (P|\nu\mu)^* \quad (2.135)$$

gegeben.^{61,72} In diesem Fall sind die Basisfunktionen der Produktdichten, welche die Hilfsbasisfunktionen definieren, am selben Kern zentriert. Dadurch verschwinden die magnetfeldabhängigen Phasenfaktoren der London-Orbitale, wie in der Diskussion der symmetrischen Cholesky-Vektoren in Gleichung 3.13 gezeigt. Aufgrund dieser beiden Argumente sind RI-Implementierungen effizienter als jene der Cholesky-Zerlegung. Eine Optimierung der Hilfsbasissätze ist jedoch nicht trivial, da ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Basissatzgröße abzuwägen ist. Die Generierung eines Basissatzes erfordert eine Optimierung für jedes Atom hinsichtlich der verwendeten Methode.¹²⁴ Dies ist nicht nur ein großer Aufwand, sondern führt auch zu einer unausgewogenen Reproduktion der Energiewerte, da diese zu den Energien der entsprechenden Methoden verzerrt sind. Eine systematische Fehlerkontrolle und Verbesserung der Genauigkeit sind nicht gegeben. Für Rechnungen ohne externes Magnetfeld wurde die routinemäßige Anwendung der RI-Techniken erst durch die Einführung einer Vielzahl an voroptimierten Basissätzen zur Behandlung der Coulomb- und Austauschbeiträge (RI-J und RI-K) durch Eichkorn et al.^{219,220} und Weigend et al.^{221–224} in den 1990er Jahren popularisiert. In den folgenden Jahren wurden automatische Algorithmen^{123–127} entwickelt, welche die Generierung von RI-Hilfsbasissätzen ermöglichen.

Für Berechnungen unter Anwesenheit eines externen Magnetfeldes ist zu berücksichtigen, dass diese Basissätze nicht zwangsläufig außerhalb des Bereichs, für den sie optimiert wurden, gültig sind. Denn die Genauigkeit der Hilfsbasis wird durch ihre Fähigkeit bestimmt, den Raum der Produktdichten abzudecken. RI-Hilfsbasissätze wurden jedoch bisher ausschließlich für den feldfreien Fall optimiert und eine automatische Generierung für Methoden im Magnetfeld ist derzeit ebenfalls nicht verfügbar.

Die Berücksichtigung der Magnetfeldeffekte ist allerdings essentiell, denn die Anisotropie des Magnetfeldes erfordert eine hohe Flexibilität des Basissatzes. Dies zeigte sich bereits in Abschnitt 2.3.1 als erhebliche Veränderung der Cholesky-Basis durch das Einschalten eines externen Magnetfeldes. Als formal optimale Hilfsbasis entsprechen diese Veränderungen der Cholesky-Basis gleichermaßen den steigenden Anforderungen an die zu generierende Hilfsbasis. Des Weiteren ist eine offene Frage, inwiefern diese Effekte durch eine im Magnetfeld optimierte Einzentrenbasis erfasst werden können. Referenz 72 zeigt, dass bei der Verwendung einer RI-Basis, welche für Rechnungen ohne externes Magnetfeld optimiert wurde, Fehler in der Größenordnung von 10^{-4} Hartree auftreten, die mit der Stärke des Magnetfeldes steigen. Die Basis wird somit zunehmend ungeeigneter, um das System zu beschreiben.

Die Cholesky-Zerlegung liefert hingegen die formal optimale Hilfsbasis mit einer rigorosen Fehlerkontrolle. Referenz 225 zeigt, dass bereits durch die Wahl eines Cholesky-Parameters von $\delta = 4$ die Genauigkeit der RI-Basis erreicht werden kann. Zusätzlich wird durch die direkte Bestimmung der Cholesky-Basis für jedes System die notwendige Flexibilität der Basis gewährleistet und ist somit besonders für hochgenaue quantenchemische Rechnungen in starken Magnetfeldern unabdingbar.

Tab. (2.1): Vergleich der Näherungsansätze für Zweielektronenintegrale.

	Resolution of Identity	Cholesky-Zerlegung
Genauigkeit	⊖ Fehler festgelegt durch Wahl der Hilfsbasis und Metrik	⊕ Rigorose Fehlerkontrolle und systematisch verbesserbar
Flexibilität	⊖ Systemabhngige Optimierung eines Basissatzes	⊕ Optimale Hilfsbasis
Effizienz	⊕ Dreizentrenintegrale	⊖ Vierzentrenintegrale
Lokal	⊖ Nicht lokal	⊕ Inhärent lokal ^{100,124,213}
Definitheit	⊖ Nicht positiv-semidefinit außerhalb der Coulomb-Metrik ²¹³	⊕ Positiv-semidefinit

Ein Überblick über den Vergleich der Eigenschaften zwischen RI und CD ist in Tabelle 2.1 aufgelistet. Die Cholesky-Zerlegung erweist sich aufgrund ihrer Genauigkeit, rigorosen Fehlerkontrolle sowie Flexibilität als bevorzugte Methode für die Anwendungen dieser Arbeit, welche eine hochgenaue Beschreibung des Systems erfordern. Dies wird des Weiteren dadurch gestützt, dass die Auswertung der Vierzentrenintegrale für die meisten *post*-Hartree-Fock-Methoden, wie beispielsweise die Coupled-Cluster-Theorie, keinen Engpass darstellt, und die bessere Effizienz von RI gegenüber CD kaum relevant ist. Aber auch für Anwendungen, in denen die Integralberechnung zeitbestimmend ist, kann über eine modifizierte Cholesky-Zerlegung (1C-CD) eine Einzentrenbasis generiert werden.^{119,123,124} Hierzu werden ausschließlich die Produktdichten, die an einem gemeinsamen Kern zentriert sind, in die Cholesky-Basis aufgenommen.

2.3.3. Zwei-Schritt-Verfahren der Cholesky-Zerlegung

Die Äquivalenz zwischen RI und der Cholesky-Zerlegung bei Verwendung der Cholesky-Basis bildet die Motivation für den Zwei-Schritt-Algorithmus zur Bestimmung der Cholesky-Vektoren, welcher erstmals durch Aquilante et al.¹⁰⁰ eingeführt und von Folkestad et al.¹⁰³ sowie Zhang et al.¹⁰⁴ erweitert wurde. Aufgrund der erhöhten Effizienz im Vergleich zum Ein-Schritt-Schema setzte sich dieser in den letzten Jahren durch,^{118,226} darunter auch in der Behandlung von störungstheoretischen und endlichen Magnetfeldern.^{107,111,204} Letztere Entwicklung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit. Im Zwei-Schritt-Verfahren wird in einem ersten Schritt die Cholesky-Basis $|h\rangle$ bestimmt. Dies erfolgt analog zum Ein-Schritt-Algorithmus (vgl. Abs. 3.1.1) nach den Bestimmungsgleichungen 2.103 und 2.104, ohne dabei die vollen Vektoren aufzubauen. In einem zweiten Schritt werden dann die Cholesky-Vektoren nach Gleichung 2.139 bestimmt.

Die Formulierung des RI-Ansatzes innerhalb der nicht-orthogonalen Cholesky-Basis lautet

$$(\mu\nu|\sigma\rho) = \sum_{KL} (\mu\nu|h_K) (h_K|h_L)^{-1} (h_L|\sigma\rho) . \quad (2.136)$$

Eine Cholesky-Zerlegung der Metrik $S_{KL} = (h_K|h_L)$ nach

$$\mathbf{S} = \mathbf{M}\mathbf{M}^\dagger \quad (2.137)$$

liefert unter Verwendung der Identität $(\mathbf{A}\mathbf{B})^{-1} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}^{-1}$ zweier beliebiger quadratischer Matrizen $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$ und der Einführung der Definition der Inversen der adjungierten Matrix $\mathbf{M}^{-\dagger} = (\mathbf{M}^\dagger)^{-1}$ den

Ausdruck für die Zweielektronenintegrale

$$\begin{aligned}
(\mu\nu|\sigma\rho) &= \sum_{KL} (\mu\nu|h_K) (\mathbf{M}\mathbf{M}^\dagger)^{-1}_{KL} (h_L|\sigma\rho) \\
&= \sum_{KL} (\mu\nu|h_K) (\mathbf{M}^{-\dagger}\mathbf{M}^{-1})_{KL} (h_L|\sigma\rho) \\
&= \sum_J \left[\sum_K (\mu\nu|h_K) (\mathbf{M}^{-\dagger})_{KJ} \right] \left[\sum_L (\mathbf{M}^{-1})_{JL} (h_L|\sigma\rho) \right].
\end{aligned} \tag{2.138}$$

Durch Vergleich mit Gleichung 2.101 wird die Bestimmungsgleichung der Cholesky-Vektoren des zweiten Schritts erhalten:

$$L_{\mu\nu}^J = \sum_K (\mu\nu|h_K) (\mathbf{M}^{-\dagger})_{KJ}. \tag{2.139}$$

Formal skaliert das Zwei-Schritt-Verfahren analog zu dem konventionellen Verfahren (vgl. Gl. 2.103) mit $\mathcal{O}(N_{\text{CH}}^2 N^2)$. Der Vorteil besteht darin, dass, sofern die Cholesky-Basis in dem ersten Schritt bestimmt wurde, der Aufbau der Cholesky-Vektoren in dem zweiten Schritt nach Gleichung 2.139 durch effiziente Bibliotheksroutinen²²⁷ in einem Block durchgeführt werden kann. Aufgrund dieser Reformulierung der Bestimmungsgleichungen ist der Zwei-Schritt-Algorithmus deutlich leistungsfähiger.

2.4. Hartree-Fock-Theorie

In der Hartree-Fock-Theorie^{228–230} wird der Energieerwartungswert

$$E_{\text{HF}} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \tag{2.140}$$

minimiert. Nach dem Variationsprinzip ist der Energieerwartungswert E_{HF} größer als die exakte Grundzustandsenergie E_0 . Als Testwellenfunktion Ψ wird, aufgrund ihrer Fähigkeit die elektronischen Eigenschaften wiederzugeben, eine Slaterdeterminante gemäß Gleichung 2.30 verwendet. Minimierung des Energieerwartungswertes bezüglich der MO-Koeffizienten liefert die optimalen Spinorbitale φ zur niedrigsten Energie innerhalb der Basissatznäherung. Um die Orthonormalität der N Spinorbitale $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ zu gewährleisten, wird diese über die Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren als Nebenbedingung im Lagrange-Funktional hinzugefügt

$$\mathcal{L}_{\text{HF}} = E_{\text{HF}} - \sum_{ij}^N \varepsilon_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}). \tag{2.141}$$

Die Hartree-Fock-Energie ist

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i^N \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \varphi_i | \hat{J}_j - \hat{K}_j | \varphi_i \rangle \tag{2.142}$$

$$= \sum_i^N \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle) \tag{2.143}$$

und besteht aus den Beiträgen des Eielektronenhamiltonoperators $\hat{h}$, welcher die kinetische Energie der Elektronen, die Kern-Elektron-Wechselwirkung und die magnetfeldabhängigen para- und diamagne-

tischen Wechselwirkungen beschreibt, sowie aus den Beiträgen der Coulomb- und Austauschoperatoren

$$\langle \varphi_i | \hat{J}_j | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle = \iint \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.144)$$

$$\langle \varphi_i | \hat{K}_j | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle = \iint \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_j(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.145)$$

Diese beschreiben die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als Coulombwechselwirkung eines Elektrons mit einem gemittelten Feld aller anderen Elektronen sowie die Austauschwechselwirkung, welche eine Verringerung der Coulombrepulsion aufgrund der Fermi-Korrelation als Folge des Pauli-Prinzips zweier Elektronen mit gleichem Spin beschreibt. Minimierung des Lagrange-Funktional liefert die allgemeinen Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{F}_{\text{HF}} \varphi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \varphi_j. \quad (2.146)$$

Die Spinorbitale, welche einen stationären Energieerwartungswert liefern, sind jedoch nicht einzigartig. Der Energieerwartungswert ist invariant bezüglich einer Rotation der besetzten Spinorbitale. Es ist folglich immer möglich, eine unitäre Transformation einzuführen, welche die Orbitale rotiert, sodass die Matrix der Orbitalenergien diagonal wird ($\varepsilon_{ij} = 0$ für $i \neq j$). Das vereinfacht die allgemeinen zu den kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{F}_{\text{HF}} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (2.147)$$

Diese stellen ein (Pseudo-)Eigenwertproblem dar. Die Spinorbitale φ_i sind die Eigenfunktionen des Fock-Operators

$$\hat{F}_{\text{HF}} = \hat{h} + \sum_j^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j), \quad (2.148)$$

zu den Orbitalenergien ε_i als Eigenwert. Die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen erfolgt iterativ, da die Hartree-Fock-Gleichungen über die Coulomb- und Austauschoperatoren $\hat{J}_j$ und $\hat{K}_j$ selbst abhängig von den Orbitalen φ_j - der gesuchten Lösung - sind.

2.4.1. Spinintegration der Hartree-Fock-Gleichungen

Um die HF-Gleichungen weiter zu vereinfachen, kann eine Integration über die Spinvariable σ (vgl. Gl. 2.31) durchgeführt werden. Dadurch werden die Gleichungen über Spinorbitale φ in Gleichungen über Ortsorbitale ϕ überführt. Dabei werden verschiedene Ansätze unterschieden. Der *Restricted* Hartree-Fock-Ansatz (RHF), in dem Elektronen des α - und β -Spin dasselbe Ortsorbital besetzten sowie der *Unrestricted* Hartree-Fock-Ansatz²³¹ (UHF), in dem die Elektronen unterschiedliche Ortsorbitale aufweisen.^{IX}

Letzterer Ansatz wird für offenschalige Moleküle verwendet. In diesem Fall ist die Anzahl an α - und β -Elektronen unterschiedlich ($N_\alpha \neq N_\beta$). Während die Coulombwechselwirkung für alle Elektronen gleich bleibt, so wirken auf α - und β -Elektronen unterschiedliche Austauschwechselwirkungen, wodurch im Allgemeinen $\phi^\alpha \neq \phi^\beta$ gilt.

^{IX}Zusätzlich existiert der *Restricted Open-Shell* Hartree-Fock-Ansatz²³² (ROHF). Innerhalb von ROHF wird ein gemischter Ansatz gewählt, in welchem sowohl geschlossenschalige Orbitale als auch offenschalige einfach besetzte Orbitale angenommen werden. Die Beschreibung dieser beiden Orbitalsätze sowie deren Kopplung definiert den ROHF-Ansatz. Dieser kann ebenfalls als eingeschränkter UHF-Ansatz, in welchem als Nebenbedingung die Spinkontamination minimiert wird, verstanden werden.²³³

Es resultiert jeweils ein Satz an Hartree-Fock-Gleichungen für jede Spinausrichtung

$$\hat{F}_{\text{UHF}}^{\alpha} \phi_i^{\alpha} = \varepsilon_i^{\alpha} \phi_i^{\alpha} , \quad (2.149)$$

$$\hat{F}_{\text{UHF}}^{\beta} \phi_i^{\beta} = \varepsilon_i^{\beta} \phi_i^{\beta} . \quad (2.150)$$

Im Folgenden werden ausschließlich die Gleichungen zur Beschreibung der Wechselwirkungen der α -Elektronen diskutiert. Aufgrund der Spinsymmetrie werden analoge Ausdrücke für die β -Elektronen erhalten. Der Fock-Operator

$$\hat{F}_{\text{UHF}}^{\alpha} = \hat{h} + \sum_j^{N_{\alpha}} \left(\hat{J}_j^{\alpha} - \hat{K}_j^{\alpha} \right) + \sum_j^{N_{\beta}} \hat{J}_j^{\beta} \quad (2.151)$$

umfasst die Coulombwechselwirkungen eines α -Elektrons mit allen Elektronen, unabhängig von der Spinausrichtung, und die Austauschwechselwirkungen alleinig mit den Elektronen desselben Spins. Die Zweielektronenterme sind in Analogie zu den Definitionen der Gleichungen 2.144 und 2.145 nun als Integrale über Ortsorbitale definiert:

$$\langle \phi_i^{\alpha} | \hat{J}_j^{\beta} | \phi_i^{\alpha} \rangle = \langle \phi_i^{\alpha} \phi_j^{\beta} | \phi_i^{\alpha} \phi_j^{\beta} \rangle , \quad (2.152)$$

$$\langle \phi_i^{\alpha} | \hat{K}_j^{\beta} | \phi_i^{\alpha} \rangle = \langle \phi_i^{\alpha} \phi_j^{\beta} | \phi_j^{\beta} \phi_i^{\alpha} \rangle . \quad (2.153)$$

Der RHF-Ansatz gilt für geschlossenschalige Moleküle. In diesem Fall sind alle Ortsorbitale doppelt besetzt und die Anzahl der α - und β -Elektronen identisch ($N_{\alpha} = N_{\beta}$). Unabhängig von der Spinausrichtung eines Elektrons wirken die gleichen Coulomb- und Austauschwechselwirkungen, es werden die selben Ortsorbitale besetzt $\phi = \phi^{\alpha} = \phi^{\beta}$, sodass die Gesamtzahl an Orbitalen halbiert wird ($N/2$). Die Gleichungen 2.149 bis 2.153 vereinfachen sich zu einem Satz an Gleichungen. Es ergibt sich die *Restricted* Hartree-Fock-Gleichung

$$\hat{F}_{\text{RHF}} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.154)$$

mit dem Fock-Operator

$$\hat{F}_{\text{RHF}} = \hat{h} + \sum_j^{N/2} \left(2\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) \quad (2.155)$$

bestehend aus den Coulomb- $\hat{J}$ und Austauschoperatoren $\hat{K}$. Entsprechend lassen sich die Coulomb- und Austauschintegrale schreiben als:

$$\langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle , \quad (2.156)$$

$$\langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle . \quad (2.157)$$

2.4.2. Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen innerhalb der Atomorbitalbasis

Anstelle eines analytischen oder numerischen Ausdrucks für die Ortsorbitale wird im LCAO-Ansatz, wie in Gleichung 2.32 gezeigt, eine Entwicklung der Ortsorbitale in einer endlichen Basis durchgeführt. Die Verwendung dieses Ansatzes in den Hartree-Fock-Gleichungen liefert:

UHF

Die Pople-Nesbet-Gleichungen²³¹ lauten

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\varepsilon}^\alpha. \quad (2.158)$$

Die Elemente der Fock-Matrix sind in Atomorbitalbasis gegeben durch:

$$F_{\mu\nu}^\alpha = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma\rho} \left(D_{\sigma\rho}^{\text{tot}} \langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle - D_{\sigma\rho}^\alpha \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle \right) \quad (2.159)$$

mit der Einelektronendichtematrix

$$D_{\sigma\rho}^{\text{tot}} = D_{\sigma\rho}^\alpha + D_{\sigma\rho}^\beta, \quad D_{\sigma\rho}^\alpha = \sum_{j=1}^{N_\alpha} c_{\sigma j}^{\alpha*} c_{\rho j}^\alpha. \quad (2.160)$$

RHF

Die Roothaan-Hall-Gleichungen^{199,234} lauten

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (2.162)$$

Die Elemente der Fock-Matrix sind in Atomorbitalbasis gegeben durch:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho} \left(\langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle \right) \quad (2.163)$$

mit der Einelektronendichtematrix

$$D_{\sigma\rho} = 2 \sum_{j=1}^{N_e/2} c_{\sigma j}^* c_{\rho j}. \quad (2.164)$$

Damit resultiert der finale UHF-Energieausdruck

$$E_{\text{UHF}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left(D_{\mu\nu}^\alpha [h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^\alpha] + D_{\mu\nu}^\beta [h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^\beta] \right). \quad (2.161)$$

Damit resultiert der finale RHF-Energieausdruck

$$E_{\text{RHF}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} [h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}]. \quad (2.165)$$

Die verbleibenden Terme sind die Koeffizientenmatrix $\mathbf{C}$, die Überlappmatrix $\mathbf{S}^X$ und die Matrix der Orbitalenergien $\boldsymbol{\varepsilon}$.

Auch hier existiert für UHF ein zweiter Satz an analogen Gleichungen zur Beschreibung der β -Elektronen. Diese sind über den Coulombbeitrag des Fock-Operators miteinander gekoppelt und müssen somit gleichzeitig gelöst werden. Die Lösung der Roothaan-Hall- bzw. der Pople-Nesbet-Gleichungen erfolgt mittels des iterativen SCF-Verfahrens (*Self Consistent Field*). Es wird eine Wahl für die MO-Koeffizienten zur Darstellung der Ortsorbitale angenommen und ebendiese anschließend variiert, bis die Hartree-Fock-Energie stationär ist.

2.5. Geometrieoptimierung

Wirkt ein starkes externes Magnetfeld auf ein Molekül, so resultiert aufgrund des Einflusses der magnetischen Lorentz-Kräfte eine Veränderung der Elektronenstruktur. Es erfolgt im Allgemeinen eine Stabilisierung von offenschaligen Zuständen mit hohen negativen Erwartungswerten der Drehimpulsquantenzahl durch die Beiträge der Spin- und Orbital-Zeeman-Terme. Bindungen werden stabiler mit wachsender Magnetfeldstärke und die Bindungsabstände verkürzen sich durch die stärkere Lokalisierung der Elektronen an den Atomkernen.¹⁸ Dies in Verbindung mit der damit einhergehenden Veränderung der Elektronenstruktur und Gleichgewichtsgeometrie resultiert insgesamt in einer neuen Chemie, die häufig im Widerspruch zur üblichen chemischen Intuition steht. Beispielsweise tritt ein neuartiger Bindungsmechanismus für formal ungebundene Moleküle, das *perpendicular paramagnetic bonding*, auf, was zur Bildung von exotischen Spezies führen kann, welche ohne externes Magnetfeld nicht stabil sind.²²

^XDie Außerdiagonalelemente der Überlappmatrix verschwinden nicht zwangsläufig, da die Basisfunktionen im Gegensatz zu den Molekülorbitalen nicht orthogonal zueinander sind.

Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie ermöglichen es, ein tieferes Verständnis für die Chemie unter solchen Bedingungen zu erhalten. Dies wurde erstmals durch die Einführung der analytischen HF-Gradienten von Tellgren et al.⁵⁹ realisiert, wonach DFT-^{73,235,236} und zunächst numerische und anschließend analytische CC-Entwicklungen^{83,237,238} folgten.

Die Auswertung und Speicherung der hierfür benötigten Ableitungen der Zweielektronenintegrale nach den Kernkoordinaten $\mathbf{R}_M$ der M -Kerne ist jedoch sehr aufwändig. Naiverweise wäre somit die Berechnung von $3M$ Sätzen an Ableitungsintegralen nötig. Da jedoch die Ableitung einer Basisfunktion nur einen Beitrag liefert, wenn sie bezüglich des Zentrums der Basisfunktion erfolgt und ansonsten verschwindet

$$\left. \frac{d\omega_\mu}{d\mathbf{R}_\kappa} \right|_{\kappa \neq \mu} = 0, \quad \text{woraus folgt} \quad \left. \frac{d(\mu\nu|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_\kappa} \right|_{\kappa \neq \mu, \nu, \sigma, \rho} = 0, \quad (2.166)$$

wird lediglich das Zwölfwache des Speicherbedarfs benötigt. Die Menge der $3M$ Ableitungsintegrale reduziert sich auf ein Satz an Ableitungen nach den vier Zentren jeweils entlang der drei Raumkoordinaten

$$\left\{ \frac{d(\mu\nu|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_M} \right\} = \left\{ \frac{d(\mu\nu|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_\mu}, \frac{d(\mu\nu|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_\nu}, \frac{d(\mu\nu|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_\sigma}, \frac{d(\mu\nu|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_\rho} \right\}. \quad (2.167)$$

Auch wenn dieser Speicherbedarf in der Praxis durch den integral-direkten Aufbau des Gradienten teilweise verringert wird, limitiert dieser Schritt dennoch die Anwendbarkeit. In Analogie zu Abschnitt 2.3 bietet sich die Cholesky-Zerlegung an, um diese Limitationen aufzuheben. Schon für die Zweielektronenintegrale zeigte sich in der Diskussion der Abschnitte 2.3.1, dass dies vor allem im Magnetfeld effizient ist. Denn durch die Aufhebung der Permutationssymmetrie werden viele linear abhängige Produktdichten dem Basissatz hinzugefügt, welche die Cholesky-Zerlegung effektiv entfernt. Im Folgenden wird die Anwendung der Cholesky-Zerlegung auf die Ableitungsintegrale und die anschließende Verwendung der CD-Repräsentation der Ableitungsintegrale für den Aufbau des Hartree-Fock-Gradienten diskutiert. Die Ableitungsintegrale basieren hierbei auf der Arbeit von Tellgren et al.⁵⁹ und der Implementierung von Oswald et al.²³⁸ in dem verwendeten Modul `mint`²³⁹ des Programmpakets CFOUR.^{240,241}

2.5.1. Cholesky-Zerlegung der geometrischen Ableitungsintegrale

Die Idee der Cholesky-Zerlegung der Ableitungsintegrale über Gauß-Funktionen geht auf die Arbeiten von Aquilante et al.,⁹⁹ Oswald et al.²⁴² und Schnack-Petersen et al.¹¹⁸ zurück. Im Zuge dieser Dissertation erfolgt die Erweiterung auf die geometrische Ableitung von Zweielektronenintegralen über London-Orbitale. Mit diesen Entwicklungen ist es möglich Geometrieoptimierungen in einem endlichen Magnetfeld durchzuführen.

In Anlehnung an den Zwei-Schritt-Algorithmus (Abs. 2.3.3) sind über die Gleichung 2.134 auch die geometrischen Ableitungen der Integralmatrix zugänglich. Hierzu wird der Ausdruck nach den Koordinaten der Kerne $\mathbf{R}_M$ abgeleitet, womit sich

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu\nu|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_M} &= \sum_{KL} \frac{d(\mu\nu|h_K)}{d\mathbf{R}_M} (h_K|h_L)^{-1} (h_L|\sigma\rho) \\ &\quad + \sum_{KL} (\mu\nu|h_K) (h_K|h_L)^{-1} \frac{d(h_L|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_M} \\ &\quad + \sum_{KL} (\mu\nu|h_K) \frac{d(h_K|h_L)^{-1}}{d\mathbf{R}_M} (h_L|\sigma\rho) \end{aligned} \quad (2.168)$$

ergibt. Definition des transformierten Cholesky-Vektors

$$Z_{\mu\nu}^K = \sum_L (h_K|h_L)^{-1} (h_L|\mu\nu) = \sum_L (\mu\nu|h_L) (h_L|h_K)^{-1} \quad (2.169)$$

liefert unter Ausnutzung der Identität

$$\frac{d\mathbf{S}^{-1}}{d\mathbf{R}_M} = -\mathbf{S}^{-1} \frac{d\mathbf{S}}{d\mathbf{R}_M} \mathbf{S}^{-1} \quad (2.170)$$

der Ableitung des Überlapps der Cholesky-Basis $S_{KL} = (h_K|h_L)$ den folgenden Ausdruck für die Cholesky-Darstellung der geometrischen Ableitungsintegrale:

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu\nu|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_M} &= \sum_K \frac{d(\mu\nu|h_K)}{d\mathbf{R}_M} Z_{\sigma\rho}^K + \sum_K Z_{\mu\nu}^K \frac{d(h_K|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_M} \\ &\quad - \sum_{KL} Z_{\mu\nu}^K \frac{d(h_K|h_L)}{d\mathbf{R}_M} Z_{\sigma\rho}^L. \end{aligned} \quad (2.171)$$

Ableitungsintegrale sind im Prinzip auch über die Ableitung der Bestimmungsgleichungen 2.101 und 2.103 zugänglich, wie es in Referenz 113 diskutiert wurde. Jedoch benötigt dieser Ansatz jeweils einen Satz an abgeleiteten Cholesky-Vektoren für jede Kernkoordinate. Durch diesen erhöhten Speicher- und Rechenaufwand wird die hier vorgestellte Bestimmung über den Zwei-Schritt-Algorithmus innerhalb der RI-Formulierung bevorzugt.

2.5.2. Aufbau des geometrischen Hartree-Fock-Gradienten

Um eine Geometrieoptimierung zur Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur eines Moleküls durchzuführen, werden die geometrischen Gradienten der Energie benötigt. Diese sind über die Ableitung der HF-Energie nach den Kernkoordinaten definiert. Da das Hellmann-Feynman-Theorem^{243,244} für Ableitungen nach den Kernkoordinaten nicht gilt, wird anstelle der Energie das Lagrange-Funktional minimiert

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{HF}}}{d\mathbf{R}_M} &= \frac{d\mathcal{L}_{\text{HF}}}{d\mathbf{R}_M} = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{HF}}}{\partial \mathbf{R}_M} + \sum_{\mu i} \underbrace{\frac{\partial \mathcal{L}_{\text{HF}}}{\partial c_{\mu i}}}_{=0} \frac{\partial c_{\mu i}}{\partial \mathbf{R}_M} \\ &= \frac{\partial E_{\text{HF}}}{\partial \mathbf{R}_M} + \sum_{\mu\nu} w_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_M}. \end{aligned} \quad (2.172)$$

Hierbei wurde die energiegewichtete Dichtematrix

$$w_{\mu\nu} = \sum_{ij} c_{\mu i}^* \varepsilon_{ij} c_{\nu j} \quad (2.173)$$

und die Überlappmatrix $S_{\mu\nu} = (\omega_\mu|\omega_\nu)$ eingeführt. Durch diesen Ansatz kann die Ableitung der MO-Koeffizienten nach den Kernkoordinaten umgangen werden,^{245,246} da das Lagrange-Funktional aufgrund der Variation stationär bezüglich der MO-Koeffizienten ist ($\frac{\partial \mathcal{L}_{\text{HF}}}{\partial c_{\mu i}} = 0$). Der RHF-Energieausdruck in der AO-Basis ist gegeben als

$$E_{\text{RHF}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (2.174)$$

mit der Definition der Fock-Matrix

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho} \left((\mu\nu|\sigma\rho) - \frac{1}{2} (\mu\rho|\sigma\nu) \right). \quad (2.175)$$

Folglich kann der Gradient als Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten $\mathbf{R}_M$

$$\frac{\partial E_{\text{RHF}}}{\partial \mathbf{R}_M} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left(\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_M} + \frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_M} \right) \quad (2.176)$$

dargestellt werden. Somit wird die Ableitung der Einelektronenintegrale $h_{\mu\nu}$ und der Fock-Matrix $F_{\mu\nu}$ benötigt. Letztere ergibt sich zu

$$\frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_M} = \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_M} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho} \left(\frac{\partial (\mu\nu|\sigma\rho)}{\partial \mathbf{R}_M} - \frac{1}{2} \frac{\partial (\mu\rho|\sigma\nu)}{\partial \mathbf{R}_M} \right). \quad (2.177)$$

Insgesamt setzt sich der Gradient aus einem Ein- und Zweielektronenbeitrag zusammen

$$\frac{\partial E_{\text{RHF}}}{\partial \mathbf{R}_M} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_M} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\rho} D_{\mu\nu} D_{\sigma\rho} \left(\frac{\partial (\mu\nu|\sigma\rho)}{\partial \mathbf{R}_M} - \frac{1}{2} \frac{\partial (\mu\rho|\sigma\nu)}{\partial \mathbf{R}_M} \right). \quad (2.178)$$

Die Zweielektronenbeiträge können jeweils als Coulomb- und Austauschbeitrag

$$\frac{\partial E_{\text{RHF}}^X}{\partial \mathbf{R}_M} = -\frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\sigma\rho} D_{\mu\nu} D_{\sigma\rho} \frac{\partial (\mu\rho|\sigma\nu)}{\partial \mathbf{R}_M} \quad (2.179)$$

$$\frac{\partial E_{\text{RHF}}^C}{\partial \mathbf{R}_M} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\rho} D_{\mu\nu} D_{\sigma\rho} \frac{\partial (\mu\nu|\sigma\rho)}{\partial \mathbf{R}_M} \quad (2.180)$$

klassifiziert werden.

2.5.2.1. Cholesky-Darstellung des geometrischen Hartree-Fock-Gradienten

Durch die in dieser Arbeit eingeführte Cholesky-Zerlegung der Ableitungsintegrale kann der Gradient unter Verwendung von Gleichung 2.171 erstmals innerhalb der Cholesky-Darstellung aufgebaut werden. Der Coulombbeitrag ergibt sich nach

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{RHF}}^C}{\partial \mathbf{R}_M} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\rho} D_{\mu\nu} D_{\sigma\rho} \left[\sum_K \frac{\partial (\mu\nu|h_K)}{\partial \mathbf{R}_M} Z_{\sigma\rho}^K + \sum_K Z_{\mu\nu}^K \frac{\partial (h_K|\sigma\rho)}{\partial \mathbf{R}_M} - \sum_{KL} Z_{\mu\nu}^K \frac{\partial (h_K|h_L)}{\partial \mathbf{R}_M} Z_{\sigma\rho}^L \right] \\ &= \sum_K \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho} V^K \frac{\partial (h_K|\sigma\rho)}{\partial \mathbf{R}_M} - \frac{1}{2} \sum_{KL} V^K \frac{\partial (h_K|h_L)}{\partial \mathbf{R}_M} V^L, \end{aligned} \quad (2.181)$$

wobei die Zwischengröße V^K als Kontraktion zwischen Dichtematrix und transformiertem Cholesky-Vektor

$$V^K = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} Z_{\mu\nu}^K \quad (2.182)$$

eingeführt wurde. Gleichmaßen ergibt sich der Austauschbeitrag unter Einführung des Cholesky-Formalismus

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_{\text{RHF}}^X}{\partial \mathbf{R}_M} &= -\frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\sigma\rho} \sum_{ij} 2c_{\mu i}^* c_{\nu i} 2c_{\sigma j}^* c_{\rho j} \left[\sum_K \frac{\partial(\mu\rho|h_K)}{\partial \mathbf{R}_M} Z_{\sigma\nu}^K + \sum_K Z_{\mu\rho}^K \frac{\partial(h_K|\sigma\nu)}{\partial \mathbf{R}_M} - \sum_{KL} Z_{\mu\rho}^K \frac{\partial(h_K|h_L)}{\partial \mathbf{R}_M} Z_{\sigma\nu}^L \right] \\
 &= -\frac{1}{4} \sum_{ij} \left[\sum_K \sum_{\mu\rho} \frac{\partial(\mu\rho|h_K)}{\partial \mathbf{R}_M} 2c_{\rho j} Z_{ji}^K c_{\mu i}^* + \sum_K \sum_{\sigma\nu} 2c_{\nu i} Z_{ij}^K c_{\sigma j}^* \frac{\partial(h_K|\sigma\nu)}{\partial \mathbf{R}_M} - \sum_{KL} Z_{ij}^K \frac{\partial(h_K|h_L)}{\partial \mathbf{R}_M} Z_{ji}^L \right] \\
 &= -\frac{1}{4} \sum_K \sum_{\mu\rho} \frac{\partial(\mu\rho|h_K)}{\partial \mathbf{R}_M} \tilde{Z}_{\rho\mu}^K - \frac{1}{4} \sum_K \sum_{\sigma\nu} \tilde{Z}_{\nu\sigma}^K \frac{\partial(h_K|\sigma\nu)}{\partial \mathbf{R}_M} + \frac{1}{4} \sum_{KL} \sum_{ij} Z_{ij}^K \frac{\partial(h_K|h_L)}{\partial \mathbf{R}_M} Z_{ji}^L \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_K \sum_{\sigma\rho} \tilde{Z}_{\rho\sigma}^K \frac{\partial(h_K|\sigma\rho)}{\partial \mathbf{R}_M} + \frac{1}{4} \sum_{KL} \sum_{ij} Z_{ij}^K \frac{\partial(h_K|h_L)}{\partial \mathbf{R}_M} Z_{ji}^L.
 \end{aligned} \tag{2.183}$$

An dieser Stelle wurden die transformierten Cholesky-Vektoren in der MO-Basis

$$Z_{ij}^K = 2 \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* Z_{\mu\nu} c_{\nu j} \tag{2.184}$$

und deren Rücktransformation

$$\tilde{Z}_{\sigma\rho}^K = 2 \sum_{ij} c_{\sigma i} Z_{ij}^K c_{\rho j}^* \tag{2.185}$$

eingeführt. Zusammenfassend ergibt sich der Gradient der Energie zu

$$\frac{\partial E_{\text{RHF}}}{\partial \mathbf{R}_M} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_M} + \sum_K \sum_{\sigma\rho} \frac{\partial(h_K|\sigma\rho)}{\partial \mathbf{R}_M} P_{\sigma\rho}^K + \sum_{KL} \frac{\partial(h_K|h_L)}{\partial \mathbf{R}_M} P^{KL}. \tag{2.186}$$

Die hier auftretenden effektiven Dichtematrizen P sind wie folgt definiert:

$$P_{\sigma\rho}^K = D_{\sigma\rho} V^K - \frac{1}{2} \tilde{Z}_{\rho\sigma}^K, \tag{2.187}$$

$$P^{KL} = \frac{1}{4} \sum_{ij} Z_{ij}^K Z_{ji}^L - \frac{1}{2} V^K V^L. \tag{2.188}$$

Im UHF-Formalismus ergibt sich der Gradient analog aus der Ableitung der UHF-Energie in Gleichung 2.161. Es wird

$$\frac{\partial E_{\text{UHF}}}{\partial \mathbf{R}_M} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\text{tot}} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_M} + \sum_K \sum_{\sigma\rho} \frac{\partial(h_K|\sigma\rho)}{\partial \mathbf{R}_M} P_{\sigma\rho}^K + \sum_{KL} \frac{\partial(h_K|h_L)}{\partial \mathbf{R}_M} P^{KL} \tag{2.189}$$

erhalten. Die effektiven Dichtematrizen sind durch

$$P_{\sigma\rho}^K = D_{\sigma\rho}^{\text{tot}} V^K - \frac{1}{2} \tilde{Z}_{\rho\sigma}^{K\alpha} - \frac{1}{2} \tilde{Z}_{\rho\sigma}^{K\beta}, \tag{2.190}$$

$$P^{KL} = \frac{1}{4} \sum_{ij} Z_{ij}^{K\alpha} Z_{ji}^{L\alpha} + \frac{1}{4} \sum_{ij} Z_{ij}^{K\beta} Z_{ji}^{L\beta} - \frac{1}{2} V^K V^L \tag{2.191}$$

definiert. Die entsprechenden Zwischengrößen lauten

$$V^K = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\text{tot}} Z_{\mu\nu}^K, \quad (2.192)$$

$$Z_{ij}^{K\alpha} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^{\alpha*} Z_{\mu\nu} c_{\nu j}^{\alpha}, \quad (2.193)$$

$$\tilde{Z}_{\sigma\rho}^{K\alpha} = \sum_{ij} c_{\sigma i}^{\alpha} Z_{ij}^K c_{\rho j}^{\alpha*} \quad (2.194)$$

2.6. Zweite Quantisierung

Innerhalb der folgenden Abschnitte 2.7 und 2.8 wird eine bessere Näherung für die Wellenfunktion als eine einzelne Slaterdeterminante eingeführt. Hierzu wird ein Ansatz gewählt in dem die Wellenfunktion in dem Raum, den alle aus den Spinorbitalen der gewählten Basis (Hilbert-Raum) generierbaren Determinanten (Fock-Raum) aufspannen, dargestellt wird. Um dies zu beschreiben, wird in diesem Abschnitt die zweite Quantisierung als neuer Formalismus vorgestellt.^{87,230,247} Eine Slaterdeterminante kann für eine gegebene Basis aus m Spinorbitalen einem Besetzungszahlvektor zugeordnet werden

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1 \dots \varphi_N| \equiv |n_1, \dots, n_{2m}\rangle. \quad (2.195)$$

Der Besetzungszahlvektor trägt für jedes Spinorbital die Besetzungszahl n_p , welche jeweils angibt, ob das jeweilige Spinorbital besetzt ($n_p = 1$) ist oder nicht ($n_p = 0$). Eine Veränderung der Besetzungszahlen kann durch die Einführung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{a}_p^\dagger$ und $\hat{a}_p$, welche auf einen Besetzungszahlvektor wirken, beschrieben werden. Dies entspricht der Erzeugung beziehungsweise Vernichtung eines Elektrons in einem Spinorbital einer Slaterdeterminante. Beispielsweise kann aus dem Vakuum-Zustand $|vac\rangle = |0_1, \dots, 0_{2m}\rangle$ ein beliebiges Spinorbital besetzt und wieder vernichtet werden. Auf diese Weise kann durch die Verkettung mehrerer Erzeugungsoperatoren eine Slaterdeterminante repräsentiert werden. Hierbei ist die Reihenfolge der Anwendung relevant, da die folgenden Antikommutatorrelationen gelten

$$[\hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger]_+ = 0, \quad (2.196)$$

$$[\hat{a}_p \hat{a}_q]_+ = 0, \quad (2.197)$$

$$[\hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q]_+ = \delta_{pq}, \quad (2.198)$$

welche die Antisymmetrie der Wellenfunktion gewährleisten. Auf diese Weise werden die fermionischen Eigenschaften der Elektronen durch die algebraischen Eigenschaften der Operatoren sichergestellt. Im Allgemeinen können somit Eielektronenoperatoren durch

$$\hat{o} = \sum_{pq} o_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q, \quad (2.199)$$

Zweielektronenoperatoren durch

$$\hat{g} = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} g_{pqrs} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r \quad (2.200)$$

usw. ausgedrückt werden. Diese bestehen jeweils aus einem Operator-abhängigen Term, welcher durch das Integral $o_{pq} = (\mu|\hat{o}|\nu)$ und $g_{pqrs} = (\mu\nu|\hat{g}|\rho\sigma)$ gegeben ist, und einem Term, welcher durch die Reihe an Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren beschrieben ist. Der Hamiltonoperator in zweiter Quantisierung ergibt sich folglich zu

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs \rangle \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r. \quad (2.201)$$

Üblicherweise wird jedoch als Referenz anstelle des Vakuum-Zustandes $|vac\rangle$ das Fermi-Vakuum verwendet. Dieses entspricht einer Referenzdeterminante $|\Phi_0\rangle$, welche üblicherweise durch die Hartree-Fock-Determinante gegeben ist. Bezüglich dieser Referenz generieren die Quasiteilchenerzeugungsoperatoren $\hat{a}_a^\dagger$ und $\hat{a}_i$ ein Teilchen in einem virtuellen Orbital beziehungsweise ein Loch in einem besetzten Orbital. Respektive vernichten die Quasiteilchenvernichtungsoperatoren $\hat{a}_a$ ein Teilchen und $\hat{a}_i^\dagger$ ein Loch. Zur Auswertung der Erwartungswerte ist es sinnvoll, dass die Reihenfolge der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren normalgeordnet sind. Normalgeordnet bedeutet dabei, dass alle (Quasi-)Erzeugungsoperatoren links von den Vernichtungsoperatoren stehen. Dies ist für den Hamiltonoperator in Gleichung 2.201 bezüglich des Vakuum-Zustandes gegeben. Bezüglich des Fermi-Vakuums wird dies durch die Anwendung des Wickschen Theorems realisiert.⁸⁷ Dieses besagt, dass beliebige, ungeordnete Operatoren $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C} \dots$ als Summe von normalgeordneten Termen - symbolisiert durch geschwungene Klammern $\{\dots\}$ - ausgedrückt werden können:

$$\hat{A}\hat{B}\hat{C} \dots \hat{Z} = \{\hat{A}\hat{B}\hat{C} \dots \hat{Z}\} + \sum_{\text{einfach}} \overline{\{\hat{A}\hat{B}\hat{C} \dots \hat{Z}\}} + \sum_{\text{zweifach}} \overline{\overline{\{\hat{A}\hat{B}\hat{C} \dots \hat{Z}\}}} \dots \quad (2.202)$$

Die paarweise Kontraktion $\overline{\hat{A}\hat{B}}$ ist definiert als:

$$\overline{\hat{A}\hat{B}} = \hat{A}\hat{B} - \{\hat{A}\hat{B}\}. \quad (2.203)$$

Das erweiterte Wicksche Theorem beschreibt zusätzlich die Normalordnung des Produkts zweier Sätze an schon normalgeordneter Operatoren $\hat{X} = \{\hat{A}\hat{B}\hat{C} \dots\}$ und $\hat{Y} = \{\hat{D}\hat{E}\hat{F} \dots\}$. Es treten folglich ausschließlich Kontraktionen zwischen den beiden Operatorsätzen jedoch nicht innerhalb der Sätze selbst auf, da diese schon normalgeordnet sind.

$$\hat{X}\hat{Y} = \{\hat{X}\hat{Y}\} + \sum_{\text{einfach}} \overline{\{\hat{X}\hat{Y}\}} + \sum_{\text{zweifach}} \overline{\overline{\{\hat{X}\hat{Y}\}}} + \dots \quad (2.204)$$

Der normalgeordnete Hamiltonoperator $\hat{H}_N$ bezüglich des Fermi-Vakuums ist somit definiert als

$$\hat{H}_N = E_{\text{HF}} + \underbrace{\sum_{pq} f_{pq} \{\hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q\}}_{\hat{F}_N} + \frac{1}{4} \underbrace{\sum_{pqrs} \langle pq||rs \rangle \{\hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r\}}_{\hat{V}_N}. \quad (2.205)$$

Der Einfachheit halber wird im Folgenden die Hartree-Fock-Energie ausgelassen und die Kurzschreibweise

$$\hat{H}_N = \hat{F}_N + \hat{V}_N \quad (2.206)$$

verwendet.

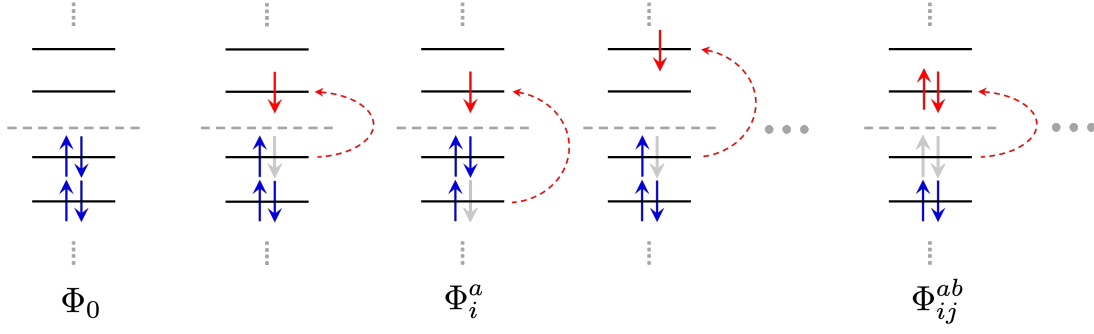


Abb. (2.8): Schematische Darstellung der durch die Erzeugungsoperatoren generierten angeregten Determinanten.

2.7. Coupled-Cluster-Theorie

Innerhalb der Hartree-Fock-Theorie wird die Coulombwechselwirkung eines Elektrons mit dem mittleren elektrostatischen Feld aller anderen Elektronen betrachtet. Bei dieser Beschreibung wird jedoch die Abhängigkeit vom expliziten Ort der anderen Elektronen nicht berücksichtigt, sie bewegen sich unabhängig voneinander. Die Korrelationsenergie bezeichnet die Differenz der exakten (nicht-relativistischen) Energie und der Hartree-Fock-Energie $E_{\text{korr}} = E_{\text{exakt}}^{\text{nr}} - E_{\text{HF}}$. Es existiert eine Vielzahl von Ansätzen diese Elektronenkorrelation zu berechnen. Dazu zählen explizit korrelierte Methoden,^{248–251} störungstheoretische^{252–256} sowie determinantenbasierte Ansätze. Letztere erfassen die explizite Korrelation durch die Linearkombination von Slaterdeterminanten. Während eine einzige Slaterdeterminante eine Eigenfunktion der Summe der Fock-Operatoren ist, stellt sie jedoch keine exakte Eigenfunktion des elektronischen Hamiltonoperators dar. Wie Abbildung 2.8 zeigt, können jedoch aus der Grundzustandsdeterminante durch Besetzung der virtuellen Orbitale angeregte Determinanten generiert werden. Alle möglichen Slaterdeterminanten bilden dann eine vollständige Basis für eine N -Elektronenwellenfunktion im Rahmen der Basissatznäherung, welche die Parametrisierung der exakten Wellenfunktion und somit die Lösung der Schrödingergleichung erlaubt. Dies ist Grundlage der Configuration-Interaction- (CI)^{257–259} sowie Coupled-Cluster-Theorie (CC).^{86,87} CI wählt einen linearen Ansatz

$$|\Psi_{\text{CI}}\rangle = \sum_I c_I |\Phi_0\rangle, \quad (2.207)$$

wohingegen ein exponentieller Ansatz für die CC-Wellenfunktion gewählt wird

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{CC}}\rangle &= e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \\ &= \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \right) |\Phi_0\rangle. \end{aligned} \quad (2.208)$$

Werden beide Entwicklungen vollständig durchgeführt, sind die Ansätze äquivalent. Sie generieren den vollständigen Raum aller angeregten Determinanten und somit eine vollständige Basis zur Darstellung der exakten Wellenfunktion. Der CC-Ansatz weist im Gegensatz zu CI für abgebrochene Entwicklungen aufgrund des exponentiellen Ansatzes eine multiplikative Separierbarkeit auf, welche Größenkonsistenz der Ergebnisse gewährleistet. Aufgrund dessen ist Letztere die bevorzugte Methode in der Quantenchemie.

Die erste Formulierung der CC-Theorie erfolgte durch Čížek und Paldus^{260–262} in den 1960er Jahren. Seither stellt diese ein aktives Forschungsgebiet der letzten Jahrzehnte dar.^{87,263–271} In den letzten Jahren wurde sie zudem für Anwendungen in endlichen Magnetfeldern erweitert.^{76,77,80} Durch eine Taylor-

Entwicklung ist der exponentielle Ansatz in Gleichung 2.208 als Summe von Clusteroperatoren $\hat{T}$ steigender Potenz darstellbar. Der Clusteroperator $\hat{T}$ ist wiederum aus Anregungsoperatoren $\hat{T}_n$ aufgebaut:

$$\begin{aligned}\hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N \\ &= \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ij\dots ab} t_{ij\dots ab}^{ab\dots} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \dots \hat{a}_j \hat{a}_i \\ &= \sum_I t_I \hat{\mu}_I .\end{aligned}\tag{2.209}$$

Die Anregungsoperatoren bestehen aus einer Reihe von Quasiteilchenerzeugungsoperatoren $\hat{\mu}_I$. Diese wirken auf eine Referenzdeterminante $|\Phi_0\rangle$, welche hier als die HF-Wellenfunktion gewählt wird, und generieren durch Erzeugung eines Lochs in den besetzten Orbitalen $(i, j, k \dots)$ und einem Teilchen in den virtuellen Orbitalen $(a, b, c \dots)$ eine angeregte Determinante $|\Phi_I\rangle$. Abbildung 2.8 zeigt einige mögliche einfach und zweifach angeregte Determinanten. In einem N -Elektronensystem ergibt sich folglich maximal eine N -fach angeregte Determinante. Die Amplituden t_I gewichten die angeregten Determinanten in der Reihenentwicklung der CC-Wellenfunktion. Die auf diese Weise parametrisierte CC-Wellenfunktion $|\Psi_{CC}\rangle$ wird als Ansatz in der Schrödingergleichung 2.1 verwendet

$$\begin{aligned}\hat{H}_N |\Psi_{CC}\rangle &= E_{CC} |\Psi_{CC}\rangle \\ \hat{H}_N e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle &= E_{CC} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle .\end{aligned}\tag{2.210}$$

Eine mögliche Lösung der CC-Gleichungen erfolgt über einen Projektionsansatz. Hierzu wird nach Multiplikation von $e^{-\hat{T}}$ der ähnlichkeitstransformierte Hamiltonoperator $\bar{H}$ definiert. Dieser kann über die Baker-Campbell-Hausdorff-Entwicklung (BCH) als Linearkombination von Mehrfachkommutatoren des normalgeordneten Hamiltonoperators $\hat{H}_N$ und des Clusteroperators $\hat{T}$ ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}\bar{H} = e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} &= \hat{H}_N + [\hat{H}_N, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] \\ &\quad + \frac{1}{4!} [[[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] .\end{aligned}\tag{2.211}$$

Die BCH-Entwicklung bricht nach dem fünften Term natürlich ab, da darauf folgende Terme, aufgrund des Kommutierens des Clusteroperators $\hat{T}$ mit sich selbst, Null ergeben ($[\hat{T}, \hat{T}] = 0$). Die Terme der BCH-Entwicklung sind jedoch nicht normalgeordnet. Mithilfe des erweiterten Wickschen Theorems (Gl. 2.204) kann für $\bar{H}$ ein normalgeordneter Ausdruck erhalten werden, dabei gilt:

1. Die unkontrahierten Terme verschwinden, da die Normalordnung aufgrund der geraden Anzahl an Operatoren sowohl im Cluster- als auch im Hamiltonoperator zu keinem Vorzeichenwechsel führt

$$\{\hat{H}_N \hat{T}\} - \{\hat{T} \hat{H}_N\} = 0 .\tag{2.212}$$

2. Die kontrahierten Terme zwischen dem Produkt aus Clusteroperator links und normalgeordnetem Hamiltonoperator rechts verschwinden, da dieser Term sich - aufgrund der Tatsache, dass der Clusteroperator ausschließlich Quasiteilchenerzeugungsoperatoren enthält - bereits in normalgeordneter Form befindet

$$\overline{\{\hat{T} \hat{H}_N\}} = 0 .\tag{2.213}$$

Somit verbleiben ausschließlich Terme, in denen der Hamiltonoperator links über mindestens eine Kontraktion mit einem Clusteroperator rechts verbunden ist. Dies wird über die Definition

$$[\hat{H}_N, \hat{\mu}_I] = \left(\hat{H}_N \hat{\mu}_I \right)_c \quad (2.214)$$

ausgedrückt und führt zur *connected-cluster* Form des Ähnlichkeitstransformierten Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} \bar{H} = e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} &= \hat{H}_N + \left(\hat{H}_N \hat{T} \right)_c + \frac{1}{2!} \left(\left(\hat{H}_N \hat{T} \right)_c \hat{T} \right)_c + \frac{1}{3!} \left(\left(\left(\hat{H}_N \hat{T} \right)_c \hat{T} \right)_c \hat{T} \right)_c \\ &+ \frac{1}{4!} \left(\left(\left(\left(\hat{H}_N \hat{T} \right)_c \hat{T} \right)_c \hat{T} \right)_c \hat{T} \right)_c = \left(\hat{H}_N e^{\hat{T}} \right)_c . \end{aligned} \quad (2.215)$$

Projektion auf die Grundzustandsdeterminante $\langle \Phi_0 |$ beziehungsweise auf den Satz der angeregten Determinanten $\langle \Phi_I |$ liefert die Bestimmungsgleichung der Coupled-Cluster-Energie E_{CC} und der Amplituden t_I

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_0 \rangle , \quad (2.216)$$

$$\Omega_I(\mathbf{t}) = \langle \Phi_I | \bar{H} | \Phi_0 \rangle = 0 . \quad (2.217)$$

Die Amplitudengleichungen $\Omega_I(\mathbf{t})$ stellen einen Satz nicht-linearer Gleichungen dar, die iterativ gelöst werden. Eine Taylor-Entwicklung um den Satz von Amplituden $\mathbf{t}^{(0)}$, welche in erster Ordnung abgebrochen wird, liefert

$$\Omega_I(\mathbf{t}) = \Omega_I(\mathbf{t}^{(0)}) + \sum_J \frac{\partial \Omega_I(\mathbf{t}^{(0)})}{\partial t_J} \Big|_{t_J=0} \Delta t_J = 0 . \quad (2.218)$$

Die an dieser Stelle auftretende erste Ableitung der CC-Gleichungen nach den Clusteramplituden ist die CC-Jacobimatrix^{272,273}

$$A_{IJ} = \frac{\partial \Omega_I(\mathbf{t}^{(0)})}{\partial t_J} \Big|_{t_J=0} = \langle \Phi_I | [\bar{H}, \hat{\mu}_J] | \Phi_0 \rangle . \quad (2.219)$$

Umstellen der Gleichung 2.218 nach $\Delta t_J = t_J - t_J^{(0)}$ liefert die Definition der Newton-Gleichungen zur iterativen Lösung der Amplitudengleichung

$$\Delta t_J = - \sum_J \Omega_I(\mathbf{t}^{(0)}) A_{IJ}^{-1} . \quad (2.220)$$

Jedoch ist die Berechnung der vollen Jacobimatrix sehr aufwändig. Dies kann durch die Einführung einer approximativen Jacobimatrix umgangen werden. Kjønstad et al.²⁷³ schlagen die Verwendung einer Jacobimatrix einer CC-Methode niedriger Ordnung vor (vgl. Abs. 2.7.1). Alternativ können über die Erkenntnis, dass die Jacobimatrix allgemein diagonal dominant ist, die nicht-diagonalen Beiträge

$$A_{IJ} = \langle \Phi_I | [\bar{H}, \hat{\mu}_J] | \Phi_0 \rangle \quad (2.221)$$

$$= \langle \Phi_I | [\bar{F}, \hat{\mu}_J] | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_I | [\bar{V}, \hat{\mu}_J] | \Phi_0 \rangle \quad (2.222)$$

$$= -\delta_{IJ} \Delta \varepsilon_J + \underbrace{\langle \Phi_I | [\bar{V}, \hat{\mu}_J] | \Phi_0 \rangle}_{\text{nicht-diagonal}} \quad (2.223)$$

verworfen werden. Dies definiert ein simples Verfahren zur Aktualisierung der CC-Amplituden

$$\Delta t_I = \Omega_I(\mathbf{t}^{(0)}) \Delta \varepsilon_I^{-1} . \quad (2.224)$$

An dieser Stelle ist $\Delta\varepsilon_I$ die Differenz der Orbitalenergien bei Verwendung kanonischer Orbitale.

$$\text{Einfachanregungen:} \quad \Delta\varepsilon_I = \varepsilon_i - \varepsilon_a \quad (2.225)$$

$$\text{Zweifachanregungen:} \quad \Delta\varepsilon_I = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b \quad (2.226)$$

$$\vdots$$

2.7.1. Abgebrochene und approximative Coupled-Cluster-Entwicklungen

Wie eingangs diskutiert, bietet es sich an, den Clusteroperator aus Gleichung 2.209 abzuberechnen. Aufgrund des Exponentialansatzes der CC-Theorie weisen auch abgebrochene CC-Wellenfunktion Größenkonsistenz auf. Der Term, an dem der Clusteroperator abgebrochen wird, definiert eine Hierarchie an Methoden. Der Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Ansatz^{76,77,264,265,271} (CCSD) berücksichtigt ausschließlich Einfach- und Zweifachanregungen im Clusteroperator ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$), wodurch der Großteil der Korrelationsenergie abgedeckt wird. Der CCSDT-Ansatz^{80,266–269} enthält zusätzlich die Dreifachanregungen $\hat{T}_3$ im Clusteroperator. Diese Reihe kann bis $\hat{T}_N$ fortgeführt werden. Jedoch skalieren die Methoden zunehmend steiler. Während CCSD ein Skalierungsverhalten von $\mathcal{O}(N^6)$ aufweist, skaliert die Berechnung von CCSDT mit $\mathcal{O}(N^8)$. Deshalb wird häufig anstelle der expliziten Berücksichtigung der Dreifachanregungen mit CCSD(T)²⁷⁰ ein störungstheoretischer Ansatz zur Beschreibung der Dreifachanregungen im Anschluss an eine CCSD-Rechnung verwendet.

Eine konzeptionell andere Art die Beiträge der CC-Entwicklung zu klassifizieren, erfolgt in der CCn-Reihe.^{83,274–277} Die Amplitudengleichungen der übergeordneten Methoden CCSD ($n=2$), CCSDT ($n=3$) usw. werden genähert, indem über störungstheoretische Argumente einzelne Terme vernachlässigt werden. Auf diese Weise approximiert CC2²⁷⁴ die CCSD-Gleichungen und CC3²⁷⁶ die CCSDT-Gleichungen. Dies soll im Folgenden anhand der CC2-Gleichungen gezeigt werden.

In der CCn-Reihe werden die Einfachanregungen in 0. Ordnung klassifiziert und tragen somit vollständig bei. Um dies zu berücksichtigen wird zunächst der T_1 -transformierte Hamiltonoperator

$$\tilde{H} = e^{-\hat{T}_1} \hat{H}_N e^{\hat{T}_1} = e^{-\hat{T}_1} (\hat{F}_N + \hat{V}_N) e^{\hat{T}_1} = \tilde{F} + \tilde{V} \quad (2.227)$$

eingeführt. Unter Verwendung dessen ergeben sich die CCSD-Amplitudengleichungen zu

$$\Omega_i^a(\mathbf{t}) = \langle \Phi_i^a | \tilde{H} + [\tilde{H}, \hat{T}_2] | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (2.228)$$

$$\Omega_{ij}^{ab}(\mathbf{t}) = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \tilde{H} + [\tilde{H}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[\tilde{H}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (2.229)$$

In der CC2-Näherung behalten folglich die Gleichungen der Einfachanregungen $\Omega_i^a(\mathbf{t})$ ihre Form analog zu CCSD bei, während die Amplitudengleichungen der Zweifachanregungen $\Omega_{ij}^{ab}(\mathbf{t})$ bis zur ersten Ordnung in der Störungstheorie genähert werden. Dies definiert

$$\begin{aligned} \Omega_{ij}^{ab}(\mathbf{t}) &= \langle \Phi_{ij}^{ab} | \tilde{H} + [\tilde{F}, \hat{T}_2] | \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_{ij}^{ab} | \tilde{V} + [\hat{F}, \hat{T}_2] | \Phi_0 \rangle = 0. \end{aligned} \quad (2.230)$$

Ausnutzen kanonischer Orbitale liefert den Ausdruck

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \tilde{V} | \Phi_0 \rangle - \Delta\varepsilon_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} = 0, \quad (2.231)$$

welcher umgestellt werden kann, um einen simplen Ausdruck zur iterativen Aktualisierung der t_2 -Amplituden nach

$$t_{ij}^{ab} = \frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | \tilde{V} | \Phi_0 \rangle}{\Delta \varepsilon_{ij}^{ab}} \quad (2.232)$$

zu erhalten.

Insgesamt definieren die hier vorgestellten Methoden eine Reihe an Coupled-Cluster-Methoden mit unterschiedlichem Skalenverhalten (vgl. Tab. 2.2), welche in Abhängigkeit der Anforderungen des zu berechnenden Systems bezüglich Rechenzeit und Genauigkeit in der Beschreibung der Elektronenkorrelation gewählt werden können.

Tab. (2.2): Skalenverhalten der abgebrochenen und approximativen CC-Entwicklungen.

Methode	CC2	CCSD	CC3	CCSDT	...
Skalenverhalten	N^5	N^6	N^7	N^8	...

Ein wesentlicher Vorteil der klassischen Projektionstechnik besteht darin, dass die Amplitudengleichungen von den Energiegleichungen entkoppelt sind und die Entwicklung des Ähnlichkeitstransformierten Hamiltonoperators nach der Baker-Campbell-Hausdorff (BCH)-Entwicklung natürlich abbricht, wodurch ein polynomielles Skalenverhalten erhalten wird. Jedoch kann die Wahl eines nicht-hermiteschen Ansatzes zu komplexwertigen Energien und Eigenschaften führen. Diese treten insbesondere bei konischen Überschneidungen von Zuständen gleicher Symmetrie oder in Gegenwart eines externen Magnetfeldes auf.^{81,278–280} Alternativ zur Projektionstechnik wäre eine variationelle Bestimmung der Energie durch Minimierung des Erwartungswerts nach dem Rayleigh-Ritz-Variationsverfahren möglich. Während der variationelle Coupled-Cluster-Ansatz (VCC)^{281–284} hermitesch ist, also reelle Energien garantiert, und über das Variationsprinzip eine obere Schranke der exakten Energie darstellt, hat dieser Ansatz den entscheidenden Nachteil, dass die Entwicklung der Energieerwartungswerte nicht vor dem Term N -ter Ordnung abbricht. Infolgedessen ist die Anwendung nicht praktikabel. Eine dem VCC-Ansatz verwandte Parametrisierung stellt der unitäre Coupled-Cluster-Ansatz (UCC)^{285–289} dar. Dieser wählt einen unitären Clusteroperator, wodurch der Ähnlichkeitstransformierte Hamiltonoperator hermitesch wird und somit ebenfalls reelle Observablen garantiert. Die Lösung erfolgt analog zu CC durch Projektion. Allerdings bricht die BCH- bzw. die alternativ verwendete Bernoulli-Entwicklung²⁹⁰ ebenfalls nicht natürlich ab. Trotz dieser unendlichen Entwicklung konvergiert UCC schneller als VCC, sodass ein frühzeitiges Abbrechen möglich ist.^{282,283} Tabelle 2.3 zeigt einen Überblick über die Eigenschaften der entsprechenden CI- und CC-Varianten. Obwohl CC nicht hermitesch und nicht variationell ist, führt dies in praktischen Anwendungen häufig zu vernachlässigbaren Fehlern, weshalb sich diese Methode durchgesetzt hat.

Tab. (2.3): Überblick der Eigenschaften der CI und CC-Ansätze.

	CI	CC	VCC	UCC
Größenkonsistent	✗	✓	✓	✓
Hermitesch	✓	✗	✓	✓
Polynomial	✓	✓	✗	✗
Variationell	✓	✗	✓	✗

2.8. Beschreibung spektroskopischer Methoden mit der Coupled-Cluster-Theorie

Die Spektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden der Chemie, um Informationen über Atome und Moleküle zu erhalten. Typischerweise können durch die Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie Rückschlüsse auf die Zustände und Eigenschaften eines chemischen Systems getroffen werden. Die Eigenschaften des eingehenden Lichts, wie Intensität oder Polarisation, werden durch Wechselwirkungen mit dem Molekül und seiner chemischen Umgebung verändert und können als messbares Signal detektiert werden. Im Folgenden sollen zwei Arten der Spektroskopie und deren theoretische Grundlagen diskutiert werden. Zunächst wird die UV/VIS-Spektroskopie, welche Absorptions- und Emissionsprozesse im Energiebereich des ultravioletten (UV) und sichtbaren (*visible*, VIS) Lichts untersucht, in Abschnitt 2.8.1 vorgestellt. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit vor allem relevant für die Simulation von Spektren von magnetischen weißen Zwergen (vgl. Abs. 4.1), welche die Zuordnung von Signalen und die Detektion von bisher unentdeckten Atomen und Molekülen unterstützen soll.

Des Weiteren wird in Abschnitt 2.8.2 die Methodik des magnetischen zirkularen Dichroismus diskutiert. Dieser beschreibt eine unterschiedliche Absorption der elektromagnetischen Strahlung in Abhängigkeit der Polarisationseigenschaften in Anwesenheit eines Magnetfeldes.

2.8.1. UV/VIS-Spektroskopie

Um ein optisches Spektrum zu simulieren, muss die Anregungsenergie zwischen einem initialen und finalen Zustand beschrieben werden. Mithilfe dieser Energie und den Übergangsdipolmomenten ist die Vorhersage eines Spektrums möglich. Besonders für die Spektroskopie in der Astronomie wird eine hohe Genauigkeit der simulierten Spektren benötigt. Dies gilt besonders für magnetische weiße Zwerge, da sich die elektronische Struktur, die Bindungsmechanismen, die Anregungsenergien und die Eigenschaften der Atome und Moleküle in einem starken Magnetfeld erheblich verändern können.

Der *Equation-of-Motion* (EOM) Coupled-Cluster-Ansatz^{272,291–296} stellt eine Möglichkeit dar, um angeregte Zustände unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation zu beschreiben. Als Ansatz wird ein linearer Anregungsoperator

$$\hat{R} = \hat{R}_0 + \hat{R}_1 + \hat{R}_2 + \dots + \hat{R}_N = \sum_I r_I \hat{\mu}_I \quad (2.233)$$

gewählt, welcher auf die CC-Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_{CC}\rangle$ wirkt, und somit die Wellenfunktion des angeregten Zustandes

$$|\Psi_{EOM}\rangle = \sum_n \hat{R}_n |\Psi_{CC}\rangle = \hat{R} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (2.234)$$

parametrisiert. In Analogie zur CC-Theorie beschreibt $\hat{\mu}_I$ eine Reihe an Quasiteilchenerzeugungsoperatoren, welche eine angeregte Determinante konstruieren, und r_I die EOM-Amplituden, als Wichtungskoeffizienten. Es sind viele verschiedene Anregungen denkbar (vgl. Abb. 2.9). Die einfache Anhebung eines Elektrons in ein elektronisch angeregtes (*Electronically-Excited*) Niveau wird durch EOM-EE^{291,292} beschrieben. EOM-SF^{293,294} beschreibt eine analoge Anregung, bei der zugleich eine Umkehrung der Spinausrichtung (*Spin-Flip*) des Elektrons stattfindet. Der entsprechende Anregungsoperator lautet

$$\hat{R}_n^{EE/SF} = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{i,j,\dots a,b,\dots} \sum r_{ij,\dots}^{ab,\dots} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \dots \quad (2.235)$$

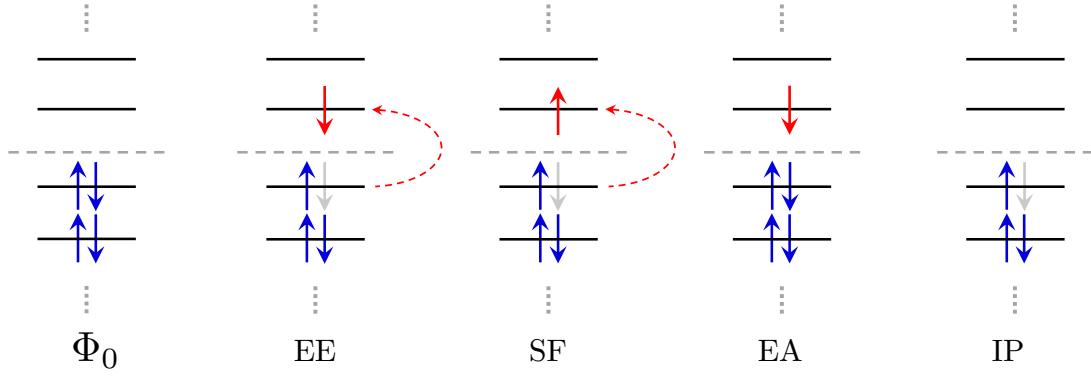


Abb. (2.9): Schematische Darstellungen der einfach angeregten Determinanten der verschiedenen EOM-Varianten.

Soll jedoch ein Ionisierungsprozess mit dem Verlust eines Elektrons oder gegenteilig eine Anlagerung eines Elektrons beschrieben werden, dann werden die Ansätze EOM-IP²⁹⁵ (*Ionization-Potential*) oder EOM-EA²⁹⁶ (*Electron-Attachment*) mit den entsprechenden nicht teilchenzahlerhaltenden Operatoren

$$\hat{R}_n^{\text{IP}} = \left(\frac{1}{n!(n-1)!} \right) \sum_{i,j \dots k} \sum_{a,b \dots} r_{ij \dots k}^{ab \dots} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \dots \hat{a}_k, \quad (2.236)$$

$$\hat{R}_n^{\text{EA}} = \left(\frac{1}{n!(n-1)!} \right) \sum_{i,j \dots a,b \dots c} r_{ij \dots}^{ab \dots c} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \dots \hat{a}_c^\dagger \quad (2.237)$$

herangezogen. Einsetzen der EOM-Wellenfunktion $|\Psi_{\text{EOM}}\rangle$ in die Schrödingergleichung liefert

$$\hat{H} \hat{R} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E_{\text{EOM}} \hat{R} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle. \quad (2.238)$$

Nach Abzug der CC-Grundzustandsenergie

$$\hat{R} \hat{H} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E_{\text{CC}} \hat{R} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (2.239)$$

wird die Gleichung zur Bestimmung der Anregungsenergie E_{exc}

$$\left(\hat{H} \hat{R} - \hat{R} \hat{H} \right) e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E_{\text{exc}} \hat{R} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (2.240)$$

erhalten. Die Lösung dieser Gleichung erfolgt erneut über einen Projektionsansatz durch Multiplikation mit $e^{-\hat{T}}$ und Projektion auf den Satz angeregter Determinanten $\langle \Phi_I |$ sowie unter Ausnutzung, dass $e^{\hat{T}}$ und $\hat{R}$ kommutieren

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | e^{-\hat{T}} \left(\hat{H} \hat{R} - \hat{R} \hat{H} \right) e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle &= E_{\text{exc}} \langle \Phi_I | \hat{R} |\Phi_0\rangle \\ \langle \Phi_I | [\bar{H}, \hat{R}] |\Phi_0\rangle &= E_{\text{exc}} \langle \Phi_I | \hat{R} |\Phi_0\rangle. \end{aligned} \quad (2.241)$$

Der Kommutator vereinfacht sich, analog zur BCH-Entwicklung (Gl. 2.214), unter Anwendung des erweiterten Wickschen Theorems nach

$$[\bar{H}, \hat{R}] = \left(\bar{H} \hat{R} \right)_c = \sum_J \left(\bar{H} \hat{\rho}_J \right)_c r_J, \quad (2.242)$$

wodurch verdeutlicht wird, dass ausschließlich kontrahierte Terme beitragen. Es wird

$$\begin{aligned} \sum_J \langle \Phi_I | (\bar{H} \hat{\mu}_J)_c | \Phi_0 \rangle r_J &= E_{\text{exc}} r_I \\ \sum_J A_{IJ} r_J &= E_{\text{exc}} r_I \\ \mathbf{A} \mathbf{r} &= E_{\text{exc}} \mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.243)$$

erhalten. Hierbei entspricht $\mathbf{A}$ der Coupled-Cluster-Jacobimatrix aus Gleichung 2.219, welche aus der Ableitung der Amplitudengleichung bezüglich der Clusteramplituden resultiert, und $\mathbf{r}$ dem Vektor der EOM-Amplituden. Gleichung 2.243 gleicht einem CI-ähnlichen Eigenwertproblem. Die Bestimmung der Eigenwerte des Ähnlichkeitstransformierten Hamiltonoperators wird auf analoge Weise über einen modifizierten Davidson-Algorithmus^{297–299} für nicht-hermitesche Matrizen realisiert.

Analog zur Beschreibung der CC-Grundzustandswellenfunktion werden die EOM-Gleichungen nicht vollständig, sondern in abgebrochenen Entwicklungen gelöst. In der Regel wird die EOM-Entwicklung in $\hat{R}$ in derselben Ordnung wie der Clusteroperator $\hat{T}$ abgebrochen. Für die Berücksichtigung der ein- und zweifach angeregten Determinanten wird der EOM-CCSD-Ansatz erhalten

$$\begin{pmatrix} 0 & \langle \Phi_0 | (\bar{H} \hat{\mu}_1)_c | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_0 | (\bar{H} \hat{\mu}_2)_c | \Phi_0 \rangle \\ 0 & \langle \Phi_1 | (\bar{H} \hat{\mu}_1)_c | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_1 | (\bar{H} \hat{\mu}_2)_c | \Phi_0 \rangle \\ 0 & \langle \Phi_2 | (\bar{H} \hat{\mu}_1)_c | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_2 | (\bar{H} \hat{\mu}_2)_c | \Phi_0 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_0 \\ r_1 \\ r_2 \end{pmatrix} = E_{\text{exc}} \begin{pmatrix} r_0 \\ r_1 \\ r_2 \end{pmatrix}. \quad (2.244)$$

Dies definiert die Gleichungen für die EOM-Amplituden

$$E_{\text{exc}} r_I = \langle \Phi_I | (\bar{H} \hat{R}_1)_c | \Phi_I \rangle + \langle \Phi_I | (\bar{H} \hat{R}_2)_c | \Phi_I \rangle. \quad (2.245)$$

Alternativ können auch approximative Ansätze realisiert werden. Die Beschreibung EOM-CC2-Ansatzes^{83,274–277} ist durch das Aufstellen der CC2-Jacobimatrix zugänglich, welche durch die Ableitung der Amplitudengleichungen nach

$$A_{IJ} = \frac{\partial \Omega_I(\mathbf{t})}{\partial t_J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Omega_1(\mathbf{t})}{\partial t_1} & \frac{\partial \Omega_1(\mathbf{t})}{\partial t_2} \\ \frac{\partial \Omega_2(\mathbf{t})}{\partial t_1} & \frac{\partial \Omega_2(\mathbf{t})}{\partial t_2} \end{pmatrix} \quad (2.246)$$

gegeben ist. Einsetzen der CC2-Amplitudengleichungen 2.228 und 2.230 liefert

$$A_{IJ} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_1 | (\tilde{H} \hat{\mu}_1)_c + ((\tilde{H} \hat{\mu}_1)_c \hat{T}_2)_c | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_1 | (\tilde{H} \hat{\mu}_2)_c | \Phi_0 \rangle \\ \langle \Phi_2 | (\tilde{V} \hat{\mu}_1)_c + ((\tilde{F} \hat{\mu}_1)_c \hat{T}_2)_c | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_2 | (\tilde{F} \hat{\mu}_2)_c | \Phi_0 \rangle \end{pmatrix}. \quad (2.247)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich unter Verwendung von kanonischen Orbitalen (vgl. Gl. 2.226) zu

$$A_{IJ} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_1 | (\tilde{H} \hat{\mu}_1)_c + ((\tilde{H} \hat{\mu}_1)_c \hat{T}_2)_c | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_1 | (\tilde{H} \hat{\mu}_2)_c | \Phi_0 \rangle \\ \langle \Phi_2 | (\tilde{V} \hat{\mu}_1)_c | \Phi_0 \rangle & -\Delta \varepsilon_2 \end{pmatrix}. \quad (2.248)$$

Auf diese Weise bleiben die Amplituden der Einfachanregungen unverändert im Vergleich zu CCSD. Die Amplituden der Zweifachanregungen sind jedoch wie folgt definiert:

$$E_{\text{exc}} r_{ij}^{ab} = \langle \Phi_{ij}^{ab} | (\tilde{V} \hat{R}_1)_c | \Phi_0 \rangle - \Delta \varepsilon_{ij}^{ab} r_{ij}^{ab}, \quad (2.249)$$

$$r_{ij}^{ab} = \frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\tilde{V} \hat{R}_1)_c | \Phi_0 \rangle}{E_{\text{exc}} + \Delta \varepsilon_{ij}^{ab}}. \quad (2.250)$$

Die EOM-CC-Methoden erlauben die Beschreibung angeregter Zustände unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation. In Bezug auf die Anregungsenergien ist dieser Ansatz größenkonsistent. Dies gewährleistet eine exakte Beschreibung angeregter Zustände, die mit der Qualität der Beschreibung Grundzustandes durch CC vergleichbar ist. Durch die Berücksichtigung höherer Anregungen, wie beispielsweise der Dreifachanregungen in EOM-CCSDT oder EOM-CC3, lässt sich die Genauigkeit der Methode zudem systematisch verbessern.

Eine Spektrallinie ist jedoch nicht allein durch die Anregungsenergie, sondern auch durch das Linienprofil, charakterisiert. Die Intensität einer Anregung ist hierbei maßgeblich von der Oszillatorstärke

$$f_{mn} = \frac{2}{3} E_{\text{exc}}^{mn} |\boldsymbol{\mu}_{mn}|^2 \quad (2.251)$$

abhängig, welche von dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $|\boldsymbol{\mu}_{mn}|^2$ bestimmt wird. Das Übergangsdipolmoment ist ein Maß für die Wechselwirkung des Moleküls mit elektromagnetischen Wellen und bestimmt somit die Wahrscheinlichkeit für die Absorption oder Emission eines Photons. Ein starkes Übergangsdipolmoment resultiert in einer höheren Wahrscheinlichkeit für einen Übergang und somit einer intensiveren Spektrallinie. Ein schwaches Übergangsdipolmoment führt umgekehrt zur Abnahme der Intensität. Beispielsweise verschwindet das Übergangsdipolmoment für symmetrieverbotene Übergänge und somit die entsprechenden Banden im Spektrum.

Das Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{mn}$ ist über den Erwartungswert des Dipoloperators $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ zwischen zwei Zuständen m und n zugänglich. Für EOM-CC^{79,86,113,292,300,301} gilt

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_{mn} &= \langle \Psi_{\text{EOM}}^m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi_{\text{EOM}}^n \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{L}^m e^{-\hat{T}} \hat{\boldsymbol{\mu}} e^{\hat{T}} \hat{R}^n | \Phi_0 \rangle \\ &= \sum_{pq} \boldsymbol{\mu}_{pq} \langle 0 | \hat{L}^m e^{-\hat{T}} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q e^{\hat{T}} \hat{R}^n | 0 \rangle = \sum_{pq} \boldsymbol{\mu}_{pq} \rho_{pq}^{mn}. \end{aligned} \quad (2.252)$$

Das Übergangsdipolmoment ergibt sich folglich aus der Spur des Produkts der Dipolintegrale $\boldsymbol{\mu}$ (Gl. 2.43) und der reduzierten Einteilchendichtematrix ρ .^{XI} Da der ähnlichkeitstransformierte Hamiltonoperator $\bar{H}$ beziehungsweise die Jacobimatrix $\mathbf{A}$ nicht hermitesch sind, ist die linke EOM-Wellenfunktion durch

$$\mathbf{l}^T \mathbf{A} = E_{\text{exc}} \mathbf{l}^T \quad (2.253)$$

zu demselben Eigenwert E_{exc} parametrisiert. Der Operator $\hat{L}$ stellt hierbei einen linearen „Abregungsoperator“ dar

$$\hat{L} = \hat{L}_0 + \hat{L}_1 + \hat{L}_2 + \dots + \hat{L}_N = \sum_I l_I \hat{\mu}_I^\dagger. \quad (2.254)$$

Während die Lösung der rechten EOM-Gleichung ausreichend ist, um die Anregungsenergie zu bestimmen, ist zur Berechnung des Erwartungswerts des Dipolmoments jedoch auch die Lösung der linken EOM-Gleichung nötig. Würde es sich um eine hermitesche Theorie handeln, so wären die Eigenvektoren der rechten und linken Eigenwertgleichung $\mathbf{r}$ und $\mathbf{l}$ hermitesch konjugiert zueinander. Anstelle dessen bilden

^{XI}Da es sich bei abgebrochenen EOM/CC-Entwicklungen um nicht exakte Wellenfunktionen handelt, sind die CC-Amplituden und die MO-Koeffizienten nicht stationär. Die Änderung dieser bezüglich der Störung eines elektrischen Felds wird als Amplituden-^{301–303} beziehungsweise Orbitalrelaxation³⁰⁰ bezeichnet und an dieser Stelle vernachlässigt.

sie einen biorthogonalen Satz an Vektoren, welcher auf eins normiert werden kann

$$\langle \Phi_0 | \hat{L}^m \hat{R}^n | \Phi_0 \rangle = \sum_I l_I^m r_I^n = \delta_{mn} . \quad (2.255)$$

Eine Folge der nicht-hermiteschen Theorie ist, dass im Allgemeinen das Übergangsdipolmoment der Absorption von dem Übergangsdipolmoment der Emission verschieden ist. Es gilt

$$\mu_{mn} \neq \mu_{nm}^* . \quad (2.256)$$

Dies ist nicht physikalisch und wird durch eine ausgeglichene Definition des Betragsquadrats

$$|\mu_{mn}|^2 = \mu_{mn} \cdot \mu_{nm}^* \quad (2.257)$$

berücksichtigt, sodass $|\mu_{mn}|^2 = |\mu_{nm}|^2$ gilt.

Streng genommen werden ausschließlich Übergangsdipolmomente erhalten, wenn $m \neq n$ gilt. Stimmen beide Zustände überein ($m = n$), dann definiert Gleichung 2.252 das Dipolmoment des entsprechenden angeregten Zustandes. Gilt des Weiteren $m = n = 0$, dann handelt es sich um den CC-Grundzustand. In diesem Fall ist die CC-Grundzustandsgleichung die Lösung des EOM-Eigenwertproblems. Somit ist $r_0 = 1$ und alle weiteren Amplituden verschwinden, d.h. der Beitrag angeregter Determinanten zur Grundzustandswellenfunktion ist Null. Das Dipolmoment des Grundzustands ist folglich durch

$$\mu_{00} = \langle 0 | \hat{L}^0 \bar{\mu} | 0 \rangle \quad (2.258)$$

definiert. Der Vergleich mit den in der Literatur geläufigen Λ -Gleichungen^{16,86,304,305} zur Bestimmung von Eigenschaften des Grundzustandes in der CC-Theorie

$$\mu_{00} = \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) \bar{\mu} | 0 \rangle \quad (2.259)$$

zeigt die Äquivalenz zu EOM mit $\hat{L}^0 = (1 + \hat{\Lambda})$. EOM-CC stellt somit eine natürliche Erweiterung der CC-Theorie auf angeregte Zustände dar.

2.8.2. Magnetischer Zirkularer Dichroismus

Die Spektroskopie des magnetischen zirkularen Dichroismus (*Magnetic Circular Dichroism*, MCD) ist eine Methode zur Messung des Absorptionsverhaltens von zirkular polarisiertem Licht unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes. Dadurch können Informationen über die magnetischen Eigenschaften und die elektronische Struktur gewonnen werden. Während der konventionelle zirkulare Dichroismus ausschließlich für chirale Moleküle verwendet werden kann, ist MCD auch für nicht-chirale Moleküle einsetzbar.

In der MCD-Spektroskopie wird, wie Abbildung 2.10 schematisch zeigt, linear polarisiertes Licht durch eine Probe gestrahlt, welche einem externen Magnetfeld parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts ausgesetzt ist. Beim Durchtritt verändern sich die Polarisationsseigenschaften und es tritt elliptisch polarisiertes Licht, dessen Polarisationssebene relativ zum eintretenden Licht gekippt ist, aus. Die Änderung der Polarisationsseigenschaften erfolgt aufgrund der Differenz in der Brechung und Absorption zwischen rechts und links zirkular polarisiertem Licht, aus der das linear polarisierte Licht aufgebaut ist. Der Grad der Elliptizität wird als Messsignal, dem magnetischen zirkularen Dichroismus, erhalten.

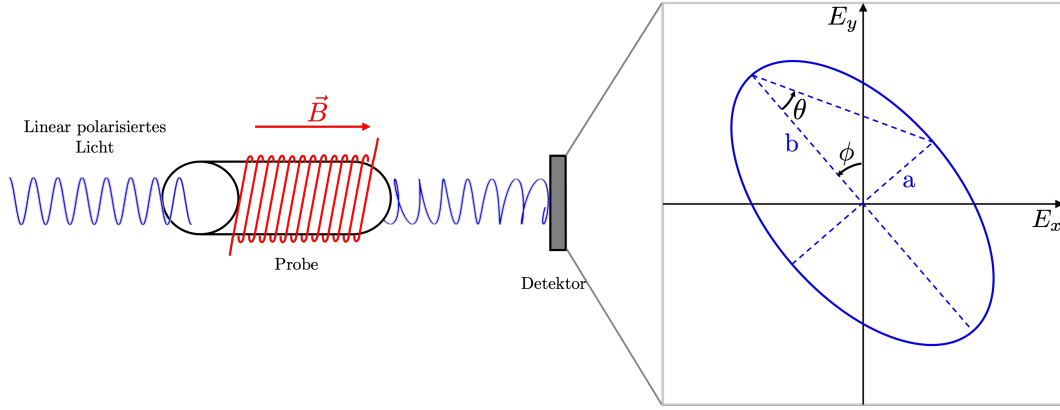


Abb. (2.10): Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus eines MCD-Experiments und der gemessenen Parameter. Die Polarisations-eigenschaften des eintretenden linear polarisierten Lichts werden durch die Wechselwirkung mit der Probe, welche unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes entlang der Ausbreitungsrichtung steht, verändert. Gezeigt ist der Querschnitt des resultierenden elliptisch polarisierten Lichts. Dieses ist um den Winkel ϕ aus der Polarisations-ebene gekippt. Die Elliptizität wird durch das Verhältnis zwischen Neben- und Hauptachse beschrieben und ergibt sich als $\tan \theta = \frac{b}{a}$.

Die physikalischen Grundlagen der MCD-Spektroskopie wurden eingehend von Piepho und Schatz³⁰⁶ sowie Stephens^{307,308} beschrieben. Das elektrische Feld $\mathbf{E}$ des eintretenden Lichtstrahls ist durch

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - k_n z) - k_{n'} z} \quad (2.260)$$

gegeben. Dieses Feld beschreibt eine ebene Wellengleichung der Amplitude $\mathbf{E}_0$, welche sich mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ innerhalb der Zeit t und der Wellenzahl k_n entlang z ausbreitet. Die Wellenzahl ist hierbei innerhalb eines Mediums mit dem Brechungsindex n als

$$k_n = \frac{2\pi\nu n}{c} \quad (2.261)$$

definiert, um die verringerte Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit c zu berücksichtigen. Zusätzlich wird durch Absorption innerhalb des Mediums die Amplitude des elektrischen Feldes exponentiell gedämpft. Dies wird durch

$$k_{n'} = \frac{2\pi\nu n'}{c} \quad (2.262)$$

beschrieben und skaliert mit dem Extinktionskoeffizienten n' . Durch die Definition eines komplexen Brechungsindex nach

$$\hat{n} = n - in' \quad (2.263)$$

kann die Wellengleichung 2.260 vereinfacht werden zu

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - k_{\hat{n}} z)} \quad (2.264)$$

Im Allgemeinen kann das eintretende linear polarisierte Licht durch die Überlagerung von rechts- (+) und linksdrehendem (-) Licht dargestellt werden

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{E}_+ + \mathbf{E}_-) \quad (2.265)$$

Die Amplitude $\mathbf{E}_0$ enthält sowohl die Polarisationsseigenschaften als auch die Startamplitude E_0 der Welle. Für die zirkular polarisierten Komponenten gilt

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{\pm} &= \mathbf{E}_0^{\pm} e^{i(\omega t - k_{\hat{n}} z)}, \\ \mathbf{E}_0^{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(e_x \pm i e_y) E_0\end{aligned}\quad (2.266)$$

mit den Einheitsvektoren des kartesischen Raums $\mathbf{e}_x$ und $\mathbf{e}_y$. Scheint nun linear polarisiertes Licht durch eine optisch aktive Probe, dann werden die rechts- und linksdrehenden Komponenten unterschiedlich stark gebrochen ($n_+ \neq n_-$). Optische Aktivität wird entweder durch chirale Substanzen oder alternativ durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes in Ausbreitungsrichtung erzeugt. Aufgrund der Zeeman-Wechselwirkungen kann somit eine optische Aktivität auch in nicht-chiralen Medien erzeugt werden. Als Folge der unterschiedlichen Brechungsindices rotiert die Ebene der Polarisation des linear polarisierten Lichts bei dem Durchtritt durch die Probe (vgl. Abb. 2.10). Dies beschreibt den Faraday-Effekt,³⁰⁹ wodurch erstmals die Wechselwirkung zwischen Licht und Magnetfeld experimentell nachgewiesen werden konnte. Der Winkel der Rotation ist gegeben durch das Verhältnis der x - und y -Komponente des elektrischen Felds

$$\phi = \arctan\left(-\frac{E_y}{E_x}\right) = \frac{\pi \nu l \Delta n}{c} \quad (2.267)$$

und skaliert mit der Schwingungsfrequenz des Feldes ν , der Länge der Probe l und der Differenz der Brechungsindices $\Delta n = n_- + n_+$. Tritt nun zusätzlich eine polarisationsabhängige Absorption $n'_{\pm}$ auf, so werden die links- und rechtsdrehenden Komponenten unterschiedlich stark absorbiert. Als Folge dessen geht das resultierende elektrische Feld von einer linearen zu einer elliptischen Polarisation über. Der Winkel wird nun durch eine komplexe Rotation nach

$$\hat{\phi} = \phi - i\theta = \frac{\pi \nu l \Delta \hat{n}}{c} \quad (2.268)$$

beschrieben. Wie in Abbildung 2.10 gezeigt, entspricht θ der Elliptizität, die sich aus dem Verhältnis zwischen Haupt- und Nebenachse der Ellipse ergibt, welche durch den Vektor des elektrischen Felds beschrieben wird. Anhand von Abbildung 2.11 sollen die auftretenden Polarisationsveränderungen genauer diskutiert werden. Weist ein Medium ausschließlich eine Differenz der Brechungsindices $n_- \neq n_+$ und keine Absorption auf, dann rotiert nach dem Faraday-Effekt (Gl. 2.267) die Polarisationssebene des linear polarisierten Lichts mit dem Winkel ϕ (links). Wird nun im Gegensatz dazu das Licht gar nicht gebrochen, sondern ausschließlich mit $n'_- \neq n'_+$ absorbiert, dann findet keine Rotation der Polarisationssebene statt. Anstelle dessen wird eine Elliptizität θ induziert und im Extremfall, in dem eine zirkular polarisierte Komponente vollständig absorbiert wird, verbleibt ausschließlich die zirkuläre Polarisation der zweiten Komponente (mittig). Sind sowohl die Brechungsindices n als auch die Extinktionskoeffizienten n' verschieden, so wirken beide Effekte gleichzeitig, was zu einer rotierten und elliptischen Polarisierung führt (rechts). Gleichung 2.268 beschreibt den Zusammenhang zwischen zirkularem Dichroismus θ und der Differenz in der Absorption zwischen rechts- und linksdrehendem Licht $\Delta n'$. Letztere soll nun in Zusammenhang mit Molekülgrößen gebracht werden. Die Abnahme des elektrischen Feldes über den Extinktionskoeffizienten ist proportional zur Abnahme der Intensität durch Absorption. Nach $I \propto |\mathbf{E}|^2$ findet sich der Zusammenhang zwischen dem Extinktionskoeffizienten n' und dem Absorptionskoeffizienten κ

$$\kappa = 2k_{n'} = \frac{4\pi n' \nu}{c}. \quad (2.269)$$

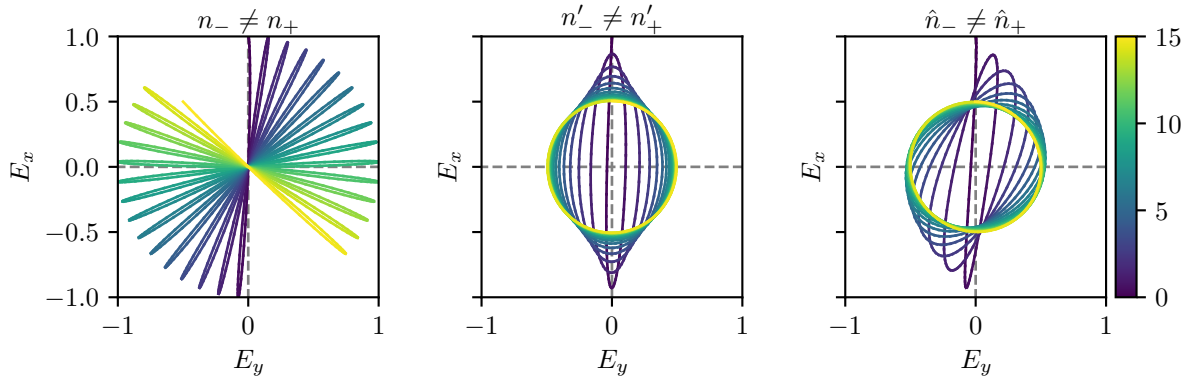


Abb. (2.11): Evolution des elektrischen Feldes für verschiedene Werte des komplexen Brechungsindex $\hat{n} = n - in'$. Dargestellt ist das elektrische Feld in der xy -Ebene. Die Farbe der Kurven beschreibt die Ausbreitung des Feldes entlang der z -Koordinate. Links: Rotation der Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht (Faraday-Effekt). Mittig: Induktion einer Elliptizität in linear polarisiertes Licht durch unterschiedliche Absorption der zirkular polarisierten Komponenten. Rechts: Gleichzeitiges Auftreten der Rotation der Polarisationssebene und der Induktion der Elliptizität.

Die Differenz der Absorptionskoeffizienten $\Delta\kappa$ kann folglich als zentrale Größe der MCD-Spektroskopie gesehen werden. Das Lambert-Beersche Gesetz

$$\frac{dI}{I} = -\kappa dl, \quad (2.270)$$

verbindet den Verlust der Intensität I über den Absorptionskoeffizienten κ mit der Länge der Probe l . Über diese Relation kann der Absorptionskoeffizient κ bestimmt werden

$$\kappa = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dl}. \quad (2.271)$$

Die Intensität der eingehenden Strahlung wird beim Durchtritt durch die Probe durch Absorption einer Substanz abgeschwächt und durch stimulierte Emission verstärkt:

$$\begin{aligned} -\frac{dI}{dl} &= h\nu \sum_{aj} (N_a P_{a \rightarrow j} - N_j P_{a \leftarrow j}) \\ &= h\nu \sum_{aj} (N_a - N_j) P_{a \rightarrow j}. \end{aligned} \quad (2.272)$$

Spontane Emission wird in diesem Bild vernachlässigt, da diese isotrop ist und einen vernachlässigbaren Beitrag zur Intensität liefert. N_a und N_j geben jeweils die Anzahl an Molekülen im Grundzustand bzw. angeregtem Zustand an und $P_{a \rightarrow j}$ und $P_{a \leftarrow j}$ beschreiben die Übergangsraten der Absorption und stimulierten Emission. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die Übergangsraten für beide Prozesse identisch sind $P_{a \rightarrow j} = P_{a \leftarrow j}$. Der Absorptionskoeffizient ergibt sich somit zu

$$\kappa = \frac{h\nu}{I} \sum_{aj} (N_a - N_j) P_{a \rightarrow j}. \quad (2.273)$$

Zur Bestimmung von κ wird ein Ausdruck für die Intensität I sowie die Übergangsrate $P_{a \rightarrow j}$ benötigt.

Die Intensität der elektromagnetischen Welle kann über das Zeitmittel des Poynting-Vektors $\mathbf{S}$ ermittelt werden

$$\begin{aligned}\mathbf{S} &= \varepsilon_0 c^2 (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \\ &= \varepsilon_0 c |\mathbf{E}|^2\end{aligned}\tag{2.274}$$

und ergibt sich, mit der elektrischen Feldkonstante ε_0 , zu

$$\begin{aligned}I = \langle \mathbf{S} \rangle &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 c |\mathbf{E}_0|^2 \\ &= \frac{c}{8\pi} 4\pi \varepsilon_0 |\mathbf{E}_0|^2.\end{aligned}\tag{2.275}$$

Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs pro Zeiteinheit wird aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung unter Verwendung einer sich periodisch ändernden Störung in Form eines oszillierenden elektrischen Feldes der eingehenden Strahlung erhalten. Im Einklang mit den Ergebnissen von Fermis Goldener Regel^{310,311} ergibt sich

$$P_{a \rightarrow j} = \frac{\pi^2}{\hbar^2} |\mathbf{E}_0|^2 \langle a | \hat{\mu}_\gamma | j \rangle^2 \rho_{aj}(\nu).\tag{2.276}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $\langle a | \hat{\mu}_\gamma | j \rangle$ und der Amplitude des elektrischen Feldes $|\mathbf{E}_0|$ sowie der Zustandsdichte $\rho_{aj}(\nu)$. Der Index γ zeigt an, dass ein externes Magnetfeld in diese Raumrichtung anliegt. Das Übergangsdipolmoment begründet die Auswahlregeln für die MCD-Banden von $\Delta M_L = \pm 1$, also einem ganzzahligen Unterschied im Drehimpuls der involvierten Zustände.

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass das Feld am Molekül durch das Lösungsmittel und die chemische Umgebung abgeschirmt wird. Es kann ein Proportionalitätsfaktor α zwischen externem und lokalem Feld definiert werden.

$$E_{\text{loc}} = \alpha E_{\text{ext}}, \quad \alpha = \frac{n^2 + 2}{3}.\tag{2.277}$$

Insgesamt ergibt sich der Absorptionskoeffizient zu

$$\kappa = \frac{8\pi^3 \nu}{hc} \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \frac{\alpha^2}{n} \sum_{aj} (N_a - N_j) \langle a | \hat{\mu}_\gamma | j \rangle^2 \rho_{aj}(\nu)\tag{2.278}$$

und somit gilt für die Differenz der Absorptionskoeffizienten von rechts- und linksdrehendem Licht

$$\begin{aligned}\Delta \kappa &= \kappa_- - \kappa_+ \\ &= \frac{8\pi^3 \nu \alpha^2}{hcn} \sum_{aj} \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} (N_a - N_j) \left[\langle a | \hat{\mu}_\gamma^- | j \rangle^2 - \langle a | \hat{\mu}_\gamma^+ | j \rangle^2 \right] \rho_{aj}(\nu).\end{aligned}\tag{2.279}$$

Wird davon ausgegangen, dass das Molekül sich zunächst ausschließlich im Grundzustand $|0\rangle$ befindet und in einen angeregten Zustand $|j\rangle$ übergeht, so reduziert sich das Spektrum auf die Summe der Beiträge aller angeregten Zustände. Des Weiteren ist das Magnetfeld parallel zu der Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Strahlung, hier folglich entlang der z -Koordinatenachse orientiert. Hierbei sind die in der Lösung vorliegenden Moleküle generell isotrop verteilt. Um dies zu berücksichtigen, wird eine

Mittelung über alle Raumrichtungen durchgeführt. Zusätzlich wird die Identität

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} \sum_{\gamma} \left(|\langle a | \hat{\mu}_{\gamma}^{-} | j \rangle|^2 - |\langle a | \hat{\mu}_{\gamma}^{+} | j \rangle|^2 \right) \\ &= \frac{i}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle a | \hat{\mu}_{\alpha} | j \rangle^{\gamma} \langle j | \hat{\mu}_{\beta} | a \rangle^{\gamma} \end{aligned} \quad (2.280)$$

ausgenutzt, worin γ erneut die Richtung des Magnetfeldes angibt. Die Summierung erfolgt über die Raumkoordinaten x , y und z , wobei das Vorzeichen der einzelnen Permutationen durch das Element des Levi-Civita-Symbols $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ festgelegt wird. Für die Differenz des Absorptionskoeffizienten folgt

$$\Delta\kappa = \frac{8\pi^3\nu\alpha^2}{hcn} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{i}{3} \sum_{aj} (N_a - N_j) \sum_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle a | \hat{\mu}_{\alpha} | j \rangle^{\gamma} \langle j | \hat{\mu}_{\beta} | a \rangle^{\gamma} \rho_{aj}(\nu). \quad (2.281)$$

Im Folgenden sollen einige in der Literatur geläufige Messgrößen der MCD-Spektren diskutiert werden. Historisch gesehen, fanden die ersten MCD-Experimente unter der Verwendung von linear polarisiertem Licht statt, welches durch einfache Polarisationsfilter generiert wurde. Die Rotation der Polarisationssebene und die entstehende Elliptizität wurde gemessen. Dies begründet die Verwendung der Elliptizität θ , beziehungsweise ihr auf die Messgrößen normiertes Analogon, der molaren Elliptizität $[\Theta]_{\text{M}}$. Die Theorie zeigt, dass die Induktion der Elliptizität aufgrund der unterschiedlichen Absorption der links und rechts zirkular polarisierten Komponenten des linear polarisierten Lichts geschieht. Diese Größe ist heute direkt zugänglich, indem die Probe mit entsprechend zirkular polarisiertem Licht durchleuchtet wird und die Differenz der Absorption ΔA , beziehungsweise die molare Größe $\Delta\kappa$, gemessen wird. Wie schon in Gleichung 2.268 zu sehen, ist die (molare) Elliptizität mit der Absorption ΔA verknüpft. Der Zusammenhang ist gegeben durch

$$\theta = \frac{\Delta A}{4\log_{10}(e)} \quad (2.282)$$

mit der Definition der Absorption

$$\begin{aligned} \Delta A &= \frac{1}{l} \Delta\kappa \log_{10}(e) \\ &= \underbrace{\frac{2N_A\pi^3 d l \log_{10}(e)}{250hcn}}_{\Gamma} \nu \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{i}{3} \sum_{aj} \frac{N_a}{N} \sum_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle a | \hat{\mu}_{\alpha} | j \rangle^{\gamma} \langle j | \hat{\mu}_{\beta} | a \rangle^{\gamma} \rho_{aj}(\nu), \end{aligned} \quad (2.283)$$

wobei im letzten Schritt der Zusammenhang der Konzentration mit der Avogadro-Konstante N_A

$$\frac{N_a - N_j}{d} = \frac{N_a - N_j}{N} N_A \cdot 10^{-3} \approx \frac{N_a}{N} N_A \cdot 10^{-3} \quad (2.284)$$

unter der Annahme, dass sich kein Molekül im elektronisch angeregtem Zustand befindet ($N_j \approx 0$), ausgenutzt wurde. Die molare Elliptizität $[\Theta]_{\text{M}}$ in $^{\circ}\text{L mol}^{-1} \text{m}^{-1} \text{G}^{-1}$

$$[\Theta]_{\text{M}} = \frac{180}{\pi} \cdot 10^2 \cdot \frac{\theta}{dlB} \quad (2.285)$$

beschreibt die komplexe Rotation in Grad unabhängig von den experimentellen Parametern d , l und B , welche jeweils der Konzentration der Lösung in $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$, der Pfadlänge durch die Probe in cm und der Stärke

des Magnetfeldes in Gauss (G) entsprechen. In atomaren Einheiten ergibt sie sich zu

$$[\Theta]_{\text{M}} = \tilde{\Gamma} \omega \sum_{aj} \frac{N_a}{N} \mathcal{R}_{aj} f(\omega, \omega_{aj}) . \quad (2.286)$$

An dieser Stelle entspricht ω der Energie eines Photons in atomaren Einheiten und die Zustandsdichte wird durch das Linienprofil $f(\omega, \omega_{aj})$ genähert, welche die Form der Spektrallinie modelliert. Hierbei kann entweder eine Gauß- oder Lorentz-Funktion gewählt werden:^{137,152}

$$f(\omega, \omega_{aj}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{\omega - \omega_{aj}}{\sigma}\right)^2} \quad \text{oder} \quad f(\omega, \omega_{aj}) = \frac{\sigma}{\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_{aj})^2 + \sigma^2} . \quad (2.287)$$

Die Linienbreite wird durch den Parameter σ festgelegt. Des Weiteren ist die MCD-Stärke durch

$$\mathcal{R}_{aj} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{i}{3\mu_B} \sum_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\langle a | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle^\gamma \langle j | \hat{\mu}_\beta | a \rangle^\gamma}{B_\gamma} \quad (2.288)$$

definiert. Sind ω und $\mathcal{R}$ in atomaren Einheiten, dann ergibt sich der Vorfaktor zu

$$\tilde{\Gamma} = \frac{36\pi^2 N_0 \alpha^2 a_0^3 \mu_B}{hcn} , \quad (2.289)$$

um die korrekten Einheiten von $[\Theta]_{\text{M}}$ ($^\circ\text{L mol}^{-1} \text{m}^{-1} \text{G}^{-1}$) zu erhalten.^{138,149,306} An dieser Stelle ist besonders zu beachten, dass der Faktor im Bohrschen Radius a_0^3 durch die Umwandlung von $\mathcal{R}$ in SI-Einheiten auftritt, denn die Einheiten bestimmen sich zu $[\mathcal{R}] = [\frac{e^2 a_0^2}{E_h} \frac{1}{\epsilon_0}] = [a_0^3] = m^3$. Die Lösung der Gleichung 2.288 kann entweder durch eine direkte Berechnung in einem magnetischen Feld^{137–139,312} oder eine störungstheoretische Behandlung^{141–152} erfolgen.

2.8.2.1. Störungstheoretische Beschreibung des magnetischen zirkularen Dichroismus

Der störungstheoretische Ansatz separiert den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (2.290)$$

mit dem elektronischen Hamiltonoperator $\hat{H}_0$ und einem Operator $\hat{H}'$, welcher die Störung beschreibt. In $\hat{H}'$ werden lediglich lineare Terme im Magnetfeld

$$\hat{H}' = \mu_B B_\gamma \hat{m}_\gamma \quad \text{mit} \quad \hat{m}_\gamma = \hat{L}_\gamma + 2\hat{S}_\gamma \quad (2.291)$$

berücksichtigt. Der Index γ beschreibt hierbei die Ausrichtung des Magnetfelds. Der diamagnetische Term ist quadratisch im Magnetfeld und trägt, wenn B sehr klein ist, nicht bei und kann daher vernachlässigt werden. Für geschlossenschalige Singulett-Zustände liefert ausschließlich der Orbital-Zeeman-Term einen Beitrag.

In der Störungstheorie wird Gleichung 2.286 in einer Taylorreihe um ein Magnetfeld der Stärke $B_\gamma = 0$ entwickelt

$$[\Theta]_{\text{M}} \approx [\Theta]_{\text{M}} \Big|_{B_\gamma=0} + \frac{\partial [\Theta]_{\text{M}}}{\partial B_\gamma} \Big|_{B_\gamma=0} B_\gamma + \mathcal{O}(B_\gamma^2) \quad (2.292)$$

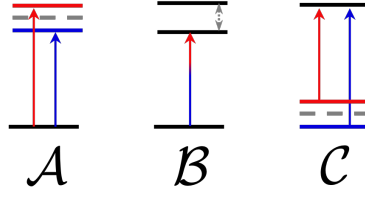


Abb. (2.12): Schematische Darstellung der Beiträge der Faraday-Terme. Rechtsdrehendes und linksdrehendes Licht ist in Blau und Rot dargestellt.

und nach dem Term 1. Ordnung abgebrochen.^{149–151} Hierbei verschwindet der Term 0. Ordnung, da ohne externes Magnetfeld die Absorption von rechts- und linksdrehendem Licht identisch ist. Es gibt drei Größen, die auf die externe Störung des Magnetfeldes reagieren. Die Anregungsenergien, die Übergangsdipolmomente und die Besetzungszahl. Für die Taylor-Entwicklung folgt

$$[\Theta]_M \approx \tilde{\Gamma} \omega \sum_{aj} \left[\frac{N_a}{N} \mathcal{R}_{aj} B_\gamma \frac{\partial f(\omega, \omega_{aj})}{\partial B_\gamma} + \frac{N_a}{N} \frac{\partial \mathcal{R}_{aj} B_\gamma}{\partial B_\gamma} f(\omega, \omega_{aj}) + \frac{\partial N_a}{\partial B_\gamma} \frac{1}{N} \mathcal{R}_{aj} B_\gamma f(\omega, \omega_{aj}) \right]. \quad (2.293)$$

Auswertung der Ableitungen führt zur Grundgleichung des störungstheoretischen Ansatzes

$$[\Theta]_M = \tilde{\Gamma} \omega \sum_{aj} \frac{N_a}{N} \left[\mathcal{A}_{aj} \frac{\partial f(\omega, \omega_{aj})}{\partial \omega_{aj}} + \mathcal{B}_{aj} f(\omega, \omega_{aj}) + \frac{\mathcal{C}_{aj}}{k_B T} f(\omega, \omega_{aj}) \right] \quad (2.294)$$

mit den Faraday-Termen $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ und $\mathcal{C}$ (vgl. Abb. 2.12). Zur Auswertung des ersten Terms wird die Ableitung des Linienprofils benötigt, welche sich aus der Kettenregel zu

$$\frac{\partial f(\omega, \omega_{aj})}{\partial B_\gamma} = \frac{\partial f(\omega, \omega_{aj})}{\partial \omega_{aj}} \frac{\partial \omega_{aj}}{\partial B_\gamma} = \mu_B \left(\langle j | \hat{m}_\gamma | j \rangle - \langle a | \hat{m}_\gamma | a \rangle \right) \frac{\partial f(\omega, \omega_{aj})}{\partial \omega_{aj}} \quad (2.295)$$

ergibt. Die Änderung der Anregungsenergie mit dem Magnetfeld $\frac{\partial \omega_{aj}}{\partial B_\gamma}$ ist über die Differenz der magnetischen Momente der jeweiligen Zustände gegeben. Folglich kann der erste Faraday-Term $\mathcal{A}$ definiert werden:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{aj} &:= \mu_B \left(\langle j | \hat{m}_\gamma | j \rangle - \langle a | \hat{m}_\gamma | a \rangle \right) \mathcal{R}_{aj} B_\gamma \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{i}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle a | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | a \rangle \left(\langle j | \hat{m}_\gamma | j \rangle - \langle a | \hat{m}_\gamma | a \rangle \right). \end{aligned} \quad (2.296)$$

Der $\mathcal{B}$ -Term ergibt sich nach

$$\mathcal{B}_{aj} := \frac{\partial \mathcal{R}_{aj} B_\gamma}{\partial B_\gamma} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{i}{3\mu_B} \sum_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial \langle a | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | a \rangle}{\partial B_\gamma}. \quad (2.297)$$

Schließlich wird zur Bestimmung des $\mathcal{C}$ -Terms die Änderung der Besetzungszahl N_a mit dem Magnetfeld benötigt. Ein entarteter Grundzustand wird durch die paramagnetischen Beiträge des Magnetfeldes aufgespalten. Die einzelnen Energieniveaus sind folglich besetzt, sofern die Aufspaltung durch das Magnetfeld im Vergleich zur kinetischen Energie ($k_B T$) klein ist. Die Besetzungszahl ist über die Boltzmann-Statistik mit der Energie des Zustandes E_a und dem Produkt aus Boltzmann-Konstante k_B und Temperatur T verbunden

$$N_a = e^{-\frac{E_a}{k_B T}}. \quad (2.298)$$

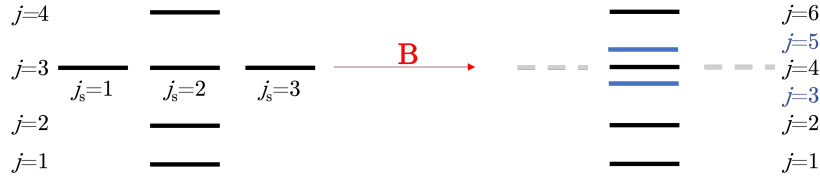


Abb. (2.13): Schematische Darstellung der Nummerierung der entarteten Zustände.

Eine Änderung der Besetzung in Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes ergibt sich zu

$$\frac{\partial N_a}{\partial B_\gamma} = \frac{\partial N_a}{\partial E_a} \frac{\partial E_a}{\partial B_\gamma} = -\mu_B \frac{N_a}{k_B T} \langle a | \hat{m}_\gamma | a \rangle \quad (2.299)$$

und somit gilt

$$\mathcal{C}_{aj} := -\mu_B \langle a | \hat{m}_\gamma | a \rangle \mathcal{R}_{aj} B_\gamma = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{i}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle a | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | a \rangle \langle a | \hat{m}_\gamma | a \rangle. \quad (2.300)$$

Der $\mathcal{C}$ -Term beschreibt also die Anregung aus einem entarteten Grundzustand. Die Beiträge der einzelnen entarteten Niveaus zu dem MCD-Spektrum sind über die Besetzungszahlen mit der Temperatur verknüpft. Findet jedoch die Anregung aus einem nicht-entarteten Grundzustand statt, dann verschwindet der $\mathcal{C}$ -Term. In diesem Fall befinden sich alle Moleküle im elektronischem Grundzustand $N_a \approx N$ und die Besetzungszahl ist konstant bezüglich einer Änderung des Magnetfeldes $\frac{\partial N_a}{\partial B} = 0$. Der $\mathcal{A}$ -Term tritt wiederum ausschließlich bei der Anregung in einen entarteten Zustand auf und verschwindet in allen anderen Fällen. Der $\mathcal{B}$ -Term trägt in allen Fällen bei und beschreibt die Mischung der angeregten Zustände unter dem Einfluss des Magnetfeldes. Abbildung 2.12 fasst die Beiträge der Faraday-Terme schematisch zusammen.

Wenn ein nicht-entarteter Singulett-Grundzustand vorliegt, dann vereinfacht sich die Gleichung 2.294 zu:

$$[\Theta]_M \approx \tilde{\Gamma} \omega \sum_j \left[\mathcal{A}_{0j} \frac{\partial f(\omega, \omega_{0j})}{\partial \omega_{0j}} + \mathcal{B}_{0j} f(\omega, \omega_{0j}) \right], \quad (2.301)$$

$$\mathcal{A}_{0j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{i}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{j_s} \langle 0 | \hat{\mu}_\alpha | j_s \rangle \langle j_s | \hat{L}_\gamma | j_s \rangle \langle j_s | \hat{\mu}_\beta | 0 \rangle, \quad (2.302)$$

$$\mathcal{B}_{0j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{i}{3\mu_B} \sum_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial \langle 0 | \hat{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_\beta | 0 \rangle}{\partial B_\gamma}, \quad (2.303)$$

$$\mathcal{C}_{0j} = 0. \quad (2.304)$$

Da $\mathcal{A}$ ausschließlich Beiträge für entartete Orbitale enthält, wurde die Summe über alle Zustände j in ein anderes Bild überführt, indem nun j über die Zustände und j_s über deren entarteten Komponenten summiert. Zur Veranschaulichung der Summation ist die Nummerierung in Abbildung 2.13 dargestellt. Über den Vergleich von Gleichung 2.286 und 2.294 wird ersichtlich, dass der störungstheoretische Ansatz äquivalent zum Ansatz in einem endlichen Feld ist, solange die Störung klein ist. Typische Magnetfeldstärken von MCD-Experimenten betragen 1 T bis 10 T und somit ungefähr $1 \cdot 10^{-5} B_0$, womit dieses Kriterium erfüllt wird. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass ausschließlich lineare Zeeman-Effekte einen Beitrag haben und die quadratischen Terme vernachlässigbar sind.

3. Technische Implementierung und Validierung

Ziel dieser Arbeit ist es, hochgenaue Berechnungen in starken Magnetfeldern effizienter zu machen, sodass eine routinemäßige Anwendung von CC-Methoden für mehr als nur die kleinsten Moleküle beziehungsweise Basissätze möglich wird. Dies ist insbesondere im Hinblick auf einen effizienten quantenmechanische Berechnung beispielsweise für Anwendungen in der Astrophysik erforderlich. Hierbei limitieren bisher vor allem ein prohibitiv großer Speicheraufwand und lange Rechenzeiten die Anwendungsmöglichkeiten.

Abbildung 3.1 zeigt eine Zusammenfassung über die Entwicklungen dieser Arbeit, welche die Limitationen vermindern und somit das Anwendungsgebiet der ff-Methoden vergrößern. An dieser Stelle wird zwischen algorithmischen und technischen Entwicklungen unterschieden. Der Kernpunkt der algorithmischen Entwicklung stellt die Implementierung der Cholesky-Zerlegung der Zweielektronenintegrale über London-Orbitale im Integralprogramm **mint**²³⁹ des Programmpakets C_{FOUR}^{240,241} dar. Diese wurde, wie in Abschnitt 3.1.1 bis 3.1.3 vorgestellt, in verschiedenen Varianten implementiert, u.a. als Ein-Schritt- und Zwei-Schritt-Algorithmus. Hierzu sind jedoch, auf technischer Seite, eine effiziente Integralberechnung durch numerisch stabile Algorithmen zur Auswertung der Boys-Funktion und ein effizientes Screening notwendig, welche im Abschnitt 3.2 behandelt werden.

Während C_{FOUR} die Integrale bzw. Cholesky-Vektoren und die Lösung der HF-Gleichungen händelt, ermöglicht ein Interface zu Q_{CUMBRE}^{85,237,313} die auf diese Weise ermittelten Cholesky-Vektoren in quantenchemischen *post*-HF-Berechnungen zu verwenden. Q_{CUMBRE} ist ein quantenchemisches Programmpaket zur genauen Behandlung der Elektronenkorrelation von Atomen und Molekülen in endlichen Magnetfeldern mithilfe von CC-Methoden sowie der Behandlung angeregter Zustände mittels verschiedener EOM-CC-Varianten. Die Implementierung der ff-(EOM)-CD-CC-Gleichungen innerhalb von Q_{CUMBRE} wird in Kapitel 3.3 erläutert. Neben den Cholesky-Entwicklungen wurden weitere technische und algorithmische Änderungen in Q_{CUMBRE} eingeführt, darunter die Ausnutzung der Permutationssymmetrie der antisymmetrisierten Zweielektronenintegrale und CC-Amplituden (Abs. 3.4), Algorithmen zur Beschleunigung der Konvergenz der CC-Gleichungen (Abs. 3.3.4) sowie eine OMP- und MPI-Parallelisierung (Abs. 3.3.5).

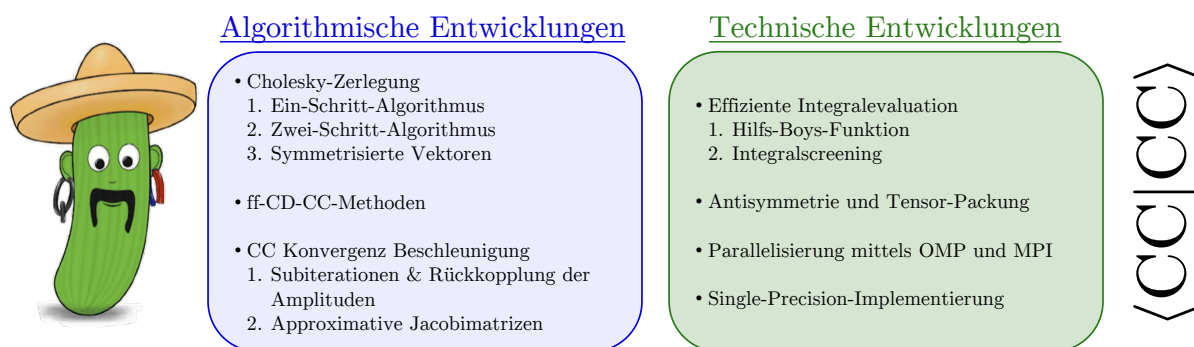


Abb. (3.1): Überblick über die algorithmischen und technischen Entwicklungen dieser Arbeit. Die Implementierungen wurden in den Programmpaketen Q_{CUMBRE}⁸⁵ (Logo links) und C_{FOUR}^{240,241} (Logo rechts) durchgeführt.

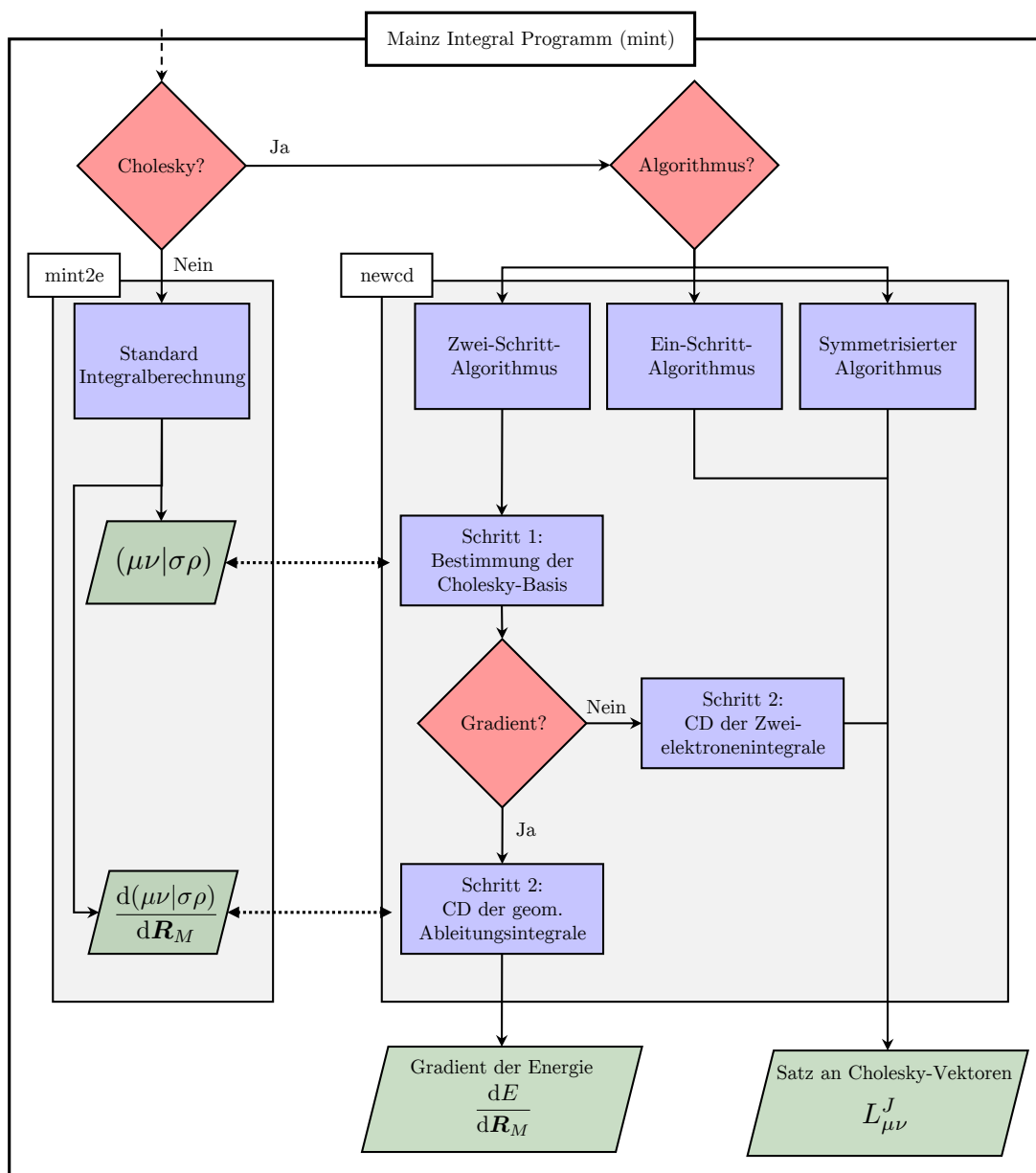


Abb. (3.2): Fließschema des Mainzer Integralprogramms (**mint**) das in CFour implementiert ist.

3.1. Cholesky-Zerlegung

Die Implementierung der Cholesky-Zerlegung wird zunächst anhand des Ein-Schritt-Algorithmus in Abschnitt 3.1.1 behandelt. An dieser Stelle wird zuerst der *pivoting*-Algorithmus als einfachste Variante zur Bestimmung der Cholesky-Vektoren diskutiert. Mit dem *partial-pivoting*-Algorithmus werden anschließend Modifikationen eingeführt, welche sich aufgrund der Schalenstruktur der Integrale ergeben. Die Äquivalenz zwischen CD und RI/DF bildet in Abschnitt 2.3.3 die Basis für den effizienteren Zwei-Schritt-Algorithmus. Sowohl der Ein-Schritt- als auch der Zwei-Schritt-Algorithmus brechen jedoch die Permutationssymmetrie der Cholesky-Vektoren (Gl. 2.113). Um die Permutationssymmetrie zu erhalten, müssen die konjugierten Paare der Produktdichten gleichrangig behandelt werden. Der modifizierte Ein-Schritt-Algorithmus nutzt dazu eine symmetrische Orthogonalisierung und wird in Abschnitt 3.1.3 diskutiert.

Tab. (3.1): Liste der C_{FOUR}-Schlüsselwörter zur Kontrolle der Funktionsweise der Cholesky-Zerlegung.

Schlüsselwort	Optionen	Standardwert	Funktion
CHOLESKY	ON OFF	OFF	Ein- und Ausschalten der Cholesky-Zerlegung
TOL_CHOLESKY	δ	$\delta = 4$	Abbruchkriterium der Cholesky-Zerlegung $10^{-\delta}$
CHOL_ALGORITHM	OLD TWOSTEP SYMCV	OLD	Ein-Schritt-Zerlegung Zwei-Schritt-Zerlegung Symmetrische Zerlegung

Abbildung 3.2 zeigt ein Fließschema der Programmstruktur des Moduls **mint** des Programmpakets C_{FOUR}. Basierend auf den Schlüsselwörtern der Tabelle 3.1 kann die Funktionsweise des Integralprogramms kontrolliert werden. Wird die Zerlegung der Integrale angefordert (CHOLESKY), dann kann zwischen den drei verschiedenen Algorithmen (CHOL_ALGORITHM) zur Bestimmung der Cholesky-Vektoren gewählt werden. Die Genauigkeit der Zerlegung kann über die Wahl des Cholesky-Parameters δ (TOL_CHOLESKY) dem Problem entsprechend angepasst werden. Zusätzlich zur Cholesky-Zerlegung der Elektronenabstoßungsintegrale kann mit dem Zwei-Schritt-Algorithmus die Zerlegung der geometrischen Ableitungsintegrale erfolgen.

Die Cholesky-Algorithmen benötigen in jeder Iteration jeweils einen Satz an Integralblöcken der vollständigen Integralmatrix. Diese sind über den Aufruf der kanonischen Algorithmen der Integralberechnung zugänglich. Innerhalb von C_{FOUR} wurde die Implementierung der Zweielektronenintegrale sowie deren geometrischen Ableitungen jeweils von Gauss et al.²³⁹ und Oswald et al.²³⁸ realisiert. Modifikationen dieser Implementierungen, welche von dem Autor dieser Arbeit eingeführt wurden, werden in Abschnitt 3.2 behandelt.

Der Rückgabewert des Integralprogramms umfasst die Cholesky-Vektoren und wahlweise den geometrischen Energiegradient. In dem Kontext dieser Arbeit werden die Cholesky-Vektoren in ff-(EOM)-CD-CC-Rechnungen weiterverwendet, welche Gegenstand des Abschnitts 3.3 sind.

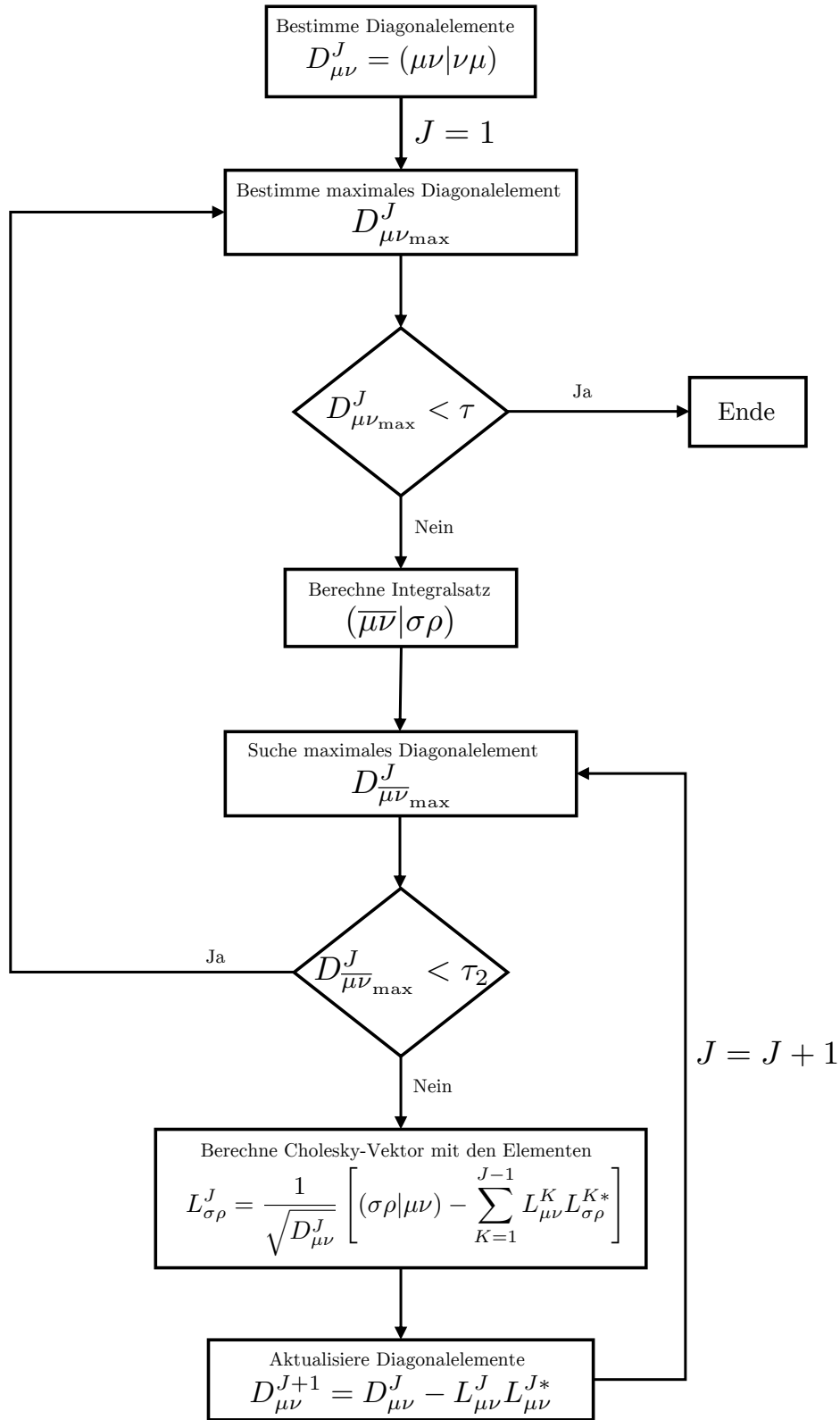


Abb. (3.3): Fließschema des *partial-pivoting*-Algorithmus zur Cholesky-Zerlegung der Zweielektronenintegralmatrix. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis aus Referenz 206 entnommen und modifiziert.

3.1.1. Ein-Schritt-Algorithmus

Die einfachste Art der Cholesky-Zerlegung erfolgt in einem Ein-Schritt-Verfahren, einem *pivoting*-Algorithmus.⁹⁵ Hierbei wird zunächst das maximale Diagonalelement als Pivotelement der Zerlegung festgelegt. Dieses definiert ein Indexpaar $J \rightarrow |\mu\nu\rangle$. Mithilfe der zugehörigen Integralspalte $(\mu\nu|\sigma\rho)$ kann nach Gleichung 2.103 der Cholesky-Vektor konstruiert werden. Anschließend wird die Diagonale der Zweielektronenintegralmatrix $D_{\mu\nu}^J$ mit den Beiträgen der zuvor bestimmten Vektoren nach Gleichung 2.104 aktualisiert und das nächste Pivotelement gesucht. Die Zerlegung wird beendet, sobald alle verbleibenden Diagonalelemente kleiner als das gewählte Abbruchkriterium sind.

In gängigen Integralprogrammen werden die Zweielektronenintegrale jedoch in Schalen berechnet (vgl. Abb. 2.4). Eine Schale sammelt mehrere Basisfunktionen mit gleichem Drehimpuls und Zentrum. Die Basisfunktionen einer Schale haben somit dieselben Zwischengrößen, welche bei der Berechnung der Integrale wiederverwendet werden können. Der Integralalgorithmus von CFOUR folgt auf diese Weise dem *General-Contraction*-Schema.

Für die Cholesky-Zerlegung bedeutet dies, dass das nächstgrößere Pivotelement nicht zwangsläufig innerhalb der Schale des vorherigen Pivotelements liegt und ein neuer Integralblock berechnet werden müsste. Anstelle dessen bietet es sich an, zunächst alle Elemente des gerade bestimmten Blocks innerhalb einer Mikroiteration zu zerlegen, um ungünstige Mehrfachberechnungen dieser Integralblöcke zu vermeiden. Dies geschieht im *partial-pivoting*-Algorithmus^{94,103} (Abb. 3.3). Die erstmalige Implementierung dieses Algorithmus zur Zerlegung der Integrale über London-Orbitale erfolgte während der Masterarbeit²⁰⁶ des Autors und wurde in Referenz 106 publiziert.

Idealerweise würde auf diese Weise der vollständige Integralsatz für ein gegebenes Schalenquadrupel zerlegt werden. Dabei treten jedoch numerische Instabilitäten auf, weshalb ein milderer Konvergenzkriterium $\tau_2 \geq \tau$ für die Mikroiteration eingeführt wird, um nur eine Teilmenge zu zerlegen. Koch et al.⁹⁴ schlagen hierfür die Wahl von $\tau_2 = D_{\mu\nu_{\max}}^J/1000$ vor.

Bei Integralen über London-Orbitale kann ein zusätzlicher Schritt eingebaut werden, um mehrfache Integralberechnungen zu vermeiden. Hierbei wird vor dem Verwerfen des Integralsatzes $(\mu\nu|\sigma\rho)$ geprüft, ob der Integralsatz des konjugierten Indexpaars $J' \rightarrow |\nu\mu\rangle$ einen potentiellen Beitrag liefert. Im Falle dessen wird $|\nu\mu\rangle$ als nächstes Pivotelement gewählt und der korrespondierende Integralsatz kann nach der Permutationssymmetrie $(\nu\mu|\rho\sigma) = (\mu\nu|\sigma\rho)^*$ wiederverwendet werden. Das Indexpaar $|\nu\mu\rangle$ ist hierbei nicht zwangsläufig das maximale Diagonalelement und wird diesem nur dann vorgezogen, wenn $D_{\nu\mu}^J \geq \tau_2$ gilt, um analog zu den Argumenten der Mikroiteration numerische Probleme zu vermeiden.

3.1.2. Zwei-Schritt-Verfahren der Cholesky-Zerlegung

Eine effizientere Variante, die Cholesky-Vektoren zu bestimmen, findet sich im Zwei-Schritt-Verfahren. Der erste Schritt des Zwei-Schritt-Verfahrens stellt die Bestimmung der Cholesky-Basis $|h\rangle$ dar. Dies erfolgt in einem modifizierten Schema analog zu dem Ein-Schritt-Algorithmus in Abbildung 3.3, ohne die vollständigen Cholesky-Vektoren zu berechnen. In einem zweiten Schritt werden daraufhin die Cholesky-Vektoren nach Gleichung 3.6 bestimmt.

Die Bestimmung der Cholesky-Basis verläuft über den Algorithmus, welcher im Fließschema der Abbildung 3.4 dargestellt ist. Hierbei wird zunächst die initiale Diagonale der Zweielektronenintegrale $(\mu\nu|\nu\mu)$ berechnet. Mithilfe dieser werden in einer Liste $\mathcal{P}$ alle potentiellen Pivotelemente gesammelt. Diese

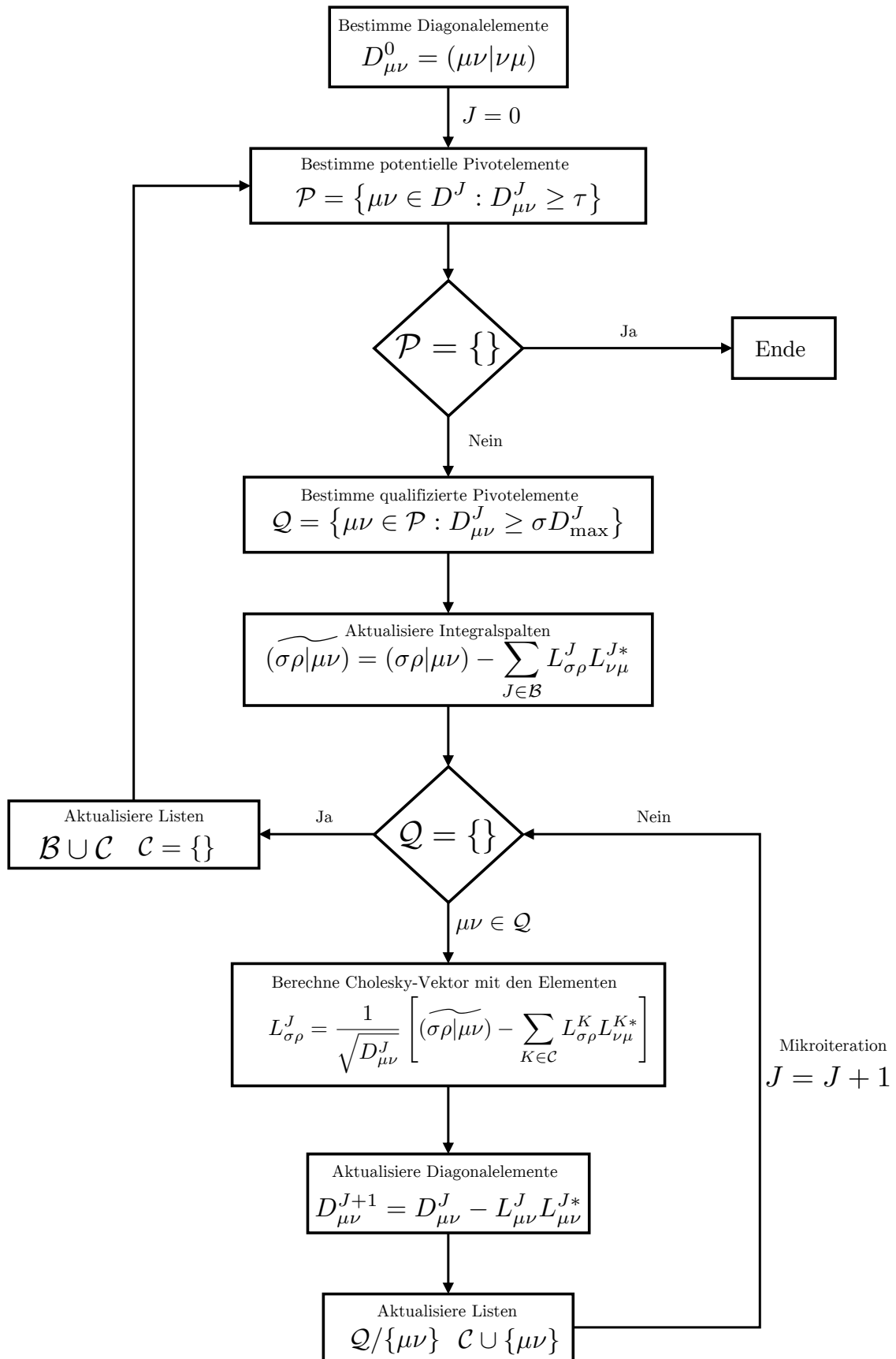


Abb. (3.4): Fließschema des Zwei-Schritt-Algorithmus zur Cholesky-Zerlegung der Zweielektronenintegralmatrix.

entsprechen den $\mu\nu$ -Paaren, deren Diagonalelement größer als die gewählte Cholesky-Schranke τ ist. Alle anderen Paare können nie als Pivotelement gewählt werden und sind somit für die Bestimmung der Cholesky-Basis nicht relevant. Sofern die $\mathcal{P}$ -Liste nicht leer ist, wird für eine Untermenge $\mathcal{Q}$ an qualifizierten Pivotelementen die darauf folgende Mikroiterationsschleife erstellt. Die $\mathcal{Q}$ -Liste enthält hierbei alle $\mu\nu$ -Paare, deren Diagonalelemente größer als das Produkt von Spannfaktor σ und dem maximalen Diagonalelement $D_{\max}^J$ ist. Der Spannfaktor wird üblicherweise auf einen Wert von $\sigma = 10^{-2}$ festgelegt.¹⁰³ Daraufhin werden für die Elemente $\mu\nu$ innerhalb der $\mathcal{Q}$ -Liste die entsprechenden Integralspalten $(\sigma\rho|\mu\nu)$ berechnet und mithilfe der Beiträge der zuvor bestimmten Cholesky-Vektoren aktualisiert

$$\widetilde{(\sigma\rho|\mu\nu)} = (\sigma\rho|\mu\nu) - \sum_{J \in \mathcal{B}} L_{\sigma\rho}^J L_{\nu\mu}^{J*}. \quad (3.1)$$

Für das Aktualisieren der Integralspalten wird folglich ausschließlich die Berechnung der Integrale

$$(\mu\nu|\sigma\rho) \quad \text{mit} \quad \mu\nu \in \mathcal{Q}, \sigma\rho \in \mathcal{P} \quad (3.2)$$

benötigt. Anstelle dessen wird jedoch die vierfache Permutationssymmetrie ausgenutzt und der Satz an Integralen

$$(\mu\nu|\sigma\rho) = (\nu\mu|\rho\sigma)^* = (\sigma\rho|\mu\nu) = (\rho\sigma|\nu\mu)^* \quad \text{mit} \quad \mu\nu, \sigma\rho \in \mathcal{P} \quad (3.3)$$

berechnet und abgespeichert. Ist eines der Indexpaare $\nu\mu$, $\sigma\rho$ oder $\rho\sigma$ zu einem späteren Zeitpunkt ein qualifiziertes Element und somit Teil der $\mathcal{Q}$ -Liste, dann muss dieser Integralblock nicht erneut berechnet werden. Des Weiteren muss beachtet werden, dass die Integrale in Blöcken entsprechend der Schalenstruktur der Basisfunktionen berechnet werden. Ist beispielsweise für ein gegebenes Schalenquadrupel nur ein Indexpaar ein Teil der Cholesky-Basis (im Folgenden aktiv genannt), dann wird dennoch der vollständige Satz an Integralen berechnet. Im Extremfall, in dem in jedem Schalenquadrupel mindestens ein aktiver Index vorliegt, muss folglich die gesamte Zweielektronenintegralmatrix berechnet werden. Auch wenn diese nicht vollständig im Speicher gehalten werden muss, ist es essentiell, dass Integrale, welche keinen Beitrag liefern, entfernt werden, um eine effiziente Integralberechnung zu gewährleisten. Im Ein-Schritt-Algorithmus besteht vor der Berechnung der Integrale keine Möglichkeit zur Vorhersage, ob ein Indexpaar $\mu\nu$ als Pivotelement identifiziert und der Cholesky-Basis hinzugefügt wird. Im Zwei-Schritt-Algorithmus können jedoch alle Integrale verworfen werden, deren Produktdichten keinen aktiven Indices zuzuordnen sind.^I Dies entspricht folglich allen Elementen außerhalb der $\mathcal{P}$ -Liste.^{II}

Im weiteren Verlauf des Algorithmus wird, sofern die $\mathcal{Q}$ -Liste nicht leer ist, im nächsten Schritt die Mikroiterationsschleife durchlaufen. Im Folgenden wird zwischen der $\mathcal{B}$ - und $\mathcal{C}$ -Liste entschieden. Die $\mathcal{B}$ -Liste sammelt die Indices der Cholesky-Basis. In der ersten Iteration ist die $\mathcal{B}$ -Liste leer und wird mit jeder Makroiteration sukzessive gefüllt. Die $\mathcal{C}$ -Liste hingegen sammelt ausschließlich die Indices der Cholesky-Basis innerhalb eines Blocks an Mikroiterationen. Im Laufe der Mikroiterationsschleife wird für jedes Element der $\mathcal{Q}$ -Liste der entsprechende Cholesky-Vektor nach

$$L_{\sigma\rho}^J = \frac{1}{\sqrt{D_{\mu\nu}^J}} \left[\widetilde{(\sigma\rho|\mu\nu)} - \sum_{K \in \mathcal{C}} L_{\sigma\rho}^K L_{\nu\mu}^{K*} \right] \quad (3.4)$$

^IIn der Praxis wird die Berechnung aller Paare an primitiven Funktionen ausgelassen, welche keinen Beitrag zu einem aktiven Indexpaar aufweisen.

^{II}Im Falle achtfacher Permutationssymmetrie ist das Verwerfen der Elemente außerhalb der $\mathcal{Q}$ -Liste möglich.

bestimmt. Anschließend wird die Diagonale mit den Beiträgen der innerhalb der Mikroiterationen bestimmten Vektoren (Elemente der $\mathcal{C}$ -Liste) aktualisiert

$$D_{\mu\nu}^{J+1} = D_{\mu\nu}^J - L_{\mu\nu}^J L_{\mu\nu}^{J*}. \quad (3.5)$$

Zum Schluss wird das entsprechende Element aus der $\mathcal{Q}$ -Liste entfernt und der $\mathcal{C}$ -Liste hinzugefügt. Sobald keine weiteren qualifizierten Elemente mehr vorliegen und somit die $\mathcal{Q}$ -Liste leer ist, wird die Mikroiterationsschleife verlassen. Alle Elemente innerhalb der $\mathcal{C}$ -Liste werden $\mathcal{B}$ hinzugefügt und $\mathcal{C}$ wird geleert. Daraufhin startet der nächste Schritt der Makroiteration mit der erneuten Bestimmung der potentiellen Pivotelemente anhand der nun aktualisierten Diagonalen $D_{\mu\nu}^J$.

Der wesentliche Unterschied, aber auch Vorteil dieser Methode gegenüber dem Ein-Schritt-Algorithmus, besteht darin, dass lediglich ein Teil der Integrale $(\sigma\rho|\mu\nu)$ beziehungsweise Vektoren $L_{\sigma\rho}^{J\rightarrow(\mu\nu)}$ mit $\mu\nu \in \mathcal{Q}$ und $\sigma\rho \in \mathcal{P}$ berechnet werden muss, um die Cholesky-Basis zu bestimmen. Im Verlauf des Algorithmus wird die Anzahl an relevanten Elementen innerhalb der $\mathcal{P}$ - und $\mathcal{Q}$ -Listen kleiner, wodurch auch der Speicherbedarf der Integrale und Vektoren drastisch sinkt. Außerdem sinkt gleichermaßen die Anzahl der aktiven Indices, wodurch das zugrundeliegende Screening zunehmend effizienter wird. Zudem kann durch geschickte Buchhaltung der schon berechneten Integrale eine wiederholte Berechnung verhindert werden.¹⁰⁴

Wurde nun die Cholesky-Basis innerhalb des ersten Schritts bestimmt, dann können, wie in Abbildung 3.2 zu sehen, entweder die Cholesky-Vektoren nach

$$L_{\mu\nu}^J = \sum_K (\mu\nu|h_K) (\mathbf{M}^{-\dagger})_{KJ} \quad (3.6)$$

konstruiert werden, oder es können alternativ - ebenfalls unter Verwendung der Cholesky-Basis der ungestörten Vektoren $|h_K\rangle$ - die transformierten Cholesky-Vektoren

$$Z_{\mu\nu}^K = \sum_L (h_K|h_L)^{-1} (h_L|\mu\nu) = \sum_L (\mu\nu|h_L) (h_L|h_K)^{-1} \quad (3.7)$$

berechnet werden, welche für die CD-Darstellung der geometrischen Ableitungsintegrale in Gleichung 2.171 benötigt werden. Mithilfe dieser kann wiederum der Aufbau des geometrischen HF-Gradienten nach Gleichung 2.186 und 2.189 erfolgen. Für den Aufbau des Gradienten werden die Ableitungsintegrale mit effektiven Dichtematrizen kontrahiert

$$\frac{dE_{\text{HF}}}{d\mathbf{R}_M} \leftarrow \sum_K \sum_{\sigma\rho} \frac{d(h_K|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_M} P_{\sigma\rho}^K. \quad (3.8)$$

Der Term $\frac{d(h_K|\sigma\rho)}{d\mathbf{R}_M}$ kann als nicht-orthogonaler Cholesky-Vektor der Ableitungsintegrale aufgefasst werden und entspricht einer Teilmenge der vollen Ableitungsintegrale. Auch wenn diese Größe mit $12N_{\text{CH}}N^2$ deutlich kleiner ist als die volle Ableitungsintegralmatrix mit $12N^4$, ist sie dennoch mit einem wesentlichen Speicheraufwand verbunden. Um dies zu umgehen, wird ein integral-direkter Algorithmus zur Bestimmung des Gradienten verwendet.^{59,72,73,181–183,314,315} Für ein Schalenquadrupel wird ein Satz an Ableitungsintegralen berechnet, der Beitrag zu dem Gradienten bestimmt und anschließend vor Berechnung des nächsten Satzes verworfen. Hierbei kann analog zu den Zweielektronenintegralen ein Screening der inaktiven Produktdichten angewendet werden, sodass ausschließlich die Integrale berechnet werden, welche den Elementen innerhalb der Cholesky-Basis ($\mathcal{B}$ -Liste) entsprechen. Dies ermöglicht es, die Berechnung

nicht benötigter Ableitungsintegrale über die im ersten Schritt bestimmte Cholesky-Basis zu umgehen. Zusätzlich kann

$$P_{\sigma\rho}^K \propto D_{\mu\nu} D_{\sigma\rho} \quad (3.9)$$

ausgenutzt werden, um Beiträge zu entfernen, in denen die Dichtematrix verschwindet.^{181–183} Die Werte der Elemente der Dichtematrix fallen dabei exponentiell mit dem Abstand der Zentren der Basisfunktionen ab. Der Abfall erfolgt jedoch lediglich mit einem kleinen Vorfaktor, sodass ein Screening der Dichte ausschließlich für ausgedehnte Systeme lohnenswert ist.³¹⁶

3.1.3. Symmetrisierte Cholesky-Vektoren

Die Ausnutzung der Permutationssymmetrie der Integrale ist von essentieller Bedeutung, da dies für Integrale über GIAOs eine vierfach geringere Speicheranforderung bedeutet. Dasselbe gilt im Prinzip auch für die Cholesky-Vektoren. Die Berücksichtigung der Permutationssymmetrie innerhalb der Implementierung kann durch Herabsetzung der speichertechnischen Limitationen die Anwendungsgebiete potentiell deutlich vergrößern. Die Permutationssymmetrie der Cholesky-Vektoren $L_{\mu\nu}^J = L_{\nu\mu}^J$, welche für reelle Cholesky-Vektoren der Integrale über Gauß-Funktionen existiert, ist im Magnetfeld aufgehoben. Jedoch suggeriert

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\sigma\rho) &= \sum_J L_{\mu\nu}^J L_{\rho\sigma}^{J*} \\ &= \sum_J L_{\nu\mu}^{J*} L_{\sigma\rho}^J, \end{aligned} \quad (3.10)$$

dass die Cholesky-Vektoren eine modifizierte Symmetrie aufweisen. Aus der Permutationssymmetrie folgt, dass die Symmetrierelation

$$L_{\sigma\rho}^{J \rightarrow |\mu\nu\rangle} = L_{\rho\sigma}^{J' \rightarrow |\nu\mu\rangle*} \quad (3.11)$$

gilt, wobei J der Produktdichte $|\mu\nu\rangle$ und J' der konjugierten Produktdichte $|\nu\mu\rangle$ zugeordnet wird. Im Folgenden wird diese Schreibweise verwendet, ohne die explizite Zuordnung zum Indexpaar zu zeigen. Die Zerlegung im Ein- oder Zwei-Schritt-Verfahren aus Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2 liefert Vektoren, welche eine solche Permutationssymmetrie nicht aufweisen. Das folgt daraus, dass die konjugierten Produktdichten durch eine Gram-Schmidt-Orthogonalisierung nicht gleichrangig behandelt werden.^{III} Um eine gleichrangige Behandlung zu gewährleisten, wird alternativ eine symmetrische Orthogonalisierung der Produktdichten gewählt. Zum Erhalt der Permutationssymmetrie müssen folglich die Bestimmungsgleichungen der Cholesky-Vektoren modifiziert werden. Die Einführung dieses symmetrischen Ansatzes erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Referenz 107 und wird im Folgenden vorgestellt. Das entsprechende Fließschema ist vereinfacht^{IV} in Abbildung 3.5 dargestellt.

Zunächst verläuft der Algorithmus analog zum Ein-Schritt-Verfahren. Hierbei wird das maximale Element der Diagonale als Pivotelement bestimmt und die zugehörige Integralspalte berechnet. Die Integralspalte wird anschließend durch die Beiträge der vorher bestimmten Vektoren nach Gleichung 2.105 aktualisiert. Dieser Schritt entspricht einer partiellen Gram-Schmidt-Orthogonalisierung bezüglich des Raums, welcher durch die Vektoren aufgespannt wird. Im Gegensatz zum Ein-Schritt-Verfahren wird nun im nächsten Schritt zwischen reellen und komplexen Produktdichten $|\mu\nu\rangle$ unterschieden. Für reelle Produktdichten

^{III}Ist die erste gefundene Produktdichte $|\mu\nu\rangle$ mit dem assoziierten Diagonalelement $(\mu\nu|\mu\nu)$, dann hätte, aufgrund der Äquivalenz der Diagonaleinträge, gleichermaßen die Produktdichte $|\nu\mu\rangle$ mit $(\nu\mu|\mu\nu)$ als Pivotelement gewählt werden können. Wird nun der Cholesky-Vektor bezüglich $J \rightarrow |\mu\nu\rangle$ gebildet und die Diagonale aktualisiert, dann wird im Allgemeinen die Äquivalenz der aktualisierten Diagonalelemente aufgehoben. Es gilt $(\mu\nu|\nu\mu) \neq (\nu\mu|\mu\nu)$.

^{IV}Die tatsächliche Implementierung folgt einem *partial-pivoting*-Algorithmus.

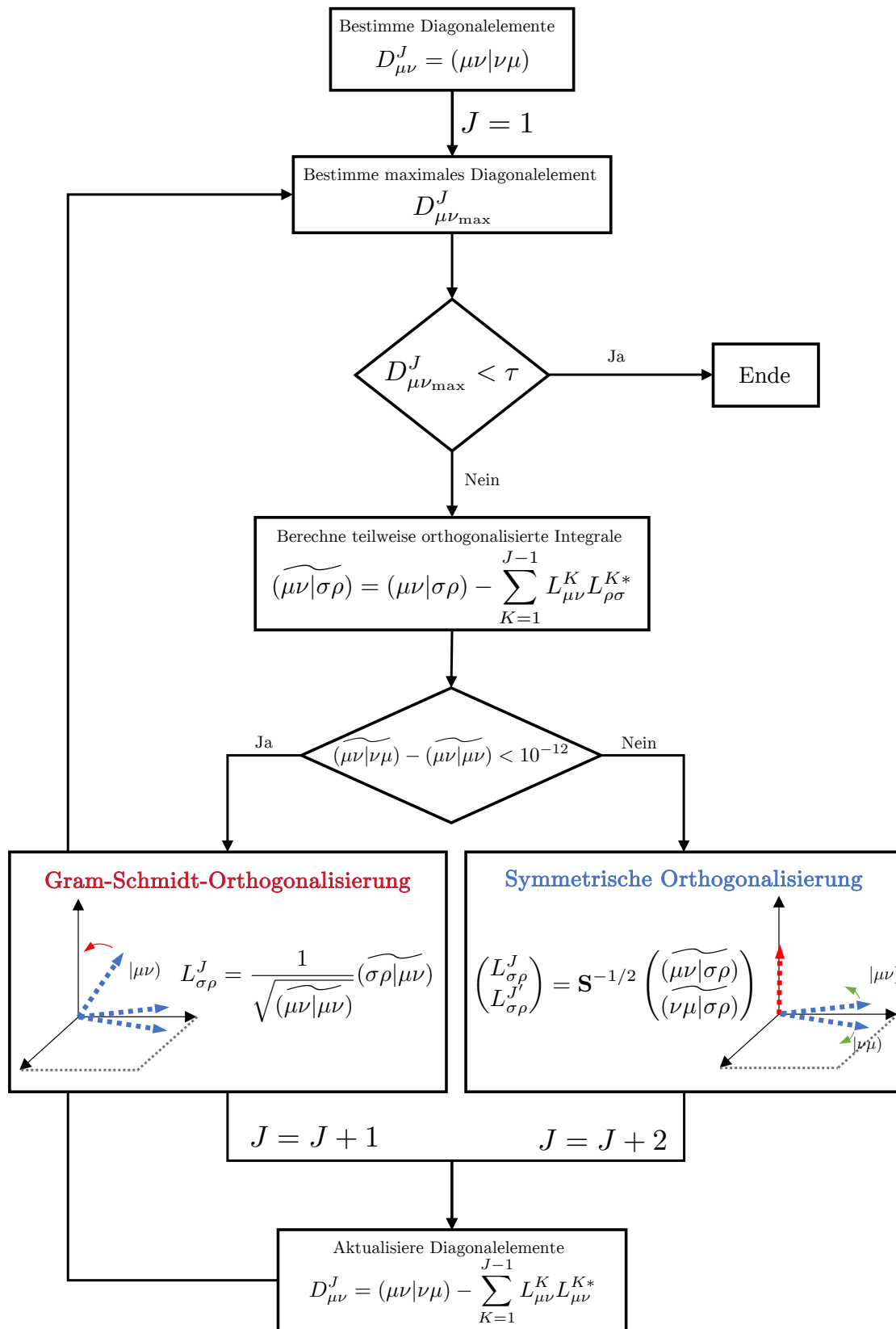


Abb. (3.5): Fließschema zur Bestimmung symmetrisierter Cholesky-Vektoren der Zweielektronenintegralmatrix über London-Orbitale.

gilt für den entsprechenden Integralsatz eine achtfache Permutationssymmetrie, während für komplexe Produktdichten weiterhin eine vierfache Permutationssymmetrie vorliegt. Reelle Produktdichten treten folglich auf, wenn die Identität

$$(\widetilde{\mu\nu|\nu\mu}) - (\widetilde{\mu\nu|\mu\nu}) \leq 10^{-12} \quad (3.12)$$

erfüllt ist. Dies kann, auch wenn im Magnetfeld im Allgemeinen eine vierfache Permutationssymmetrie gilt, aus numerischen Gründen oder auch aus Symmetriegründen auftreten. Hierbei ist beispielsweise die Differenz exakt null, wenn beide Basisfunktionen ω_μ und ω_ν am selben Kern zentriert sind, da sich in diesem Fall die magnetfeldabhängigen Phasenfaktoren der London-Orbitale aufheben:

$$|\mu\nu\rangle = e^{\frac{i}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu) \cdot \mathbf{r}} \chi_\mu \chi_\nu \in \mathbb{R} \quad \text{für} \quad \mathbf{R}_\mu = \mathbf{R}_\nu. \quad (3.13)$$

Ebenfalls verschwindet die Differenz, wenn die beiden Vektoren, welche in das Kreuzprodukt eingehen, parallel zueinander stehen:

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ R_{\mu,z} - R_{\nu,z} \end{pmatrix} = 0. \quad (3.14)$$

Gilt eine Produktdichte nach obigen Kriterium als reell, dann wird analog zum Ein-Schritt-Algorithmus eine Gram-Schmidt-Orthogonalisierung nach Gleichung 2.105 durchgeführt. Dies führt zu einem Satz an Cholesky-Vektoren, welche die reelle Permutationssymmetrie $L_{\mu\nu}^J = L_{\nu\mu}^J$ aufweisen.

Für die komplexen Produktdichten muss ein alternativer Ansatz gewählt werden. Während die Orthogonalisierung der Gleichung 2.105 die komplexen Produktdichten bezüglich aller vorher bestimmten Produktdichten orthogonalisiert, sind sie zu diesem Zeitpunkt noch untereinander linear abhängig. Um die Permutationssymmetrie nicht zu brechen, muss nun das konjugierte Paar gleichrangig behandelt werden. Eine sukzessive Gram-Schmidt-Orthogonalisierung ist folglich keine Option. Anstelle dessen wird eine symmetrische Orthogonalisierung durchgeführt:

$$\begin{pmatrix} L_{\sigma\rho}^J \\ L_{\sigma\rho}^{J'} \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1/2} \begin{pmatrix} \widetilde{(\mu\nu|\sigma\rho)} \\ \widetilde{(\nu\mu|\sigma\rho)} \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Dadurch wird ein zweiter Satz an Cholesky-Vektoren erhalten, welche die Symmetrierelation $L_{\sigma\rho}^J = L_{\rho\sigma}^{J'*}$ aufweisen. Es ist zu beachten, dass die Summe bei der partiellen Orthogonalisierung nach Gleichung 2.105 beide Sätze an Cholesky-Vektoren J und J' einschließt. Die Orthogonalisierungsmatrix $\mathbf{S}$ ist gegeben durch die Überlappmatrix in der Coulomb-Metrik

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \widetilde{(\mu\nu|\nu\mu)} & \widetilde{(\mu\nu|\mu\nu)} \\ \widetilde{(\nu\mu|\nu\mu)} & \widetilde{(\nu\mu|\mu\nu)} \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Die inverse Wurzel der Überlappmatrix ist durch Diagonalisierung zugänglich. Es gilt

$$\mathbf{S}_D^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \left(\widetilde{(\mu\nu|\nu\mu)} + \widetilde{(\mu\nu|\mu\nu)} \right)^{-1/2} & 0 \\ 0 & \left(\widetilde{(\nu\mu|\mu\nu)} - \widetilde{(\nu\mu|\nu\mu)} \right)^{-1/2} \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Tab. (3.2): Vergleich der vorgestellten Cholesky-Algorithmen hinsichtlich der Anzahl der Vektoren und des virtuellen Speichers (in MB), der für den vollständigen Satz an Cholesky-Vektoren erforderlich ist. Die Tabelle wurde mit Erlaubnis der Referenz [J. Gauss et al., Mol. Phys. **121**, e2101562 (2023)] entnommen und modifiziert. © 2023 Taylor & Francis Group. Nachdruck mit Genehmigung von Informa UK Limited, handelnd unter Taylor & Taylor & Francis Group, <http://www.tandfonline.com>

Molekül	δ	Basis (N)	B/B_0	CD		Symmetrisierte CD		
				N_{CH}	Speicher/MB	N_{CH}	N_{CH}^R	Speicher/MB
Ethan	5	cc-pVTZ (144)	0,1	1150	364	1213	663 (54,5 %)	179
			0,5	1250	396	1284	640 (49,8 %)	204
			1,0	1354	429	1360	610 (44,9 %)	216
Corannulen-Dianion	4	unc-cc-pVDZ (590)	0,1 ^a	2938	15606	3077	2425 (78,8 %)	8183
			0,1 ^b	2991	15887	3147	2389 (75,9 %)	8369
Retinal	4	unc-cc-pVDZ (742)	0,1	3636	30546	3878	2946 (76,0 %)	16307

^a senkrechte Ausrichtung des Magnetfelds

^b parallele Ausrichtung des Magnetfelds

Im Falle von fast reellen Paaren, in denen die Differenz im Nenner sehr klein wird, divergiert der Eigenwert. Um diese numerischen Probleme abzufangen, wird der Eigenwert Null gesetzt, wenn die Differenz kleiner als 10^{-10} ist.^V

Im Folgenden werden der originale Ein-Schritt-Algorithmus und der hier vorgestellte Algorithmus zur Bestimmung der symmetrisierten Cholesky-Vektoren bezüglich ihrer Effizienz verglichen. Konkret wird die Anzahl der benötigten Cholesky-Vektoren und der hierfür erforderliche Speicherplatz gegenübergestellt. Hierzu wurden zur Berechnung drei Systeme aus Referenz 106 gewählt: Ethan (C_2H_6) in der cc-pVTZ-Basis mit einem Magnetfeld unterschiedlicher Stärke, das entlang der CC-Bindungsachse ausgerichtet wurde, sowie das Corannulen-Dianion ($C_{20}H_{10}^{2-}$) und Retinal ($C_{20}H_{28}O$), jeweils in der unc-cc-pVDZ-Basis. Das Präfix „unc“ bezeichnet unkontrahierte (*uncontracted*) Versionen der hier verwendeten korrelationskonsistenten Dunning-Basissätze.⁹²

Tabelle 3.2^{VI} zeigt, dass für alle Systeme im Vergleich zum originalen Algorithmus eine etwas höhere Anzahl an Cholesky-Vektoren erhalten wird. Dies ist grundsätzlich zu erwarten, da im Gegensatz zum originalen Verfahren für jede komplexe Produktdichte $|\mu\nu\rangle$ auch die konjugierte Produktdichte $|\nu\mu\rangle$ zur Cholesky-Basis hinzugefügt wird. Der Anstieg ist jedoch gering und beträgt in allen Fällen lediglich wenige Prozent.^{VII} Die Gesamtzahl der Vektoren gegeben aus der Summe der Anzahl an reellen und komplexen Vektoren ($N_{CH} = N_{CH}^R + N_{CH}^C$) setzt sich dabei zu einem großen Anteil aus reellen Produktdichten zusammen. Für Corannulen zeigt sich beispielsweise, dass mehr als 76 % der Produktdichten reell sind. Die Speicherung der reellen Vektoren benötigt ausschließlich die Hälfte des Speicherbedarfs, da aufgrund der Permutationssymmetrie die Indices nach $\mu \leq \nu$ begrenzt werden können. Aus diesem Grund sind, obwohl formal mehr Vektoren abzuspeichern sind, die Anforderungen an den Speicherbedarf deutlich geringer. Folglich beträgt der Speicherbedarf, beispielsweise erneut für das Corannulen-Dianion, anstelle von 16 GB nur noch etwas mehr als 8 GB. Dies vergrößert die Anwendbarkeit der Cholesky-Zerlegung, da der

^V Dies entspricht keinem Übergang zu reellen Vektoren, da die Transformationsmatrizen, die Eigenvektoren von S , unverändert bleiben.

^{VI} Durch eine Änderung der Normierung der d -Funktionen durch Prof. Jürgen Gauss ist die Anzahl an Vektoren in der aktuellen Programmversion leicht gesunken. Die Resultate im Vergleich zwischen originalem und symmetrisiertem Algorithmus bleiben jedoch gültig.

^{VII} Der Symmetriebruch $(\widetilde{\mu\nu|\nu\mu}) \neq (\widetilde{\nu\mu|\mu\nu})$ des originalen Algorithmus führt dazu, dass das aktualisierte Diagonalelement $(\widetilde{\nu\mu|\mu\nu})$ kleiner als die Cholesky-Schranke werden kann und somit das Indexpaar $|\mu\nu\rangle$, nicht aber das Indexpaar $|\nu\mu\rangle$, der Cholesky-Basis hinzugefügt wird. Dies geschieht jedoch ausschließlich bei Elementen, welche nahe an der Schranke liegen. In allen anderen Fällen fügt auch der originale Algorithmus die konjugierte Produktdichte der Cholesky-Basis zu.

gesamte Satz von Vektoren während der Laufzeit im Speicher gehalten werden kann. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass diese Einsparungen ebenfalls für korrelierte Rechnungen gelten, in denen die Cholesky-Vektoren verwendet werden, welche in die Molekülorbitalbasis transformiert wurden. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass das Verhältnis von reellen zu komplexen Produkten zu einem signifikanten Anteil unabhängig von der Stärke und Ausrichtung des angelegten Magnetfeldes ist. Beispielsweise sind, wie oben diskutiert, die Produktdichten immer reell, wenn sie ein gemeinsames Zentrum aufweisen.

Die Ausnutzung der Permutationssymmetrie spart nicht nur Speicher, sondern besitzt zudem das Potential, den Rechenaufwand zu reduzieren. Dies ist hier am Beispiel des Aufbaus der Fock-Matrix gezeigt. Für RHF gilt

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma\rho}^M D_{\sigma\rho} \left((\mu\nu|\sigma\rho) - \frac{1}{2}(\mu\rho|\sigma\nu) \right). \quad (3.18)$$

Der Coulombanteil kann dabei im Rahmen der Cholesky-Zerlegung durch

$$F_{\mu\nu}^C = \sum_J^{N_{\text{CH}}} L_{\mu\nu}^J f^J \quad \text{mit} \quad f^J = \sum_{\sigma\rho}^M D_{\sigma\rho} L_{\rho\sigma}^{J*} \quad (3.19)$$

bestimmt werden. Sind die Cholesky-Vektoren symmetrisiert, dann lassen sich die Integrale über

$$(\mu\nu|\sigma\rho) = \sum_J^{N_{\text{CH}}^{\text{R}}} L_{\mu\nu}^J L_{\sigma\rho}^J + \sum_J^{N_{\text{CH}}^{\text{C}}} L_{\mu\nu}^J L_{\rho\sigma}^{J*} + \sum_{J'}^{N_{\text{CH}}^{\text{C}}} L_{\mu\nu}^{J'} L_{\rho\sigma}^{J'*} \quad (3.20)$$

darstellen und ergeben somit für den Aufbau der Fock-Matrix

$$F_{\mu\nu}^C = \sum_J^{N_{\text{CH}}^{\text{R}}} L_{\mu\nu}^J f_1^J + \sum_J^{N_{\text{CH}}^{\text{C}}} L_{\mu\nu}^J f_2^J + \sum_{J'}^{N_{\text{CH}}^{\text{C}}} L_{\mu\nu}^{J'} f_2^{J'*}, \quad (3.21)$$

$$f_1^J = 2 \sum_{\sigma \leq \rho}^M D_{\sigma\rho} L_{\sigma\rho}^J - \sum_{\sigma}^M D_{\sigma\sigma} L_{\sigma\sigma}^J, \quad (3.22)$$

$$f_2^J = \sum_{\sigma\rho}^M D_{\sigma\rho} L_{\rho\sigma}^{J*}. \quad (3.23)$$

Auf diese Weise wird auch die Rechenzeit für den Coulombbeitrag annähernd halbiert, da zum einen f_1 durch eine begrenzte Summation aufgebaut werden kann und zum anderen f_2 ausschließlich für einen Satz an komplexen Vektoren, jedoch nicht erneut für das konjugierte Paar, aufgebaut werden muss. Im Gegensatz dazu erlaubt die Ausnutzung der Permutationssymmetrie jedoch keine effizientere Faktorisierung des Austauschbeitrags. Während der Coulombbeitrag mit $\mathcal{O}(N^2 N_{\text{CH}})$ durch Ausnutzung der Permutationssymmetrie einen um einen Faktor von zwei kleineren Vorfaktor erhält, ist der Austauschbeitrag der limitierende Schritt, welcher weiterhin mit $\mathcal{O}(N^2 N_{\text{CH}} O)$ skaliert. Gleiches gilt insbesondere auch für die CC-Methoden, in der ausschließlich Coulomb-ähnliche Beiträge effizienter berechnet werden können. Insgesamt ergeben sich für eine Hartree-Fock-Iteration einer Rechnung am Corannulen-Dianion die tatsächlichen Einsparungen mit einer Reduktion der Rechenzeit von 3,6 s auf 3,2 s.^{VIII} Zusammenfassend führt die Verwendung symmetrisierter Vektoren (auf Kosten neuer Softwareimplementierungen) zu einer deutlichen Abnahme des Speicheraufwands und einer moderaten Verringerung des Rechenaufwands.

^{VIII}Berechnet auf zwölf physischen Kernen der Intel® Xeon® CPUs E5-2643 v4 @ 3,40GHz.

Tab. (3.3): Vergleich der vorgestellten Cholesky-Algorithmen hinsichtlich der Anzahl der Vektoren.

Molekül	δ	Basis (N_{bas})	B/B_0	CD	Symmetrisierte CD	
				N_{CH}	N_{CH}	N_{CH}^{R}
Ethan (C_i)	5	cc-pVTZ (144)	0,1	966	1233	393 (31,9 %)
			0,5	1062	1248	380 (30,5 %)
			1,0	1196	1370	378 (27,6 %)
Benzol (C_{2h})	5	cc-pVTZ (264)	0,1	1706	2535	269 (10,6 %)

Allerdings verändert sich die vorliegende Situation bei Verwendung der Punktgruppensymmetrie. In Tabelle 3.3 sind für die symmetrischen Moleküle Ethan und Benzol erneut die Anzahl der Vektoren aufgelistet. Bei Ersterem liegt erneut ein Magnetfeld entlang der CC-Bindungsachse und bei Letzterem ein Magnetfeld senkrecht zu Molekülebene an. Die Rechnungen wurden unter Berücksichtigung der entsprechenden Punktgruppe C_i beziehungsweise C_{2h} durchgeführt. In diesen Fällen wird für viele reelle Paare das Kriterium in Gleichung 3.12 gebrochen. Aufgrund dessen sind nun, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Tabelle 3.2, die meisten Vektoren komplex. Dies bedeutet, dass der komplexe Vektor und sein konjugiertes Paar und damit insgesamt deutlich mehr Vektoren der Cholesky-Basis hinzugefügt werden. Dies hat zur Folge, dass die Cholesky-Darstellung der Integrale nicht mehr kompetitiv zum originalen Algorithmus ist.

Eine potentielle Begründung für diese Veränderung soll anhand des Wasserstoffmoleküls H_2 in der minimalen Basis gezeigt werden. Wird je ein s -Orbital pro Wasserstoffatom angenommen (s_1 und s_2), dann existieren in der symmetrieadaptierten Basis zwei Linearkombination

$$\sigma_{\pm} = \frac{1}{2}(s_1 \pm s_2) . \quad (3.24)$$

Während zuvor die Integrale $(s_1 s_1 | s_1 s_1)$ aufgrund der Tatsache, dass alle Funktionen am selben Kern zentriert sind, ein reelles Indexpaar enthielten, gilt dies nicht mehr zwangsläufig innerhalb der symmetrieadaptierten Basis. Beispielsweise gilt für das Integral $(\sigma_+ \sigma_+ | \sigma_+ \sigma_+)$

$$(\sigma_+ \sigma_+ | \sigma_+ \sigma_+) = \frac{1}{8} \sum_{ijkl}^2 (s_i s_j | s_k s_l) \quad (3.25)$$

und somit insbesondere

$$(\sigma_+ \sigma_+ | \sigma_+ \sigma_+) \leftarrow \frac{1}{8} (s_1 s_2 | s_1 s_2) . \quad (3.26)$$

Dies entspricht einer Beimischung eines Integrals, dessen Indexpaare nicht mehr am selben Kern zentriert sind. Es wird vermutet, dass aufgrund dieser Integralstruktur nun die meisten Indexpaare komplex werden.

Eine weitere Fragestellung, neben der Ausnutzung der Punktgruppensymmetrie, ist die Erweiterung der hiesigen Entwicklungen auf einen Zwei-Schritt-Algorithmus, welcher aufgrund seiner Effizienz bevorzugt wird. Die Verwendung des hier vorgestellten Algorithmus für den ersten Schritt ist problemlos umsetzbar. Allerdings sind die Auswirkungen des zweiten Schritts auf die Permutationssymmetrie noch offen und fordern im Rahmen künftiger Arbeiten weitere Untersuchungen.

3.2. Integralberechnung

Die Bestimmung der Cholesky-Vektoren erfordert selbstverständlich die Berechnung der Zweielektronenintegralmatrix bzw. einzelner Blöcke dieser. In vielen Fällen ist die Rechenzeit der Cholesky-Zerlegung aufgrund des hohen Vorfaktors der Integralberechnung durch diese dominiert, auch wenn die Zerlegung selbst mit $\mathcal{O}(N_{\text{CH}}^2 N^2)$ formal ungünstiger skaliert. Aus diesem Grund ist eine numerisch stabile und effiziente Integralberechnung ausschlaggebend. Dies wird in den zwei folgenden Implementierungsabschnitten erläutert. Zunächst wird die effiziente und numerisch stabile Berechnung der komplexen Boys-Funktion vorgestellt und anschließend werden effiziente Screening-Varianten diskutiert.

3.2.1. Auswertung der komplexen Boys-Funktion

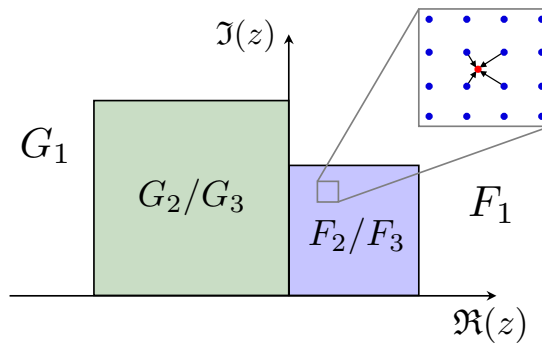


Abb. (3.6): Schematische Darstellung des Gültigkeitsbereichs der Algorithmen zur Auswertung der Boys-Funktion. Zusätzlich ist die Berechnung der Boys-Funktion auf einem Hilfsgitter gezeigt.

Die Auswertung der komplexen Boys-Funktion ist, wie in Abschnitt 2.2 behandelt, für die Berechnung der Zweielektronenintegrale notwendig. Werden die Integrale über Gauß-Funktionen berechnet, sind die Integrale reell, das Argument der Boys-Funktion ist immer positiv und die Boys-Funktion selbst ist beschränkt. Bei der Verwendung von London-Orbitalen hingegen gelten diese Eigenschaften nicht mehr. Die Integrale sind komplex und das nun ebenfalls komplexe Argument der Boys-Funktion kann negativ werden. Dies hat zwei Konsequenzen für die technische Implementierung:

1. Die numerischen Probleme aufgrund der negativen Argumente und der somit divergierenden Boys-Funktion müssen umgangen werden.
2. Die Entwicklung effizienter Algorithmen zur Berechnung der Boys-Funktion innerhalb des gesamten komplexen Zahlenraums ist erforderlich.

Die numerische Instabilität des ersten Punkts resultiert aus der Divergenz der Boys-Funktion für negative Argumente, während gleichzeitig die Terme K_P und K_Q um dasselbe Maß sinken. Eine Multiplikation einer sehr großen mit einer sehr kleinen Zahl führt, aufgrund der endlichen Darstellung der signifikanten Stellen der Fließkommazahlen, zu numerischen Ungenauigkeiten. Durch die Einführung der Hilfs-Boys-Funktion kann die numerische Stabilität wiederhergestellt werden. Die exponentielle Skalierung wird aus der Boys-Funktion herausgelöst und mit den Vorfaktoren K_P und K_Q verrechnet. Es ist hierbei essentiell, dass die Exponenten zuerst addiert werden, bevor der Exponentialwert ausgewertet wird. Da insgesamt die Ungleichung $|K_P K_Q e^{-z}| \leq 1$ gilt, sorgt dies für einen numerisch stabilen Algorithmus. Zudem ist die Hilfs-Boys-Funktion nicht mehr divergent, sondern beschränkt, wodurch deren Berechnung numerisch stabil wird.

Tab. (3.4): Liste der C_{FOUR} -Schlüsselwörter zur Kontrolle der Funktionsweise der Berechnung der Boys-Funktion.

Schlüsselwort	Optionen	Standardwert	Funktion
CBOYS	ON OFF	OFF	Ein- und Ausschalten der Verwendung der Hilfs-Boys-Funktion
CBOYS_GRID	ON OFF	OFF	Verwendung der F_2/G_2 -Algorithmen zur Berechnung der Boys-Funktion auf einem Gitter

Der zweite Punkt - die Auswertung der Boys-Funktion - verläuft über numerische Integrationsverfahren. Hierzu wurde von Ishida¹⁷⁶ für den gesamten komplexen Raum eine Reihe an Algorithmen entwickelt, welche (a) numerisch stabil sind und (b) die *Double-Precision*-Genauigkeit gewährleisten. Abbildung 3.6 zeigt die Gültigkeitsbereiche der jeweiligen Algorithmen. Mithilfe der F -Algorithmen erfolgt die Bestimmung der Boys-Funktion für positive Argumente ($\Re(z) \geq 0$), während mithilfe der G -Algorithmen die Hilfs-Boys-Funktion für negative Argumente ($\Re(z) < 0$) bestimmt wird. In Analogie zu Referenz 72 werden die Algorithmen F_2/F_3 für $0 \leq \Re(z) \leq 40$ sowie $0 \leq \Im(z) \leq 40$ verwendet. In allen anderen Fällen wird der F_1 -Algorithmus herangezogen. Analog hierzu gelten die Algorithmen G_2/G_3 innerhalb des Bereichs $0 \leq \Re(-z) \leq 60$ sowie $0 \leq \Im(-z) \leq 60$ und G_1 andernfalls. Außerdem ist zu beachten, dass die Relation $F_m(z^*) = F_m(z)^*$ gilt, was bedeutet, dass jeder Algorithmus zur Berechnung der Boys-Funktion generell positive Imaginärteile ($\Im(z) \geq 0$) annehmen kann.

Ishida¹⁷⁶ verwendet zur Lösung der numerischen Algorithmen der Boys-Funktion einen reellen Programmcode und stellt separate Gleichungen für Real- und Imaginärteil vor. In Anhang A.2 werden die Gleichungen in kompakter Form in der komplexen Notation wiedergegeben. Diese Algorithmen wurden innerhalb von C_{FOUR} in dem Integralprogramm **mint** im Modul **crnlm** implementiert. Die Schlüsselwörter zur Kontrolle des Programmablaufs sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die Schlüsselwörter **CBOYS** und **CBOYS_GRID** steuern die Berechnung der Boys-Funktion. Mit **CBOYS** kann die Verwendung der Hilfs-Boys-Funktion ein- oder ausgeschaltet werden. Das Schlüsselwort **CBOYS_GRID** aktiviert die F_2/G_2 -Algorithmen zur Berechnung der Boys-Funktion auf einem Gitter.

3.2.2. Integralscreening

In Abschnitt 3.2.2 wurden drei approximative Varianten zum Vorfaktor-Screening der Integrale eingeführt. Diese sind das in der Literatur^{63,73} bekannte Überlapp-Screening und die in Referenz 177 vorgeschlagenen Varianten des harmonischen und erweiterten Screenings. Diese wurden von dem Autor in dem Programmpaket C_{FOUR} implementiert. Die Tabelle 3.5 zeigt die entsprechenden Parameter zur Kontrolle des Programmablaufs.

Tab. (3.5): Liste der C_{FOUR} -Schlüsselwörter zur Kontrolle der Funktionsweise des Vorfaktor-Screenings.

Schlüsselwort	Optionen	Standardwert	Funktion
PREFAC	OFF EXPONENT ENHANCED	OFF	Auswahl der Screening-Varianten
PREFAC_TOL	τ	$\tau = 12$	Screening-Kriterium $10^{-\tau}$

Für die Integralberechnung nach Gleichung 2.72 werden für jedes Schalenpaar P , bestehend aus den Schalen A und B , die Zwischengrößen $\tilde{U}_P$, d.h. der Überlapp der London-Orbitale, benötigt. Typischerweise ist die Dimension dieser Größe durch das Produkt der Basisfunktionen $N_P = N_A N_B$ gegeben. Über das Screening können die Paare an primitiven Funktionen aus $\tilde{U}_P$ entfernt werden, deren Beitrag bezüglich der nach dem Schlüsselwort **PREFAC** gewählten Screening-Variante bis auf das Toleranzkriterium **PREFAC_TOL** vernachlässigbar ist. Dies geschieht, indem zunächst alle relevanten Paare an primitiven Funktionen ermittelt werden. Im Anschluss wird $\tilde{U}_P$ für diese Auswahl an primitiven Funktionen aufgebaut und die Anzahl an primitiven Paaren N_P überschrieben. Da die nicht-relevanten Paare verworfen wurden, gilt im Allgemeinen $N_P \leq N_A N_B$. Auf diese Weise kann das weitere Programmpaket ohne zusätzliche Modifikationen fortfahren.

Eine konzeptionell ähnliche Implementierung wurde parallel hierzu von Ansgar Pausch in **TURBO-MOLE**^{194–196} realisiert. Diese Implementierung erlaubt integral-direkte RHF- beziehungsweise DFT-Rechnungen,^{72,181–183} auf welche in Abschnitt 3.2.2.1 noch näher eingegangen wird.

Im Folgenden wird zunächst gemäß Referenz 177 die Leistungsfähigkeit der Screening-Methoden geprüft und eine Validierung der Fehlerkontrolle vorgenommen. Hierzu wurde zunächst ein Modellsystem einer linearen Kette von sechs äquidistanten Heliumatomen in einem senkrecht dazu ausgerichteten Magnetfeld gewählt.^{IX} Für jedes Heliumatom wurde der unkontrahierte, augmentierte Dunning-Basisatz **unc-aug-cc-pVTZ**^{92,93} verwendet, welcher zusätzlich um eine primitive s -Funktion mit einem variablen Exponenten α_μ erweitert wurde. Dieses System wurde so konstruiert, dass der Abstand der Atome d , das Magnetfeld B sowie der Exponent α_μ variiert werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, das Auftreten negativer komplexer Argumente der Boys-Funktion nach Gleichung 2.75 zu erzwingen und das Verhalten der Screening-Varianten in diesen Fällen zu prüfen. Als Ausgangsbedingungen wurde eine magnetische Feldstärke von $B = 0,3B_0$, ein Abstand von $d = 3a_0$ zwischen den benachbarten Atomen und ein Exponent von $\alpha_\mu = 1$ für die Zusatzfunktion gewählt. Dann wurden diese drei Parameter einzeln variiert, während die anderen beiden Parameter festgehalten wurden.^X

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.7 präsentiert. Die obere Reihe 3.7(A.1)-(C.1) zeigt den Wert des größten verworfenen Integrals und somit den maximalen Fehler, wohingegen die untere Reihe 3.7(A.2)-(C.2) die Effizienz des Screenings über den Prozentsatz der verworfenen Integrale darstellt. An dieser Stelle wurde ein unkontrahierter Basisatz verwendet. In diesem Fall wirkt das Cauchy-Schwarz-Screening und die approximativen Screening-Varianten auf derselben Ebene, wodurch diese vergleichbar werden.

Die Studie anhand des Modellsystems verdeutlicht die in Abschnitt 3.2.2 theoretisch prognostizierten Fehler, welche aufgrund der negativen Argumente z und des damit einhergehenden Zusammenbruchs des Überlapp-Screenings auftreten, in numerischer Form. Die Resultate des Überlapp-Screenings zeigen, dass bei allen drei variierten Parametern nicht vernachlässigbare Integrale entfernt werden, wodurch ein signifikanter Fehler für die Integrale auftritt.

Die meisten der fälschlicherweise verworfenen Integrale weisen jedoch kleine Werte der entsprechenden Elemente der Dichtematrix auf. Somit wird der Fehler in der Hartree-Fock-Energie abgeschwächt und auch wenn die Abweichungen der Integrale mit bis zu einer Größe von 10^{-3} beträchtlich sind, hat dies in vielen Fällen lediglich einen kleinen Einfluss auf die Energie: Auf diese Weise treten für das He_6 -System Fehler in der Energie von etwa $1\mu\text{E}_h$ auf. Beispielsweise tritt ein Fehler von $1,540\mu\text{E}_h$ für ein

^{IX}Aufgrund der astrophysikalischen Relevanz sind Heliumcluster, welche durch den senkrechten paramagnetischen Bindungsmechanismus stabilisiert sind, im Rahmen quantenchemischer Untersuchungen im Bereich starker Magnetfelder von besonderem Interesse.^{22,76,236,317} Die Bedeutung dieser Cluster wird in Kapitel 4.1.1 näher diskutiert.

^XBei der Variation des Magnetfeldes B und des Abstands d wurde die unveränderte **unc-aug-cc-pVTZ**-Basis verwendet.

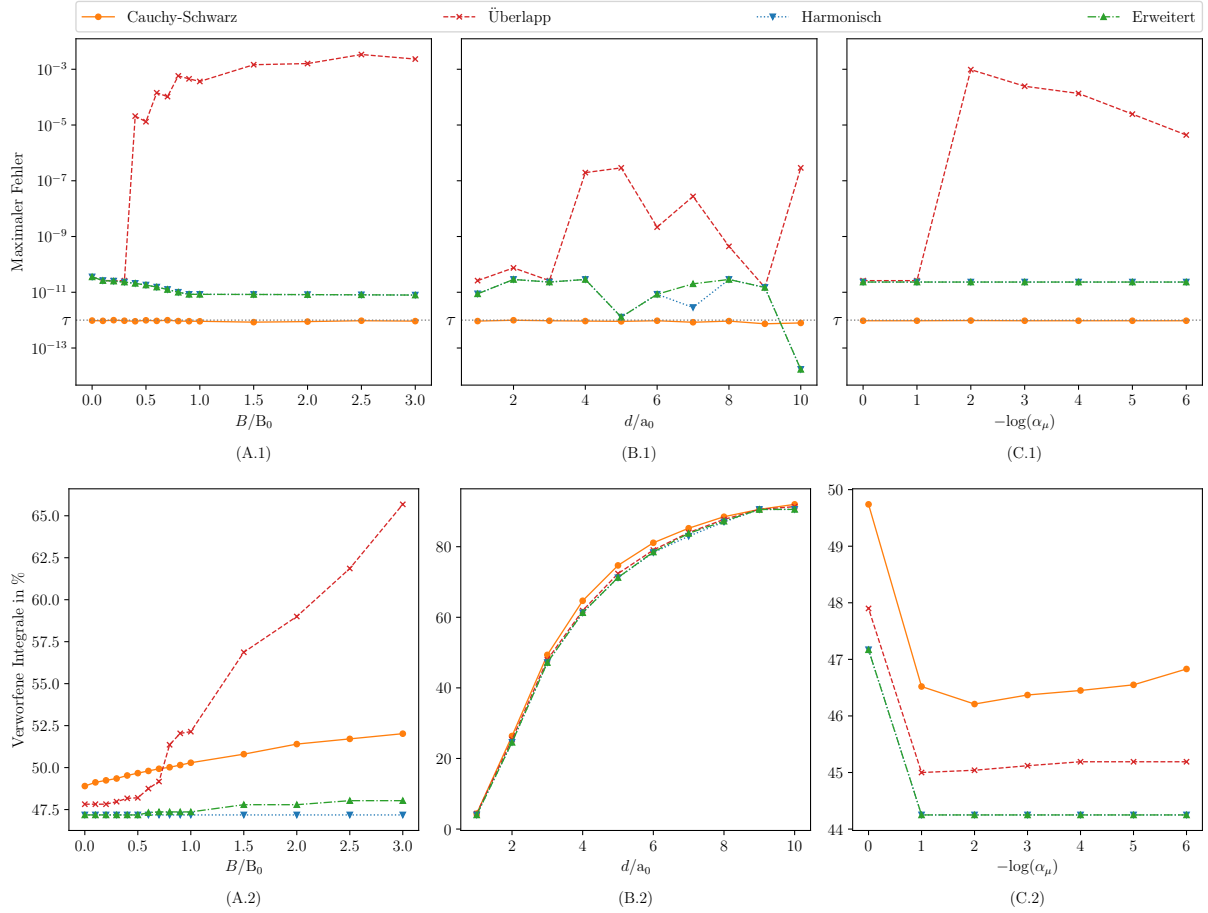


Abb. (3.7): Maximaler Fehler und Prozentsatz der verworfenen Integrale einer Rechnung anhand einer linearen Kette aus sechs Heliumatomen als Funktion der Magnetfeldstärke B , des Abstandes d und des Exponenten α_μ einer zusätzlichen s -Funktion. Die Rechnungen wurden in einer unc-aug-cc-pVTZ-Basis unter der Verwendung eines Screening-Kriteriums von $\tau = 10^{-12}$ durchgeführt. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis aus der Referenz [S. Blaschke et al., J. Chem. Phys. **161**, 024117 (2024)] entnommen und modifiziert. © 2024 Autor(en). Alle Artikelinhalte, sofern nicht anders angegeben, sind unter der Creative Commons Attribution (CC BY) Lizenz lizenziert.

Feld von $B = 1B_0$ und einen Abstand von $d = 1,5a_0$ auf. Die Auswirkungen auf die über numerischen Differentiation bestimmten Eigenschaften können jedoch durchaus ausgeprägter sein. Über numerische Differentiation werden unter anderem magnetfeldabhängige Eigenschaften wie Magnetisierbarkeiten, harmonische Frequenzen und Polarisierbarkeiten gebildet. Zum Beispiel werden Magnetisierbarkeiten in Referenz 61 über finite Differenzen ermittelt. Unter der Voraussetzung, dass die Eigenschaft mittels einer numerischen Methode über finite Differenzen anstelle eines analytischen Ansatzes bewertet werden muss,^{XI} lässt sich anhand der Fehlerfortpflanzung ableiten, dass eine Eigenschaft erster Ordnung mit einem Fehler von μE_h in der Energie einen Fehler in der dritten signifikanten Dezimalstelle aufweist, wenn eine Schrittgröße von 10^{-3} angenommen wird. Für Eigenschaften zweiter Ordnung, unabhängig von der Art der Störung, resultiert dies in einem inakzeptablen Fehler. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Überlapp-Screening nicht für Rechnungen im Magnetfeld zu empfehlen ist, wodurch die Notwendigkeit eines stabilen Screening-Ansatzes unterstrichen wird. Im Folgenden wird daher der Fokus auf die verbleibenden Varianten gelegt.

^{XI}Analytische oder gemischt analytische und numerische Ableitungen sind wahrscheinlich nicht in diesem Ausmaß mit solchen Fehlern behaftet.

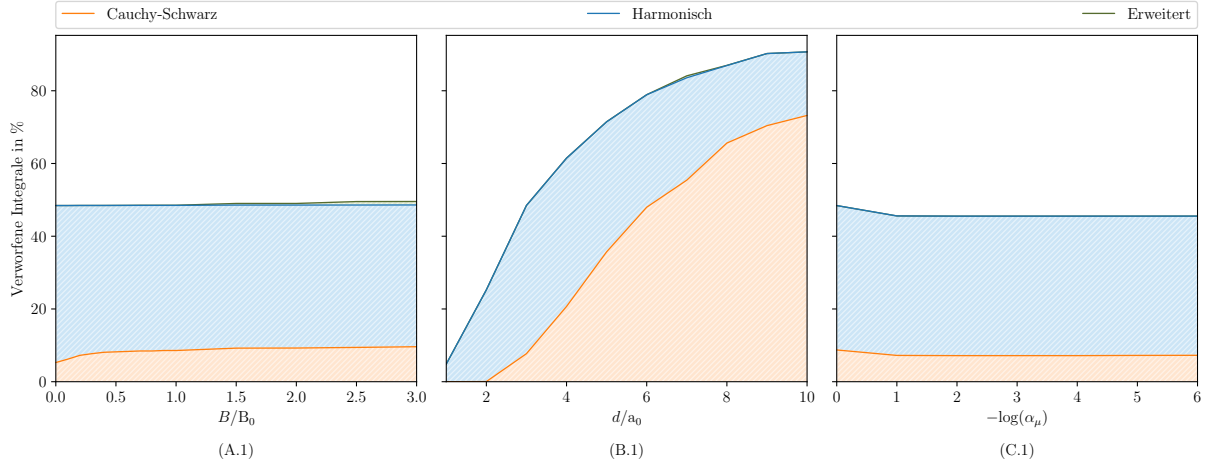


Abb. (3.8): Prozentsatz an verworfenen Integralen der linearen He_6 -Kette in einem senkrechten Magnetfeld. Die Wahl der Parameter ist analog zum System der Abbildung 3.7, wurde jedoch in der kontrahierten Version der verwendeten aug-cc-pVTZ-Basis durchgeführt. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis aus der Referenz [S. Blaschke et al., J. Chem. Phys. **161**, 024117 (2024)] entnommen und modifiziert. © 2024 Autor(en). Alle Artikelinhalte, sofern nicht anders angegeben, sind unter der Creative Commons Attribution (CC BY) Lizenz lizenziert.

Das harmonische und das erweiterte Screening sind größtenteils identisch, da beide unter Einbeziehung des Überlapps der Gauß-Funktionen U_P die Abhängigkeit des Integralwerts mit dem Abstand der Basisfunktionen und der Größe des Exponenten abdecken (Abb. 3.7(B.2) und 3.7(C.2)). Der Unterschied liegt in dem Verhalten bezüglich des Magnetfeldes. Das harmonische Screening weist keinen magnetfeldabhängigen Term auf und somit wird unabhängig von der Feldstärke die gleiche Anzahl von Integralen verworfen (vgl. Abb. 3.7(A.2)). Generell gilt jedoch, dass der Betrag der Integralwerte aufgrund der druckähnlichen Effekte starker Magnetfelder (vgl. Anhang A.1) sinkt. Dies kann schon anhand Abbildung 3.7(A.1) durch sichtbare Abnahme des maximalen Fehlers des harmonischen Screenings gesehen werden. Der Fehler sinkt hierbei nicht, weil das Screening qualitativ besser wird, sondern weil die Integralwerte abnehmen. Die Integrale, die durch die Abnahme innerhalb des Magnetfeldes ebenfalls vernachlässigbar geworden sind, können durch das erweiterte Screening entfernt werden. Dieses fügt eine Magnetfeldabhängigkeit über die Hilfs-Boys-Funktion ein und verwirft infolgedessen mehr Integrale innerhalb starker Magnetfelder.

Als Referenz ist das Cauchy-Schwarz-Screening angegeben. Der größte Fehler dessen liegt, aufgrund des rigorosen Screening-Kriteriums, erwartungsgemäß gerade unterhalb der gewählten Schranke von 10^{-12} . Es weist die größte Effizienz und vor allem auch die implizite Berücksichtigung des Magnetfeldes in Abbildung 3.7(A.2) auf. Im Vergleich dazu sind das harmonische und das erweiterte Screening approximativ und zeigen jeweils Fehler auf, welche leicht oberhalb der gewählten Schranke sind, aber insgesamt stabil in Bezug auf die variierten Parameter. Der Fehler ist somit, bis auf eine Größenordnung, kontrollierbar.

Die bisherigen Ergebnisse suggerieren, dass das Cauchy-Schwarz-Screening die Methode der Wahl für ein Integralscreening ist. Denn für unkontrahierte Basissätze übertrifft das Cauchy-Schwarz-Screening alle approximativen Screening-Verfahren sowohl hinsichtlich der Fehlerkontrolle als auch der Screeningeffizienz. Für kontrahierte Basissätze ist dies jedoch generell nicht mehr gegeben. In diesem Fall findet das Screening auf verschiedenen Ebenen statt (vgl. Abb. 2.4). Das Cauchy-Schwarz-Screening berücksichtigt ganze Schalen an Integralen, während die approximativen Screening-Techniken im Allgemeinen einzelne Paare an primitiven Funktionen heranziehen.

In Abbildung 3.8 ist die Anzahl der verworfenen Integrale für das He_6 -Modellsystem unter Verwendung

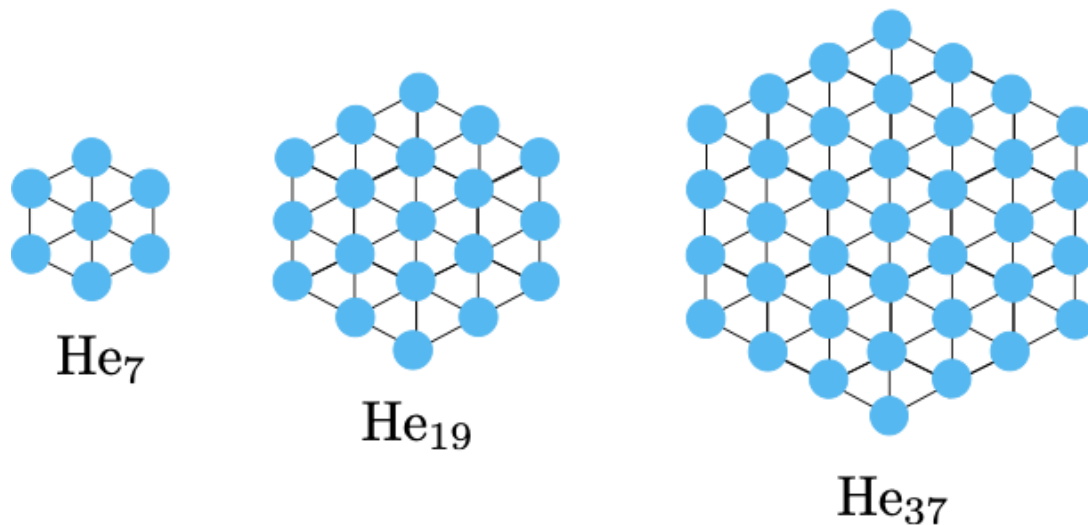


Abb. (3.9): Darstellung der planaren Heliumcluster He_7 , He_{19} und He_{37} . Benachbarte Atome weisen einen Bindungsabstand von $2a_0$ auf.

der kontrahierten aug-cc-pVTZ-Basis aufgetragen. Das Cauchy-Schwarz-Screening entfernt einen deutlich geringeren Anteil an Integralen als zuvor. Die Ineffizienz des Cauchy-Schwarz-Ansatzes wird deutlich, wenn ein Integral über vier kontrahierte London-Orbitale, die jeweils aus zehn primitiven s -Funktionen bestehen, angenommen wird. Dies ist beispielsweise in der ersten Schale der aug-cc-pVDZ-Basis für Kohlenstoff gegeben. In diesem Fall kann der gesamte Satz an 10^4 Integralen durch das Cauchy-Schwarz-Screening nicht verworfen werden, wenn mindestens ein Beitrag oberhalb des Screening-Kriteriums liegt. Die Exponenten der primitiven Funktionen spannen dabei, wie üblich in gängigen Basissätzen, mehrere Größenordnungen auf. Die Exponenten nehmen für die Kohlenstoff-Basis Werte zwischen 0,0469 und 6665 an. Funktionen mit großen Exponenten fallen jedoch stark ab, wodurch ein Großteil der Integrale vernachlässigbar ist. Die zusätzliche Verwendung des harmonischen oder erweiterten Screenings kann die primitiven Funktionen in dieser Schale entfernen und die volle Screeningeffizienz wiederherstellen.

Abschließend wurden Benchmark-Rechnungen anhand der in Abbildung 3.9 dargestellten Heliumcluster He_7 , He_{19} und He_{37} in einem Magnetfeld von $0,5 B_0$ senkrecht zur Molekülebene durchgeführt, um die Effizienz der Screening-Techniken anhand ausgedehnter Systeme zu prüfen. Hierzu wird in Tabelle 3.6 die Rechenzeit einer integral-direkten RHF-Iteration unter Verwendung des ano-pVTZ-Basissatzes³¹⁸ für die vorgestellten Screening-Varianten mit den Zeiten einer Referenzrechnung ohne jegliches Screening verglichen. Dabei werden die Screening-Varianten sowohl unter Verwendung unkontrahierter als auch kontrahierter Basissätze betrachtet. Zunächst ist festzuhalten, dass, wie aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit zu erwarten, alle Screening-Verfahren mit zunehmender Systemgröße leistungsfähiger werden. Bei unkontrahierten Basissätzen schneiden, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des He_6 -Modellsystems, die approximativen Screening-Verfahren insgesamt schlechter ab als das Cauchy-Schwarz-Screening, welches in allen Fällen zu einer signifikanten Verbesserung führt, die ihr Maximum bei He_{37} mit einem Geschwindigkeitszuwachs von mehr als 75 % erreicht. Im Gegensatz dazu übertreffen die approximativen Screening-Verfahren das Cauchy-Schwarz-Screening unter Verwendung des stark kontrahierten ano-pVTZ-Basissatzes deutlich. Während das Cauchy-Schwarz-Screening quasi keine Verbesserung der Rechenzeit aufweist, führen sowohl das harmonische als auch das erweiterte Screening zu erheblichen Geschwindigkeitssteigerungen. Somit lassen sich für He_{37} durch die Anwendung einer der beiden approximativen Screening-Techniken fast 80 % der Rechenzeit einsparen. Hier benötigen das harmonische und das

Tab. (3.6): Rechenzeiten einer direkten RHF-Iteration unter Verwendung des ano-pVTZ-Basissatzes für die planaren Heliumcluster He_7 , He_{19} und He_{37} in einem senkrecht zur Molekülebene ausgerichteten Magnetfeld von $0,5 B_0$. Die Berechnungen wurden von Ansgar Pausch auf einem einzelnen Prozessor vom Typ Intel® Xeon® E5-2687W v4 @ 3,00GHz in einer Entwicklerversion von TURBOMOLE,^{194–196} welche auf Version V7.7.1 basiert, durchgeführt. Die Zeitangaben relativ zu einer Berechnung ohne Screening sind in Klammern angegeben. Diese Tabelle wurde mit Erlaubnis aus der Referenz [S. Blaschke et al., J. Chem. Phys. **161**, 024117 (2024)] entnommen und modifiziert. © 2024 Autor(en). Alle Artikelinhalte, sofern nicht anders angegeben, sind unter der Creative Commons Attribution (CC BY) Lizenz lizenziert.

	B/ B_0	Screening-Variante	He_7 t/s	He_{19} t/s	He_{37} t/s
unkontrahiert	0,5	-	24 (100 %)	1337 (100 %)	19955 (100 %)
		Cauchy-Schwarz	16 (66,7 %)	543 (40,6 %)	4837 (24,2 %)
		Harmonisch	20 (83,3 %)	816 (61,0 %)	8953 (44,9 %)
		Erweitert	20 (83,3 %)	818 (61,2 %)	8985 (45,0 %)
		Cauchy + Erweitert	16 (66,7 %)	574 (42,9 %)	5064 (25,4 %)
kontrahiert	0,5	-	62 (100 %)	4032 (100 %)	62353 (100 %)
		Cauchy-Schwarz	62 (100 %)	4026 (99,9 %)	62202 (99,8 %)
		Harmonisch	32 (51,6 %)	1324 (32,8 %)	13419 (21,5 %)
		Erweitert	32 (51,6 %)	1324 (32,8 %)	13431 (21,5 %)
		Cauchy + Erweitert	32 (51,6 %)	1330 (33,0 %)	13455 (21,6 %)

erweiterte Screening vergleichbare Zeiten. Das erweiterte Screening übertrifft das harmonische Screening lediglich bei einem sehr starken Magnetfeld, wie Referenz 177 für eine Feldstärke von $2,5 B_0$ zeigt. Aber selbst dann ist der Geschwindigkeitszuwachs mit etwa 0,2 % gering. Der Zeitunterschied ist folglich bei keinem der hier vorgestellten Systeme signifikant. Letztlich schneiden beide approximativen Varianten ähnlich gut ab.

Eine Kombination des Cauchy-Schwarz-Screenings mit einem approximativen Screenings liefert die bestmögliche Screeningeffizienz für die Zweielektronenintegrale über London-Orbitale, unabhängig davon, ob ein kontrahierter oder ein unkontrahierter Basissatz verwendet wird. Während Ersteres die beste Wahl für unkontrahierte Basissätze ist, können approximative Screening-Techniken zu einer signifikanten Effizienzsteigerung für stark kontrahierte Basissätze, wie den in dieser Studie verwendeten ano-pVTZ-Basissatz, führen. Aus diesem Grund ist die Kombination beider Ansätze, also die Kombination des Cauchy-Schwarz-Screenings mit entweder dem harmonischen oder dem erweiterten Screening, bevorzugt.

Um das Kapitel abzuschließen, folgt ein Nachwort zu den Basissätzen, die für Berechnungen in Gegenwart starker externer Magnetfelder verwendet werden. Die durch das Magnetfeld induzierte Anisotropie sollte durch den Basissatz korrekt abgedeckt werden.^{76,88} Dies ist durch die standardmäßig verwendeten Basisfunktionen generell nicht gegeben, sodass zu diesem Zeitpunkt in der Praxis daher anstelle dessen überwiegend unkontrahierte Basissätze verwendet werden, um die notwendige Flexibilität zu gewährleisten. Unter diesen Umständen erscheint ein Screening kontrahierter Basissätze im Magnetfeld zunächst widersprüchlich. Die Vorteile der hier vorgestellten Entwicklungen zeigen sich jedoch auch in anderen Fällen:

1. Perspektivisch können zukünftige Entwicklungen eine Einführung kontrahierter anisotroper Basissätze, die für starke Magnetfelder parametrisiert sind, ermöglichen.^{17,89,90}
2. Die Vorteile des Screenings zeigen sich immer für Integralalgorithmen, welche mehrere Basisfunktionen in einer Schale zusammenfassen, unabhängig davon, ob der Basissatz in einer kontrahierten oder unkontrahierten Form vorliegt.

Der zweite Punkt wurde bereits im Abschnitt 2.2.2 aufgegriffen. Die Diskussion zeigte, dass die meisten Integralalgorithmen quantenchemischer Programmpakete auf ein bestimmtes Kontraktionsschema zugeschnitten sind, was sich wiederum in ihrer Effizienz bei der Handhabung der jeweiligen Basissätze widerspiegelt. Die in dieser Arbeit verwendete Implementierung innerhalb von CFOUR basiert auf dem *General-Contraction*-Schema. Bei diesem werden mehrere Basisfunktionen mit gleichem Drehimpuls in einer Schale gruppiert, um die Effizienz des zugrundeliegenden Integralalgorithmus zu maximieren. Diese Gruppierung mehrerer Basisfunktionen in einer Schale wird dabei sowohl für kontrahierte als auch unkontrahierte Basissätze durchgeführt. Der tatsächliche Effizienzgewinn durch die Gruppierung eines unkontrahierten Basissatzes kann anhand des Modellsystems He_6 numerisch verdeutlicht werden. Dazu wurde eine Berechnung unter Verwendung der unc-aug-cc-pVTZ-Basis mit jeweils einer Basisfunktion pro Schale durchgeführt und mit einer Berechnung, bei der alle Basisfunktionen desselben Drehimpulses in jeweils einer Schale gruppiert sind, verglichen. Die aug-cc-pVTZ-Basis (7s3p2d) besteht aus 12 primitiven Basisfunktionen, welche drei verschiedene Drehimpulse aufweisen. Somit existieren im ersten Fall für das Modellsystem aus sechs Heliumatomen insgesamt 72 Schalen, deren Berechnung 178s benötigt, während im zweiten Fall insgesamt 18 Schalen auftreten, welche eine Rechenzeit von 58s erfordern.^{XII} Dies zeigt zunächst, dass die Verwendung des *General-Contraction*-Schemas einem *Segmented-Contraction*-Schema vorzuziehen ist. Zudem gelten für das *General-Contraction*-Schema, unabhängig davon, ob ein kontrahierter oder unkontrahierter Basissatz verwendet wird, alle oben genannten Argumente, insbesondere die Effizienz der approximativen Screening-Varianten, wenn mehrere Basisfunktionen in einer Schale behandelt werden.

3.2.2.1. Integral-direktes Screening

Die hier vorgestellten Berechnungen der großen Heliumcluster beziehen sich auf eine einzige Iteration einer integral-direkten RHF-Rechnung, bei der alle relevanten Zweielektronenintegrale genau einmal berechnet werden. Ein integral-direkter Algorithmus umgeht die vollständige Abspeicherung der Zweielektronenintegrale, indem eine Untermenge dieser ausschließlich bei Bedarf dynamisch berechnet wird und nach der Bestimmung seines Beitrags wieder verworfen wird. Auf diese Weise müssen die Zweielektronenintegrale in jeder Iteration erneut aufgebaut werden, wodurch insgesamt auf Kosten eines höheren Rechenaufwands der Speicherbedarf reduziert wird. Eingeführt wurde diese Idee erstmals im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie. Diese Idee wurde dann später auch für DFT-Rechnungen übernommen.^{72,181–183} Es folgten integral-direkte Algorithmen für die Berechnung der Möller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)³¹⁴ und direkte CC-Implementierungen,^{319–321} aber auch Arbeiten zu verschiedenen molekularen Eigenschaften, wie die der geometrischen Gradienten.^{59,73,99,118,315}

In einem integral-direkten Algorithmus ist es zusätzlich möglich, nicht nur die Integrale, sondern auch das Produkt des Integrals mit den jeweiligen Elementen der Dichtematrix beziehungsweise Differenzdichtematrix abzuschätzen.^{72,181–183} Auf diese Weise wird die Berechnung von Integralen, deren Beiträge aufgrund der sehr kleinen, korrespondierenden Dichtematrixelemente verschwinden, umgangen. Es existieren zwei Möglichkeiten dies zu realisieren. Die erste Variante folgt einem Algorithmus, der zunächst die Zweielektronenintegrale aufstellt und anschließend eine Tensorkontraktion mit den entsprechenden Dichtematrixelementen berechnet, um die Fock-Matrix im Kontext der HF- oder DFT-Ansätze aufzubauen. Typischerweise wird dies in Kombination mit dem Cauchy-Schwarz-Screening durchgeführt, indem das Produkt aus dem größten Integral eines gegebenen Satzes mit dem größten zugehörigen Dichtematrix-

^{XII}Berechnet auf einem Intel® Xeon® Broadwell E5-2643 v4 @ 3,40 GHz.

element gescreent wird. Andernfalls wird der Beitrag zur Fock-Matrix addiert. Entsprechend der obigen Erkenntnisse ist jedoch zu erwarten, dass die Effizienz des Cauchy-Schwarz-Screenings für kontrahierte Basissätze limitiert ist.

Der zweite Algorithmus, für welchen die approximativen Screening-Techniken an Bedeutung gewinnen, führt diese beiden Schritte in umgekehrter Reihenfolge durch.³²² Nach Gleichung 2.33 kann ein Integral über die Kontraktionskoeffizienten in der primitiven Basis dargestellt werden

$$(\mu\nu|\sigma\rho) = \sum_m d_{\mu m}^* \sum_n d_{\nu n} \sum_s d_{\sigma s}^* \sum_r d_{\rho r} [mn|sr]. \quad (3.27)$$

Mithilfe dieser Kontraktionskoeffizienten d kann erstens die Dichtematrix in den von den primitiven Funktionen aufgespannten Raum zurücktransformiert werden, zweitens der Wert eines primitiven Integrals entweder mit dem harmonischen oder dem erweiterten Screening abgeschätzt werden, und drittens das Integral berechnet werden, wenn das Produkt beider über dem Screening-Kriterium liegt. Somit kann der Zweielektronenbeitrag der Fock-Matrix in der primitiven Basis nach

$$F_{mn} = \sum_{sr}^{N_{\text{contr}}} D_{sr} \left([mn|sr] + \frac{1}{2} [ms|nr] \right) \quad \text{mit} \quad D_{sr} = \sum_{\sigma\rho}^M d_{\sigma s}^* D_{\sigma\rho} d_{\rho r} \quad (3.28)$$

bestimmt werden, welcher wiederum in die AO-Basis zurücktransformiert werden kann

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{mn}^{N_{\text{contr}}} d_{\mu m}^* F_{mn} d_{\nu n}. \quad (3.29)$$

Beide Ansätze weisen Vorteile auf. Der erste Ansatz, bei dem ein Satz an Integralen über kontrahierte Funktionen zuerst aufgestellt wird, hat einen geringeren Speicherbedarf.^{XIII} Der zweite Ansatz, bei dem die (Differenz-)Dichtematrix in den primitiven Raum zurücktransformiert wird, erfordert insgesamt weniger Tensorkontraktionen und reduziert damit den Rechenaufwand.³²² Zudem profitiert letzterer Ansatz insbesondere von der Verwendung effizienter approximativer Screening-Techniken, da die Effizienz derer im primitiven Raum ausgenutzt werden kann.

Abschließend wird die Anwendbarkeit und Relevanz der integral-direkten Methoden im Vergleich zur Cholesky-Zerlegung eingeordnet. In der Praxis, beispielsweise bei der Berechnung einer CC-Grundzustandsenergie, ist die Cholesky-Zerlegung dem integral-direkten Ansatz überlegen, da die Cholesky-Vektoren und alle relevanten Größen im Speicher gehalten werden können. Infolgedessen wird der gewünschte Speichergewinn erzielt, ohne dass die Zweielektronenintegrale in jeder Iteration neu berechnet werden müssen. Dies führt zu einer deutlichen Reduzierung des Overheads, der durch die Neuberechnung und die damit verbundenen I/O-Operationen entsteht. Ein weiterer Vorteil der CD-Methode besteht in der deutlich kostengünstigeren und effizienteren Transformation der Cholesky-Vektoren von der AO- in die MO-Basis im Vergleich zu der Transformation der vollen Zweielektronenintegrale.

Die Relevanz der hier präsentierten Resultate des integral-direkten Screenings unter Berücksichtigung der Dichtematrix ergibt sich insbesondere für geometrische Gradienten, in denen direkte Algorithmen in Kombination mit der Verwendung der Cholesky-Vektoren eingesetzt werden.^{99,118} In diesem Fall kann die Bestimmung der Vektoren, die keinen Beitrag leisten, übersprungen werden, da die Dichtematrix verschwindet. Siehe hierzu auch die Diskussion im Abschnitt 3.1.2.

^{XIII}Im Allgemeinen ist die Basis der primitiven Funktionen größer als jene der Kontrahierten.

3.3. ff-CD-CC-Methoden

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die effiziente Berechnung und das Screening der Zweielektronenintegrale sowie deren Cholesky-Zerlegung behandelt wurde, wird in diesem Abschnitt die Verwendung der Cholesky-Vektoren innerhalb der Coupled-Cluster-Methoden vorgestellt. Die CC-Berechnung erfolgt innerhalb des Programmpakets QCUMBRE. Der Programmablauf von QCUMBRE ist in Abbildung 3.10 zusammengefasst. Zunächst wird über ein Interface die HF-Lösung sowie die Integrale beziehungsweise Cholesky-Vektoren, deren Berechnung in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurde, von CFOUR an QCUMBRE übergeben. Anschließend erfolgt eine CC-Rechnung. Die Lösung der CC-Grundzustandsgleichungen verläuft über die Routine **SubCC**, welche nach dem Erstellen eines Startwerts für die Amplituden die Solverroutine **LinsolvS** zur Bestimmung der Amplituden aufruft. Ein Überblick über die Schlüsselwörter, welche den Programmablauf kontrollieren, ist in Tabelle 3.7 gegeben. Ist das Schlüsselwort **cholesky** angeschaltet, dann werden in jeder dieser Iterationen die CD-CC-Gleichungen gelöst, welche im folgenden Abschnitt 3.3.1 vorgestellt werden. Dies verläuft über die Routine **CDCCAmplitudesS**.

Für angeregte Zustände und deren Eigenschaften verläuft der Programmablauf ähnlich. Die Routinen **SubEOM** und **SubEOMProp** erstellen jeweils einen Startwert und berechnen die benötigten Zwischengrößen, welche im Anschluss in den Solverroutinen **DavidsonS** und **LinsolvS** verwendet werden, um die rechte und linke Seite der EOM-CD-CC-Gleichungen zu lösen. Die entsprechenden Gleichungen werden in Abschnitt 3.3.2 diskutiert. Abschließend erfolgt die Ausgabe der Energien und Eigenschaften.

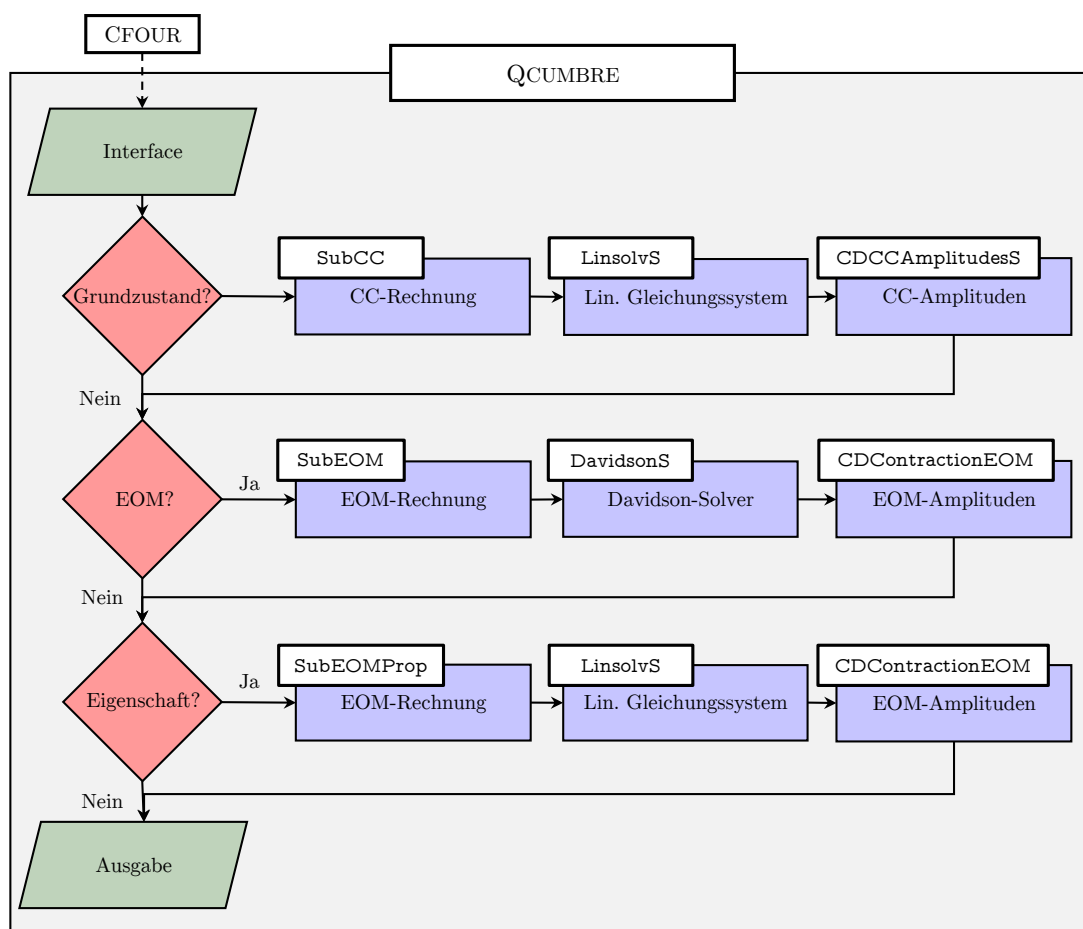


Abb. (3.10): Fließschema des Programmpakets QCUMBRE unter Verwendung der Cholesky-Vektoren der zerlegten Zweielektronenintegrale.

Tab. (3.7): Liste der QCUMBRE -Schlüsselwörter zur Kontrolle des Programmablaufs.

Schlüsselwort	Thema	Optionen	Standardwert	Funktion
cholesky	interface	on off	off	Ein- und Ausschalten der Cholesky-Zerlegung
on-the-fly	coupled-cluser equation-of-motion	3 4	3	Anzahl virtueller Indices, ab der ein Tensor <i>on-the-fly</i> aufgebaut wird
ccsd-subiterations	coupled-cluster	0-5	0	Anzahl der CCSD-Subiterationen nach Ref. 323
newton-type	coupled-cluster	denominator multimodel	denominator	Aktualisierung der CC-Amplituden nach Ref. 273
jacobian-method	coupled-cluster	ccsd cc2	/	Definiert die Methode für die CC-Jacobimatrix

Innerhalb von QCUMBRE wurden die Algorithmen zur Lösung der ff-CD-CC2- und ff-CD-CCSD-Gleichungen für die korrelierte Beschreibung des Grundzustandes implementiert. Des Weiteren sind Anregungsenergien sowie Einelektronen-Eigenschaften durch die Lösung der rechten und linken Seite der ff-EOM-CD-CCSD- (EE, SF, EA und IP) und ff-EOM-CD-CC2-Gleichungen (EE) zugänglich. Ein Überblick der implementierten ff-CD-CC-Methoden findet sich in Tabelle 3.8. Dieses Kapitel trägt die zugrundeliegenden Gleichungen dieser Methoden zusammen.

Tab. (3.8): Überblick über die implementierten ff-CD-Methoden in CFOUR und QCUMBRE.^{106,204,206}

	CD-HF	CD-MP2	CD-CC2	CD-CCSD
Grundzustandsenergie	✓	✓	✓	✓
Anregungsenergie	✗	✗	EE	EE/SF/EA/IP
Einelektronen-Eigenschaften	✗	✗	EE	EE/SF/EA/IP
Geometrische-Gradienten	✓	✗	✗	✗

Diese basieren auf den Publikationen der kanonischen ff-(EOM)-CC-Gleichungen der Referenzen 76, 78, 80 und 83. Ausgehend von den kanonischen ff-CC-Gleichungen erfolgt die Herleitung der ff-CD-CC-Gleichungen über die Substitution der Zweielektronenintegrale durch die Cholesky-Darstellung in Gleichung 2.111. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit in Referenz 204 vorgestellt und entspricht dem Vorgehen der Referenzen 112 und 113, welche vergleichbare Entwicklungen für quantenchemische Rechnungen ohne Anwesenheit eines externen Magnetfeldes umfassen. Infolge des Verlusts der achtfachen Permutationssymmetrie ist hier die Symmetrie der Cholesky-Vektoren $L_{\mu\nu}^J = L_{\nu\mu}^{J*}$ jedoch aufgehoben, wodurch sich abweichende Ausdrücke im Vergleich zu den Referenzen 112 und 113 ergeben. Darüber hinaus wird, sofern möglich, eine antisymmetrische Formulierung der Zwischengrößen gewählt, sodass diese bei der Kontraktion mit den Amplituden in der hier vorgestellten Implementierung ausgenutzt werden kann. Eine nähere Ausführung über die Ausnutzung der antisymmetrischen Tensorsymmetrie wird in Abschnitt 3.4 behandelt.

Anschließend an die Substitution der Integrale durch die Cholesky-Vektoren erfolgt eine Refaktorisierung der Kontraktionen. In diesem Schritt wird sichergestellt, dass die Abspeicherung von Integralen und Zwischengrößen, die drei (VVVO) oder mehr virtuelle Indices (VVVV) haben, umgangen wird. Hier und im Folgenden entsprechen O und V der Anzahl der besetzten bzw. virtuellen Orbitale. Des Weiteren ist $N = O + V$ die Anzahl aller Orbitale sowie N_{CH} die Anzahl der Cholesky-Vektoren. Im Zuge der Refakto-

risierung werden mit den (EOM)-CC-Amplituden transformierte Cholesky-Vektoren und Zwischengrößen eingeführt, welche in den Tabellen 3.9, 3.10 und 3.11 aufgeführt sind. Die Notation der transformierten Cholesky-Vektoren folgt Epifanovsky et al.¹¹² Die Indices 1, 2 oder 3 kennzeichnen eine Kontraktion mit Vektoren der Form L_{ij}^J , L_{ia}^J beziehungsweise L_{ab}^J mit entweder einer CC-Amplitude oder einer EOM-CC-Amplitude der rechten oder linken Seite, welche jeweils durch die Indices T , R und L beschrieben werden. Im Folgenden werden die ff-CD-CC-Gleichungen, welche in Referenz 204 publiziert wurden, in Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2 in nahezu identischer Form wiedergegeben. Zusätzlich wird das Skalenverhalten der implementierten ff-CD-CC-Gleichungen im Vergleich zu den kanonischen Implementierungen, welche die vollständige Zweielektronenmatrix verwenden, diskutiert. Daraufhin erfolgt in Abschnitt 3.3.3 eine Validierung der hier vorgestellten Implementierung sowie eine Einordnung der Performanz hinsichtlich der Rechen- und Speicheranforderungen. Des Weiteren werden in Abschnitt 3.3.4 Methoden zur Konvergenzbeschleunigung der CC-Gleichung vorgestellt. Abschließend wird in Abschnitt 3.3.5 die Umsetzung einer Parallelisierung der EOM-CC-Gleichungen behandelt.

3.3.1. Coupled-Cluster-Grundzustandsenergie

Mithilfe der t -transformierten Cholesky-Vektoren aus Gleichung 3.9 und den Zwischengrößen in Tabelle 3.10 resultieren die CD-CC-Energiegleichung

$$E_{CC} = \sum_{ia} f_{ia} t_i^a + \frac{1}{2} \sum_{ia} \sum_J L_{ia}^J M_{iaJ}^{2\tau*} \quad (3.30)$$

sowie die Ausdrücke für die CD-CCSD-Amplitudengleichungen:

$$\begin{aligned} t_1 : \quad t_i^a \Delta_i^a &= f_{ai} + \sum_e f_{ae} t_i^e (1 - \delta_{ae}) - \sum_m \left(\sum_e f_{me} t_i^e + f_{mi} (1 - \delta_{mi}) \right) t_m^a \\ &\quad - \sum_{Jm} M_{mi}^J \left(M_{maJ}^{2T*} + M_{maJ}^{3T*} - M_{maJ}^{2TT*} \right) + \sum_J M_{ai}^J M_J^{2T*} \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} t_2 : \quad t_{ij}^{ab} \Delta_{ij}^{ab} &= W_{abij}^{(t)} - \mathcal{P}_{ij}^- \sum_m t_{im}^{ab} (F_{mj} - f_{mj} \delta_{mj}) + \frac{1}{2} \sum_{mn} W_{mni}^{(t)} t_{mn}^{ab} \\ &\quad + \mathcal{P}_{ab}^- \left\{ \sum_J M_{ai}^J M_{jb}^{J*} + \sum_f t_{ij}^{af} (F_{bf} - f_{bf} \delta_{bf}) \right. \\ &\quad \left. + \mathcal{P}_{ij}^- \sum_{me} \left(\frac{1}{2} W_{mbei}^{(1t)} + \sum_J M_{mi}^J M_{eb}^{J*} \right) t_{jm}^{ae} \right\}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

An dieser Stelle beschreiben $\Delta_i^a = f_{ii} - f_{aa}$ und $\Delta_{ij}^{ab} = f_{ii} + f_{jj} - f_{aa} - f_{bb}$ die Differenz der Diagonalelemente der Fock-Matrix. Unter Verwendung kanonischer Orbitale entsprechen diese der Differenz der Orbitalenergien $\Delta \varepsilon_i^a = \varepsilon_i - \varepsilon_a$ und $\Delta \varepsilon_{ij}^{ab} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$. Ebenfalls der Tabelle 3.10 zu entnehmen ist das Skalierungsverhalten der auftretenden Terme. Insgesamt skalieren die CCSD-Gleichungen mit $\mathcal{O}(N^6)$,

Tab. (3.9): t -transformierter Cholesky-Vektor. Diese Tabelle wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus der Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] entnommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

$$\begin{array}{ll}
M_J^{2T} = \sum_{me} L_{me}^J t_m^e & M_J^{2T*} = \sum_{me} L_{em}^{J*} t_m^e \\
M_{aiJ}^{1T} = \sum_m L_{mi}^J t_m^a & M_{iaJ}^{1T*} = \sum_m L_{im}^{J*} t_m^a \\
M_{aiJ}^{2T} = \sum_{me} L_{me}^J t_{im}^{ae} & M_{iaJ}^{2T*} = \sum_{me} L_{em}^{J*} t_{im}^{ae} \\
M_{aiJ}^{3T} = \sum_f L_{af}^J t_i^f & M_{iaJ}^{3T*} = \sum_f L_{fa}^{J*} t_i^f \\
M_{aiJ}^{2TT} = \sum_{me} L_{me}^J t_i^e t_m^a & M_{iaJ}^{2TT*} = \sum_{me} L_{em}^{J*} t_i^e t_m^a \\
M_{ij}^J = \sum_e L_{ie}^J t_j^e + L_{ij}^J & M_{ji}^{J*} = \sum_e L_{ei}^{J*} t_j^e + L_{ji}^{J*} \\
M_{ab}^J = L_{ab}^J - \sum_m L_{mb}^J t_m^a & M_{ba}^{J*} = L_{ba}^{J*} - \sum_m L_{bm}^{J*} t_m^a \\
M_{ai}^{J,t_1} = M_{aiJ}^{3T} - M_{aiJ}^{1T} - M_{aiJ}^{2TT} + L_{ai}^J & M_{ia}^{J*,t_1} = M_{iaJ}^{3T*} - M_{iaJ}^{1T*} - M_{iaJ}^{2TT*} + L_{ia}^{J*} \\
M_{ai}^J = M_{ai}^{J,t_1} + M_{aiJ}^{2T} & M_{ia}^{J*} = M_{ia}^{J*,t_1} + M_{iaJ}^{2T*} \\
M_{iaJ}^{2T*} = \sum_{me} L_{em}^{J*} \tau_{im}^{ae} & \tau_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + \mathcal{P}_{ij}^- t_i^a t_j^b
\end{array}$$

^a Dieser Ausdruck ist äquivalent zu der Formulierung des t_1 -transformierten Hamiltonoperators $M_{ai}^{J,t_1} = \sum_{\mu\nu} \hat{C}_{\mu a}^* L_{\mu\nu}^J \hat{C}_{\nu i}$ mit $\hat{C}_{\mu a}^* = C_{\mu a}^* - \sum_k C_{\mu m}^* t_m^a$ und $\hat{C}_{\mu i} = C_{\mu i} + \sum_e C_{\mu e} t_i^e$, welcher in Referenz 277 eingeführt wurde.

beziehungsweise genauer mit

$$\begin{aligned}
\text{Cholesky : } & V^4 O^2 + 2V^3 O^3 + 2V^2 O^4, \\
\text{Kanonisch : } & V^4 O^2 + 3V^3 O^3 + 2V^2 O^4.
\end{aligned}$$

Dies folgt aus dem Aufbau der Zwischengrößen $W_{abij}^{(t)}$, $W_{iabj}^{(1t)}$ und $W_{ijkl}^{(t)}$ sowie deren Kontraktion mit den CC-Amplituden in der Gleichung 3.32 der t_2 -Amplituden. An dieser Stelle wurde der Einfluss der Spin- und Punktgruppensymmetrie auf die Anzahl der Rechenoperationen vernachlässigt, da die Ausnutzung der Symmetrie ausschließlich die Vorfaktoren beeinflusst und insgesamt das Skalierungsverhalten nicht verändert wird. Bei einer ersten Betrachtung scheint die CD-Variante, die eine Kontraktion des Typs $O^3 V^3$ weniger aufweist, effizienter als die kanonische Variante zu sein,¹¹² wobei die Rechenzeit von dem *particle-particle-ladder*-Term⁸⁶ ähnelnden Beitrag ($V^4 O^2$) dominiert wird. Dies gilt jedoch streng nur im Limit eines unendlich großen Systems. In praktischen Anwendungen dominiert der $\mathcal{O}(N^5)$ -Term

$$W_{abef}^{(t)} = \mathcal{P}_{ab}^- \sum_J M_{ae}^J M_{fb}^{J*}, \quad (3.33)$$

häufig die Rechenzeit. Dieser skaliert mit $V^4 N_{\text{CH}}$ und somit steiler, sofern $N_{\text{CH}} > O^2$ gilt. Die direkte Implementierung dieses Terms würde die Abspeicherung einer Größe mit vier virtuellen Indices erfordern. Um der Philosophie einer speichereffizienten Implementierung gerecht zu werden und die Speicherung von Tensoren mit drei oder mehr virtuellen Indices (VVVO und VVVV) zu umgehen, wurde ein direkter Algorithmus nach Referenz 112 implementiert. Dieser baut einen Teil der Zwischengröße $W_{abef}^{(t)}$ *on-the-fly* auf, kontrahiert diesen mit den CC-Amplituden t_{ij}^{ef} und verwirft diesen im Anschluss. Dies wird sukzessive wiederholt, bis alle Beiträge berücksichtigt wurden. Die Größe dieses Batches wird dabei dem verfügbaren Speicherplatz angepasst. Dadurch kann eine optimale Nutzung des Speichers gewährleistet und der Overhead minimiert werden.

Innerhalb der folgenden Abschnitte treten in den EOM-CD-CC-Gleichungen vergleichbare Größen auf, konkret $W_{abij}^{(t/r/l)}$, $W_{abj}^{(r/l)}$ sowie $W_{kaij}^{(t)}$, welche über einen *on-the-fly*-Ansatz berechnet werden können. Für diese Größen wird daher eine weitere Diskussion ausgelassen und es sei an dieser Stelle festgehalten, dass speicherintensive Zwischengrößen mit drei oder mehr virtuellen Indices nicht vollständig aufgebaut werden. Das Schlüsselwort **on-the-fly** (vgl. Tab. 3.7) steuert hierbei die Anzahl der virtuellen Indices der Zwischengröße, ab welcher diese in Batches berechnet wird.

Im Prinzip sind folglich CD-CCSD-Anwendungen ausschließlich durch die Speicherkapazitäten, welche die *OOVV*-Größen belegen, begrenzt. Im Vergleich zu einer kanonischen CCSD-Implementierung besteht der Vorteil folglich darin, dass alle Tensoren im Speicher gehalten werden können. Daher wird das Lesen und Schreiben auf Festplatte umgangen, das bei der kanonischen CCSD einen rechentechnischen Engpass darstellt. Somit sind mithilfe der Verwendung der Cholesky-Vektoren im Vergleich zur kanonischen Implementierung CCSD-Berechnungen zu vergleichbaren Zeiten, aber mit deutlich reduziertem Speicherbedarf, möglich.

Wie in Abschnitt 2.7.1 diskutiert stellt die CC2-Methode eine Näherung zu den CCSD-Gleichungen dar. Die t_1 -Amplituden werden über den t_1 -transformierten Hamiltonoperator in unendlicher Ordnung berücksichtigt. Aufgrund dessen bleiben die entsprechenden Amplitudengleichungen unverändert gegenüber denen der CCSD-Gleichungen. Die Bestimmungsgleichungen für die t_2 -Amplituden vereinfachen sich jedoch zu der Untermenge an Termen, welche ausschließlich t_1 -Beiträge aufweisen. Es gilt:

$$t_2 : \quad t_{ij}^{ab} \Delta \varepsilon_{ij}^{ab} = \mathcal{P}_{ab}^- \sum_J M_{ai}^{J, t_1} M_{jb}^{J*, t_1} . \quad (3.34)$$

Der Rechenaufwand des CD-CC2-Ausdrucks skaliert deutlich vorteilhafter als die Implementierungen, welche die volle Zweielektronenmatrix nutzen:

$$\begin{aligned} \text{Cholesky} : \quad & 2O^2V^2N_{\text{CH}} , \\ \text{Kanonisch} : \quad & OV^4 + 8O^2V^3 + 8O^3V^2 + O^4V . \end{aligned}$$

Darüber hinaus werden keine Zwischengrößen mit drei oder mehr virtuellen Indices benötigt, wodurch kein Overhead durch den *on-the-fly*-Aufbau entsteht und ein deutlich geringerer Speicherbedarf resultiert. CD-CC2-Rechnungen sind somit ausschließlich durch den Speicheraufwand der t_2 -Amplituden (*OOVV*) limitiert.^{XIV}

3.3.2. Equation-of-Motion Coupled-Cluster-Methoden für angeregte Zustände

Angeregte Zustände können auf verschiedene Arten generiert werden. Die EOM-CC-Methoden definieren vier verschiedene Möglichkeiten. Darunter zählen einfache elektronische Anregungen (EOM-EE) sowie solche Anregungen unter Umkehr eines Spins (EOM-SF), aber auch die Beschreibung der Aufnahme (EOM-EA) und des Verlusts (EOM-IP) eines Elektrons. Im Folgenden werden die rechten und linken EOM-Gleichungen dieser Varianten vorgestellt.

^{XIV} Auf diese Implementierung aufbauend kann im CC2-Schema der Aufbau der Amplituden in Batches erfolgen, sodass die Cholesky-Vektoren zur limitierenden Größe werden.^{83,324}

Tab. (3.10): Liste der (EOM)-CD-CCSD-Zwischengrößen. Diese Tabelle wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus der Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] entnommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

CCSD	
$F_{ab} = f_{ab} - \sum_m f_{mb} t_m^a - \sum_{Jm} L_{mb}^J (M_{maJ}^{2T*} + M_{maJ}^{3T*} - M_{maJ}^{2TT*}) + \sum_J M_J^{2T} M_{ba}^{J*}$	
$F_{ij} = f_{ij} + \sum_e f_{ie} t_j^e + \sum_{Jm} M_{ejJ}^{2T} L_{ei}^{J*} + \sum_J M_J^{2T} M_{ji}^{J*} - \sum_{Jm} (M_{im}^J - L_{im}^J) M_{jm}^{J*}$	
$F_{ia} = f_{ia} + \sum_J L_{ia}^J M_J^{2T*} - \sum_{Jm} (M_{im}^J - L_{im}^J) L_{am}^{J*}$	
$W_{iabj}^{(1t)} = \sum_{me} t_{jm}^{ae} \sum_J L_{ie}^J L_{bm}^{J*}$	$V^3 O^3$
$W_{iabj}^{(2t)} = \sum_{me} t_{jm}^{ae} \sum_J L_{ie}^J L_{bm}^{J*} + \sum_J M_{ij}^J M_{ba}^{J*}$	$V^3 O^3$
$W_{abij}^{(t)} = -\frac{1}{2} \sum_{ef} \left(\mathcal{P}_{ab}^- \sum_J M_{af}^J M_{eb}^{J*} \right) t_{ij}^{ef}$	$V^4 O^2$
$W_{ijkl}^{(t)} = \frac{1}{2} \sum_{ef} \left(\mathcal{P}_{ef}^- \sum_J L_{ie}^J L_{fj}^{J*} \right) t_{kl}^{ef} + \mathcal{P}_{kl}^- \sum_J M_{ik}^J M_{lj}^{J*}$	$V^2 O^4$
$W_{kaij}^{(t)} = -\mathcal{P}_{ij}^- \left(\sum_J M_{kj}^J M_{ia}^{J*} + \sum_{em} t_{jm}^{ae} \sum_J L_{ke}^J M_{im}^{J*} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ef} t_{ij}^{ef} \left(\mathcal{P}_{ef}^- \sum_J L_{ke}^J M_{fa}^{J*} \right) - \sum_e t_{ij}^{ae} F_{ke}$	$V^3 O^3 + V^2 O^4$
EOM-EE / EOM-SF	
$T_{ab} = \sum_{Jm} L_{mb}^J (M_{maJ}^{2R*} + M_{maJ}^{3R*} - M_{maJ}^{2RT*}) - \sum_J M_{ab}^J M_J^{2R*}$	
$T_{ij} = \sum_J L_{ie}^J M_{jeJ}^{2R*} + \sum_J M_{ij}^J M_J^{2R*} - \sum_{Jm} M_{mj}^J M_{miJ}^{2R*} + \sum_e F_{ie} r_j^e$	
$W_{ijkl}^{(r)} = \frac{1}{2} \sum_{ef} \left(\mathcal{P}_{ef}^- \sum_J L_{ie}^J L_{fj}^{J*} \right) r_{kl}^{ef}$	$V^2 O^4$
$W_{abij}^{(r)} = -\frac{1}{2} \sum_{ef} \left(\mathcal{P}_{ab}^- \sum_J M_{af}^J M_{eb}^{J*} \right) r_{ij}^{ef}$	$V^4 O^2$
$W_{abij}^{(l)} = -\frac{1}{2} \sum_{ef} \left(\mathcal{P}_{ab}^- \sum_J M_{fa}^J M_{be}^{J*} \right) l_{ef}^{ij}$	$V^4 O^2$
EOM-EA	
$W_{ijk}^{(r)} = -\frac{1}{2} \sum_{ef} \left(\mathcal{P}_{ef}^- \sum_J L_{ie}^J L_{fj}^{J*} \right) r_k^{ef}$	$V^2 O^3$
$W_{abj}^{(r)} = -\frac{1}{2} \sum_{ef} \left(\mathcal{P}_{ab}^- \sum_J M_{af}^J M_{eb}^{J*} \right) r_j^{ef}$	$V^4 O$
$W_{abj}^{(l)} = -\frac{1}{2} \sum_{ef} \left(\mathcal{P}_{ab}^- \sum_J M_{fa}^J M_{be}^{J*} \right) l_{ef}^j$	$V^4 O$

3.3.2.1. EOM-EE- und EOM-SF-CD-CCSD und CD-CC2

Die rechten EOM-EE- beziehungsweise EOM-SF-CD-CCSD-Amplitudengleichungen zur Bestimmung der Anregungsenergien lauten

$$\mathbf{r}_0 : \quad E_{\text{exc.}} r_0 = \sum_{ia} F_{ia} r_i^a + \frac{1}{2} \sum_{ia} \sum_J L_{ia}^J M_{iaJ}^{2R*}, \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 : \quad E_{\text{exc.}} r_i^a = & \sum_e F_{ae} r_i^e - \sum_m F_{mi} r_m^a + \sum_{me} F_{me} r_{im}^{ae} + \sum_J M_{ai}^J M_J^{2R*} + \sum_{Je} M_{ae}^J M_{ieJ}^{2R*} \\ & - \sum_{Jm} M_{mi}^J \left(M_{maJ}^{3R*} - M_{maJ}^{2RT*} + M_{maJ}^{2R*} \right) - \sum_{me} t_{im}^{ae} \sum_{Jn} L_{ne}^J M_{nmJ}^{2R*}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_2 : \quad E_{\text{exc.}} r_{ij}^{ab} = & W_{abij}^{(r)} + \frac{1}{2} \sum_{mn} W_{mniJ}^{(t)} r_{mn}^{ab} + \mathcal{P}_{ij}^- \mathcal{P}_{ab}^- \left\{ \sum_{me} t_{jm}^{ae} \left(\sum_J M_{be}^J M_{imJ}^{2R*} \right) \right. \\ & + \sum_J M_{ai}^J \left(M_{jbJ}^{2R*} - M_{jbJ}^{2RT*} + M_{jbJ}^{3R*} \right) + \sum_{me} r_{jm}^{ae} W_{mbei}^{(2t)} \left. \right\} + \mathcal{P}_{ab}^- \left\{ \sum_e T_{ae} t_{ij}^{be} \right. \\ & - \sum_e F_{ae} r_{ij}^{be} - \sum_m W_{mbij}^{(t)} r_m^a \left. \right\} + \mathcal{P}_{ij}^- \left\{ \sum_m r_{jm}^{ab} F_{mi} + \sum_m t_{jm}^{ab} T_{mi} \right\} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{mn} t_{mn}^{ab} \left(\mathcal{P}_{ij}^- \mathcal{P}_{mn}^- \sum_J M_{mi}^J M_{jnJ}^{2R*} + W_{mniJ}^{(r)} \right). \end{aligned} \quad (3.37)$$

Gleichermaßen sind die linken Amplitudengleichungen der angeregten Zustände ($l_0 = 0$) beziehungsweise des Grundzustandes ($l_0 = 1$) gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_1 : \quad E_{\text{exc}} l_a^i = & F_{ia} l_0 + \sum_e F_{ea} l_e^i - \sum_m F_{im} l_a^m - \sum_m F_{ma} \tilde{l}_{im} \\ & - \sum_{me} W_{ieam}^{(2t)} l_e^m + \frac{1}{2} \sum_{mne} W_{ienm}^{(t)} l_{ae}^{mn} + \sum_{Je} M_{ea}^J M_{eiJ}^{2L*} \\ & + \sum_J L_{ia}^J \left(\sum_{me} M_{me}^{J*} l_e^m - \sum_{mn} M_{mn}^{J*} \tilde{l}_{mn} + \sum_{ef} M_{ef}^{J*} \tilde{l}_{ef} \right) - \sum_{Je} L_{ie}^J \sum_f M_{af}^{J*} \tilde{l}_{ef} \\ & + \sum_{Jn} L_{na}^J \left(\sum_m M_{mi}^{J*} \tilde{l}_{mn} + \frac{1}{2} \sum_{mo} M_{mo}^{J*} \tilde{l}_{imno} - \sum_{ef} M_{ef}^{J*} \tilde{l}_{iefn} \right), \end{aligned} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_2 : \quad E_{\text{exc}} l_{ab}^{ij} = & W_{abij}^{(l)} + \mathcal{P}_{ab}^- \mathcal{P}_{ij}^- \left\{ F_{ia} l_b^j - \sum_{me} W_{jebm}^{(2t)} l_{ae}^{im} + \sum_J L_{ia}^J \left(M_{bjJ}^{3L*} - M_{bjJ}^{1L*} + M_{bjJ}^{2L*} \right. \right. \\ & - \sum_m L_{bm}^{J*} \tilde{l}_{jm} - \sum_e L_{ej}^{J*} \tilde{l}_{eb} + \frac{1}{2} L_{bj}^{J*} l_0 \left. \right) \left. \right\} + \mathcal{P}_{ab}^- \sum_e F_{eb} l_{ae}^{ij} + \mathcal{P}_{ij}^- \sum_m F_{im} l_{ab}^{jm} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{mn} W_{ijmn}^{(t)} l_{ab}^{mn} + \frac{1}{4} \sum_{mn} \left(\mathcal{P}_{mn}^- \sum_J L_{ma}^J L_{bn}^{J*} \right) \tilde{l}_{ijmn}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Das Skalenverhalten der kanonischen und der Cholesky-Implementierung für die Lösung beider Sätze an Gleichungen verhält sich wie

$$\begin{aligned} \text{Cholesky :} \quad & V^4 O^2 + 2V^3 O^3 + 3V^2 O^4, \\ \text{Kanonisch :} \quad & V^4 O^2 + V^3 O^3 + V^2 O^4. \end{aligned}$$

Tab. (3.11): r - und l -transformierte Cholesky-Vektoren sowie t -transformierte EOM-Amplituden. Diese Tabelle wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus der Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] entnommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

EOM-EE / EOM-SF				EOM-EA / EOM-IP			
$M_J^{2R*} = \sum_{me} L_{em}^{J*} r_m^e$	$M_J^{2L*} = \sum_{me} M_{me}^{J*} l_e^m$			$M_{aJ}^{2R*} = \sum_{me} L_{em}^{J*} r_m^{ae}$	$M_{aJ}^{2L*} = \sum_{me} M_{me}^{J*} l_{ae}^m$		
$M_{iaJ}^{1R*} = \sum_m L_{im}^{J*} r_m^a$	$M_{aiJ}^{1L*} = \sum_m M_{mi}^{J*} l_a^m$			$M_{iJ}^{2R*} = \sum_e L_{ei}^{J*} r_e^e$	/		
$M_{iaJ}^{2R*} = \sum_{me} L_{em}^{J*} r_{im}^{ae}$	$M_{aiJ}^{2L*} = \sum_{me} M_{me}^{J*} l_{ae}^m$			$M_{aJ}^{3R*} = \sum_e L_{ea}^{J*} r_e^e$	$M_{aJ}^{3L*} = \sum_e M_{ae}^{J*} l_e^e$		
$M_{iaJ}^{3R*} = \sum_e L_{ea}^{J*} r_i^e$	$M_{aiJ}^{3L*} = \sum_e M_{ae}^{J*} l_e^i$			$M_{aJ}^{2RT*} = \sum_{me} L_{em}^{J*} r_e^e t_m^a$	/		
$M_{iaJ}^{2RT*} = \sum_{me} L_{em}^{J*} r_i^e t_m^a$	/			$M_{iJ}^{2R*} = \sum_{me} L_{em}^{J*} r_{mi}^e$	$M_{iJ}^{2L*} = \sum_{me} M_{me}^{J*} l_{im}^e$		
$M_{jiJ}^{2R*} = \sum_e L_{ei}^{J*} r_j^e$	/			/	$M_{iJ}^{1L*} = \sum_m M_{mi}^{J*} l_m^m$		
$\tilde{l}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{efm} l_{ef}^{mi} t_{mj}^{ef}$	$\tilde{l}_{ab} = -\frac{1}{2} \sum_{mne} t_{mn}^{ae} l_{eb}^{mn}$			$\tilde{l}_i = -\frac{1}{2} \sum_{efm} l_{ef}^m t_{mi}^{ef}$	$\tilde{l}_a = \frac{1}{2} \sum_{mne} t_{mn}^{ae} l_e^{mn}$		
$\tilde{l}_{ijkl} = \sum_{ef} t_{ef}^{ij} t_{kl}^{ef}$	$\tilde{l}_{iabj} = \sum_{me} l_{be}^{im} t_{jm}^{ae}$			$\tilde{l}_{jkl} = \sum_{ef} t_{ef}^j t_{kl}^{ef}$	$\tilde{l}_{abj} = \sum_{me} l_{be}^m t_{jm}^{ae}$		

Generell müssen folglich für EOM-EE/SF-Rechnung unter Verwendung der Cholesky-Vektoren zusätzliche Rechenoperationen durchgeführt werden. Dies resultiert aus dem erneuten Aufbau von Zwischengrößen, um die Abspeicherung von Tensoren mit drei oder mehr virtuellen Indices zu umgehen, sowie deren darauf folgende Kontraktion. Die hierfür verantwortlichen Terme finden sich für die rechte Seite der EOM-CD-CCSD-Gleichungen in $W_{ijkl}^{(r)}$ ($2V^2O^4$) und $\sum_J M_{be}^J M_{imJ}^{2R*}$ (V^3O^3) und für die linke Seite in $\tilde{l}_{ijmn}$ ($2V^2O^4$) und $\tilde{l}_{imno}$ (V^3O^3).

Es zeigt sich jedoch, dass die hier vorgestellte Implementierung eine Verbesserung des Skalenverhaltens im Vergleich zu Referenz 112 beziehungsweise Referenz 113 erreicht. Dies folgt aus der Redefinition zweier Beiträge. Der erste Beitrag, als Teil der r_2 -Amplitudengleichung, kann durch die Refaktorisierung

$$\begin{aligned}
 & \text{Ref. 112} & \text{Diese Arbeit} \\
 & \sum_{nf} t_{in}^{bf} W_{nafj}^{(1r)} = \sum_{me} r_{jm}^{ae} W_{mbei}^{(1t)} \\
 & \sum_{nf} t_{in}^{bf} \left(\sum_{me} \sum_J L_{mf}^J L_{en}^{J*} r_{jm}^{ae} \right) = \sum_{me} r_{jm}^{ae} \left(\sum_{nf} \sum_J L_{mf}^J L_{en}^{J*} t_{in}^{bf} \right)
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

umgeformt werden und mit weiteren auftretenden Termen gruppiert werden

$$\mathcal{P}_{ab}^- \mathcal{P}_{ij}^- \sum_{me} r_{jm}^{ae} W_{mbei}^{(2t)} = \mathcal{P}_{ab}^- \mathcal{P}_{ij}^- \sum_{me} r_{jm}^{ae} \left(W_{mbei}^{(1t)} + \sum_J M_{mi}^J M_{eb}^{J*} \right). \tag{3.41}$$

Die auf diese Weise definierte Zwischengröße $W_{mbei}^{(2t)}$ ist unabhängig von den EOM-Amplituden selbst und muss somit nur einmal vor der EOM-Rechnung, aber nicht innerhalb jeder Iteration erneut aufgebaut werden.^{XV} Somit können pro Iteration O^3V^3 Rechenoperationen eingespart werden. Der zweite undefinierte

^{XV} Aus den hier dargelegten Gründen wurde dieselbe Definition ebenfalls innerhalb der EOM-EA/IP-Gleichungen eingeführt, jedoch ohne eine explizite Diskussion an dieser Stelle.

Beitrag ist Bestandteil der l_1 -Amplitudengleichungen. Hier wird der Term nach

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Ref. 113} & & \text{Diese Arbeit} \\
 - \sum_{emf} l_{ef}^{im} \sum_{ng} t_{nm}^{gf} \left(\sum_J L_{na}^J M_{ge}^{J*} \right) & = & - \sum_{Jn} L_{na}^J \sum_{ge} M_{ge}^{J*} \underbrace{\left(\sum_{mf} t_{nm}^{gf} l_{ef}^{im} \right)}_{\tilde{l}_{igen}}
 \end{array} \quad (3.42)$$

definiert. Der linke Ausdruck benötigt entweder das Abspeichern einer $OVVV$ -Größe, oder die erneute Auswertung dieses Beitrags in jeder Iteration mit Kosten von O^2V^4 . Im Gegensatz dazu kann die hier vorgestellte Faktorisierung die Zahl der Rechenoperationen auf O^3V^3 reduzieren, wobei ausschließlich eine zusätzliche $OV OV$ -Zwischengröße gespeichert werden muss. Dies ähnelt ebenfalls den Ausdrücken, welche im Kontext von DF-CCSD durch Bozkaya und Sherrill³²⁵ publiziert wurden.

Innerhalb des CC2-Schemas sind die Terme der EOM-CC2-Amplitudengleichungen eine Untermenge der Terme der EOM-CCSD-Amplitudengleichungen. Analog zu den CC-Grundzustandsamplituden sind die r_1 -Amplitudengleichungen unverändert im Vergleich zu CCSD. Für die r_2 -Amplituden ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_2 : \quad (E_{\text{exc}} + \Delta\varepsilon_{ij}^{ab}) r_{ij}^{ab} &= \mathcal{P}_{ij}^- \sum_m r_{jm}^{ab} f_{mi} + \mathcal{P}_{ab}^- \sum_e f_{be} r_{ij}^{ae} \\
 &+ \mathcal{P}_{ab}^- \mathcal{P}_{ij}^- \sum_J M_{ai}^{J,t1} \left(M_{jbJ}^{3R*} - M_{jbJ}^{2RT*} - \sum_m M_{jm}^{J*} r_m^b \right).
 \end{aligned} \quad (3.43)$$

Im Gegensatz dazu sind für die linke Seite der EOM-CC2-Gleichungen sowohl die l_1 - als auch die l_2 -Amplitudengleichung im Vergleich zu den CCSD-Amplitudengleichungen abgeändert. Diese ergeben sich nach der linken EOM-Eigenwertgleichung 2.253 unter Verwendung der CC2-Jacobimatrix in Gleichung 2.248. Es resultieren die Beiträge

$$E_{\text{exc}} l_a^i = \langle \Phi_0 | (\hat{L}_2 \tilde{V})_c | \Phi_i^a \rangle + \langle \Phi_0 | (\hat{L}_1 \tilde{H})_c + ((\hat{L}_1 \tilde{H})_c \hat{T}_2)_c | \Phi_i^a \rangle, \quad (3.44)$$

$$l_{ab}^{ij} (E_{\text{exc}} + \Delta\varepsilon_{ij}^{ab}) = \langle \Phi_0 | (\hat{L}_1 \tilde{H})_c | \Phi_{ij}^{ab} \rangle, \quad (3.45)$$

welche zu den folgenden Gleichungen ausgewertet werden können

$$\begin{aligned}
 l_1 : \quad E_{\text{exc}} l_a^i &= F_{ia} l_0 + \sum_e F_{ea} l_e^i - \sum_m F_{im} l_a^m - \sum_{me} W_{ieam}^{(2t)} l_e^m + \sum_J M_J^{2L} L_{ai}^{J*} \\
 &+ \sum_{Jf} M_{fa}^J \sum_{me} M_{me}^{J*,t1} l_{fe}^{im} - \sum_{Jn} M_{in}^J \sum_{me} M_{me}^{J*,t1} l_{ae}^{nm},
 \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned}
 l_2 : \quad (E_{\text{exc}} + \Delta\varepsilon_{ij}^{ab}) l_{ab}^{ij} &= \mathcal{P}_{ab}^- \mathcal{P}_{ij}^- \left\{ F_{ia} l_b^j + \sum_J L_{ia}^J \left(M_{bjJ}^{3L*} - M_{bjJ}^{1L*} + \frac{1}{2} L_{bj}^{J*} l_0 \right) \right\} \\
 &+ \mathcal{P}_{ab}^- \sum_e f_{eb} l_{ae}^{ij} + \mathcal{P}_{ij}^- \sum_m f_{im} l_{ab}^{jm}.
 \end{aligned} \quad (3.47)$$

Bezüglich des Skalenverhaltens zeigt EOM-CD-CC2 ein ähnliches Bild wie EOM-CD-CCSD. Es gilt

$$\begin{aligned}
 \text{Cholesky :} \quad & 2O^2V^2N_{\text{CH}} + O^2V^3 + O^3V^2, \\
 \text{Kanonisch :} \quad & 3O^2V^3 + 3O^3V^2.
 \end{aligned}$$

Somit ist, da $O + V = N < N_{\text{CH}}$ gilt, die CD-Implementierung etwas aufwendiger.

3.3.2.2. EOM-EA-CD-CCSD

Um die Elektronenaffinität eines Systems zu bestimmen, müssen die EOM-EA-Gleichungen gelöst werden. Der lineare Anregungsoperator $\hat{R}_{\text{EA}}$ ist nicht teilchenzahlerhaltend und beschreibt das Hinzufügen eines Elektrons. Im Vergleich zu den EOM-EE-Gleichungen zeichnen sich die EOM-EA-Gleichungen durch das Fehlen eines Quasiteilchenerzeugungsoperators, genauer eines Locherzeugungsoperators $\hat{a}_i$, aus. Dadurch weisen die CD-EOM-EA-Amplituden folgende Form auf:^{XVI}

$$\mathbf{r}_1 : \quad E_{\text{exc.}} r^a = \sum_e F_{ae} r^e + \sum_{me} F_{me} r_m^{ae} + \sum_{Je} M_{ae}^J M_{eJ}^{2R*}, \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_2 : \quad E_{\text{exc.}} r_j^{ab} = & W_{abj}^{(r)} + \mathcal{P}_{ab}^- \left\{ \sum_{me} t_{jm}^{ae} \sum_J M_{be}^J M_{mJ}^{2R*} + \sum_e F_{be} r_j^{ae} - \sum_{me} r_m^{ae} W_{mbej}^{(2t)} \right. \\ & + \sum_J M_{bj}^J \left(M_{aJ}^{3R*} - M_{aJ}^{2RT*} + M_{aJ}^{2R*} \right) \Big\} + \sum_m t_{jm}^{ab} \left(\sum_e F_{me} r^e + \sum_{Je} L_{me}^J M_{eJ}^{2R*} \right) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{mn} t_{mn}^{ab} \left(-\mathcal{P}_{mn}^- \sum_J M_{nj}^J M_{mJ}^{2R*} + W_{mnj}^{(r)} \right) - \sum_m F_{mj} r_m^{ab}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

In gleicher Weise ergeben sich die Gleichungen für die l_1 - und l_2 -Amplituden zu

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_1 : \quad E_{\text{exc}} l_a = & \sum_e F_{ea} l_e - \sum_m F_{ma} \tilde{l}_m + \sum_{Je} M_{ea}^J M_{eJ}^{2L*} \\ & + \sum_{Jn} L_{na}^J \left(\frac{1}{2} \sum_{mo} M_{mo}^{J*} \tilde{l}_{mno} - \sum_{ef} M_{ef}^{J*} \tilde{l}_{efn} \right), \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_2 : \quad E_{\text{exc}} l_{ab}^j = & W_{abj}^{(l)} - \sum_m F_{jm} l_{ab}^m + \frac{1}{4} \sum_{mn} \left(\mathcal{P}_{mn}^- \sum_J L_{ma}^J L_{bn}^{J*} \right) \tilde{l}_{jmn} + \mathcal{P}_{ab}^- \left\{ -F_{ja} l_b \right. \\ & + \sum_e F_{eb} l_{ae}^j - \sum_{me} W_{jebm}^{(2t)} l_{ae}^m - \sum_J L_{ja}^J \left(M_{bJ}^{3L*} + M_{bJ}^{2L*} - \sum_m L_{bm}^{J*} \tilde{l}_m \right) \Big\}. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Die Ausdrücke können als Analogon der CD-EOM-EE-Gleichungen, bei denen die Amplituden einen besetzten Index weniger aufweisen, aufgefasst werden. Das Skalenverhalten ist insgesamt $\mathcal{O}(N^5)$ und mit

$$\begin{aligned} \text{Cholesky :} \quad & V^4 N_{\text{CH}} + OV^4 + 2O^2 V^3 + 2O^3 V^2, \\ \text{Kanonisch :} \quad & OV^4 + O^2 V^3 \end{aligned}$$

ist die Cholesky-Formulierung aufgrund des erneuten Aufbaus einiger Zwischengrößen kostspieliger als das kanonische Pendant.

^{XVI}Es gilt die Äquivalenz $\sum_e M_{ea}^{J*} r^e = M_{aJ}^{3R*} - M_{aJ}^{2RT*}$.

3.3.2.3. EOM-IP-CD-CCSD

Auch für EOM-IP ist der lineare Anregungsoperator $\hat{R}_{\text{IP}}$ nicht teilchenzahlerhaltend. Er beschreibt nun im Gegensatz zu EOM-EA einen Ionisationsprozess, und somit den Verlust eines Teilchenerzeugungsoperators $\hat{a}_a^\dagger$ im Vergleich zu den EOM-EE-Gleichungen. Die rechten und linken EOM-IP-CD-CCSD-Amplitudengleichungen lauten jeweils

$$\mathbf{r}_1: \quad E_{\text{exc}} r_i = - \sum_m F_{mi} r_m + \sum_{me} F_{me} r_{mi}^e - \sum_{Jm} M_{mi}^J M_{mJ}^{2R*}, \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_2: \quad E_{\text{exc}} r_{ji}^b = & - \sum_m W_{mbij}^{(t)} r_m + \sum_e F_{be} r_{ji}^e + \frac{1}{2} \sum_{mn} W_{mnji}^{(t)} r_{mn}^b - \sum_e t_{ij}^{eb} \sum_{Jm} L_{me}^J M_{mJ}^{2R*} \\ & + \mathcal{P}_{ij}^- \left\{ \sum_m F_{mi} r_{mj}^b + \sum_J M_{bj}^J M_{iJ}^{2R*} + \sum_{me} r_{mj}^e \sum_J W_{mbei}^{(2t)} \right\}, \end{aligned} \quad (3.53)$$

$$\mathbf{l}_1: \quad E_{\text{exc}} l^i = - \sum_m F_{im} l^m + \frac{1}{2} \sum_{mne} W_{ienm}^{(t)} l_e^{mn}, \quad (3.54)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_2: \quad E_{\text{exc}} l_b^{ij} = & \sum_e F_{eb} l_e^{ij} + \frac{1}{2} \sum_{mn} W_{ijmn}^{(t)} l_b^{mn} + \mathcal{P}_{ij}^- \left\{ - \sum_{me} W_{jebm}^{(2t)} l_e^{im} - F_{ib} l^j \right. \\ & \left. + \sum_m F_{im} l_b^{jm} - \sum_J L_{ib}^J \left(-M_{jJ}^{1L*} + M_{jJ}^{2L*} - \sum_e L_{ej}^{J*} \tilde{l}_e \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Die EOM-IP-Amplituden weisen im Vergleich zu den EOM-EE-CD-CCSD-Amplituden einen virtuellen Index weniger auf. Aufgrund dessen entfallen bei den EOM-IP-CD-CCSD-Gleichungen die Terme, welche zuvor (vgl. Abs. 3.3.2.1) zu einem erhöhten Rechenaufwand geführt haben. Aus diesem Grund ist das Skalenverhalten von EOM-IP-CD-CCSD identisch mit der kanonischen Implementierung.

$$\text{Kanonisch \& Cholesky: } O^3 V^2 + O^4 V.$$

3.3.3. Validierung und Einordnung

Die Validierung der Implementierung kann durch einen einfachen Vergleich der Ergebnisse mit einem niedrigen Abbruchkriterium mit den Resultaten der kanonischen Implementierung erfolgen. In der Abbildung 3.11 ist der mittlere Fehler der CD-HF-Energie, der CD-CC-Korrelationsenergie und der EOM-CD-CC-Anregungsenergie gegen den gewählten Cholesky-Parameter aufgetragen. Der Cholesky-Parameter δ definiert ein Abbruchkriterium von $10^{-\delta}$. Diese Analyse ist Referenz 204 entnommen und orientiert sich an einer früheren Arbeit¹⁰⁶ des Autors, bei der derselbe Testsatz verwendet wurde. Der Testsatz umfasst die geschlossenschaligen Moleküle Wasser und Ethen sowie das offenschalige Methylidin-Radikal in verschiedenen Orientierungen des Magnetfelds und Basissätzen.^{XVII} In Übereinstimmung mit Referenz 106, welche die CD-MP2-Implementierung validiert, beschränkt das gewählte Cholesky-Abbruchkriterium (schwarze Linie) nicht nur den Fehler in den Integralen, sondern auch den Fehler in den Energien. Für Cholesky-Parameter bis $\delta = 7$ (rot gestrichelte Linie) bleibt der Fehler aller Methoden deutlich unterhalb der festgelegten Genauigkeit. In diesem Bereich ist der Fehler für (EOM)-CD-CC etwa eine Größenordnung kleiner als der Fehler der CD-HF-Energie. Oberhalb dieser Schwelle wird der Fehler zusätzlich durch die Wahl des Konvergenzkriteriums begrenzt, welches sowohl für HF als auch für CC und EOM-CC auf 10^{-7} gesetzt

^{XVII}Das CH-Radikal mit dem unc-aug-cc-pV5Z-Basissatz und Ethen mit dem unc-aug-cc-pVTZ-Basissatz mit einer 45° Ausrichtung des Magnetfeldvektors zur CC-Bindungsachse wurden aufgrund ihrer Größe hier aus dem Testsatz entfernt.

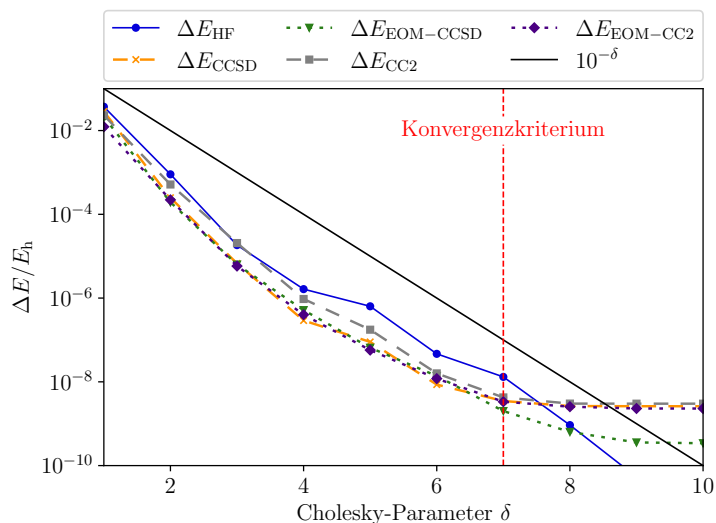


Abb. (3.11): Mittlerer Fehler der ff-CD-HF-Energie (blau), ff-CD-CCSD- und ff-CD-CC2-Korrelationsenergie (grün und grau) sowie der ff-EOM-CD-CCSD- und ff-EOM-CD-CC2-Anregungsenergie (orange und lila) als Funktion des Cholesky-Parameters δ . Die Konvergenzkriterien für HF, CCSD und EOM-CC wurden auf 10^{-7} festgelegt. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus der Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] entnommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

wurde. Dies führt dazu, dass der Fehler in den EOM-CC-Energien größer als das Abbruchkriterium der Cholesky-Zerlegung wird. Es wurde bestätigt, dass genauere Konvergenzkriterien dazu führen, dass der Fehler weiterhin unterhalb des Cholesky-Kriteriums bleibt. Es ist zu beachten, dass die Konvergenz anhand der Amplituden beziehungsweise Molekülorbitalkoeffizienten gemessen wird. Für konvergierte Amplituden ist die Energie im Allgemeinen ein bis zwei signifikante Stellen weiter konvergiert.

In der Praxis kann folglich die Genauigkeit durch die Wahl des Cholesky-Kriteriums festgelegt werden. Chemische Genauigkeit,³²⁶ welche 1,0 kcal/mol entspricht und somit etwa $1,59 \cdot 10^{-3} E_h$ beträgt, ist schon durch die Wahl eines Cholesky-Parameters von $\delta = 3 - 4$ erreichbar. Eine höhere Genauigkeit, welche beispielsweise für spektroskopische Größen benötigt wird, kann durch eine Wahl des Parameters von $\delta = 5 - 6$ garantiert werden. Eine passende Auswahl ermöglicht es, einen geeigneten Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Präzision zu finden.

Abschließend wird im Folgenden die Verwendung der Cholesky-Zerlegung in CC-Berechnungen hinsichtlich der Rechen- und Speicheranforderungen in einem Vergleich mit den Anforderungen kanonischer Implementierungen eingeordnet. Die Diskussion der vorherigen Abschnitte zeigte, dass ein maßgeblicher Vorteil der CD-Implementierung darin besteht, dass die Cholesky-Vektoren im Arbeitsspeicher gehalten werden können. In Kombination mit der Abwesenheit speicherintensiver Zwischengrößen, welche durch die Refaktorisierung der Gleichungen sowie durch die *on-the-fly*-Berechnung von Zwischengrößen vermieden werden können, führt dies zu einem drastisch reduzierten Speicherbedarf. Im Wesentlichen ist der Arbeitsspeicher lediglich durch *OVOV*-Größen, zu denen unter anderem die Amplituden selbst zählen, limitiert. Im Vergleich zu den kanonischen Implementierungen, bei denen der Festplattenspeicher oft einen Engpass darstellt, führt diese Eigenschaft zu einer signifikanten Erweiterung des Anwendungsbereichs.

Rechnungen an großen Systemen sind mit kanonischen CC-Algorithmen entweder nicht möglich oder erfordern das Abspeichern der Integrale und Zwischengrößen auf der Festplatte und das erneute Einlesen, wenn diese benötigt werden. Das Lesen und Schreiben der Integrale führt jedoch zu I/O-Overheads, welche

Tab. (3.12): Vergleich der Rechenzeit [hh:mm:ss] und des benötigten Arbeitsspeichers der kanonischen und Cholesky-basierten Implementierungen der ff-EOM-CCSD- und ff-EOM-CC2-Gleichungen innerhalb des QCUMBRE-Programmpakets. Die Rechnungen wurden anhand der Moleküle Ethen und Tetrachlor-p-Benzochinon durchgeführt, deren Geometrien jeweils den Referenzen 106 und 312 entnommen wurden. Zusätzlich wird die gesamte Rechenzeit angegeben. Als Cholesky-Parameter wurde $\delta = 5$ gewählt. Die Diskrepanz zwischen der Gesamt-Rechenzeit und der Summe der einzelnen Zeiten ist zum Großteil auf die Transformation der Integrale in die Molekülorbitalbasis zurückzuführen. Die Berechnungen wurden auf einem Kern eines Intel® Xeon® E5-2643 v4 @ 3,40GHz Prozessors durchgeführt und enthalten zusätzlich die Optimierungen bezüglich der Tensorsymmetrie, welche im folgenden Abschnitt 3.4 vorgestellt wird.

System	Methode	t_{CC}	t_{EOM}	t_{tot}	Speicher/GB
Ethen unc-aug-cc-pVQZ ($O = 8$, $V = 370$, $N_{CH} = 2705$)	CCSD-EE	00:38:39	00:49:39	03:31:38	299,15
	CD-CCSD-EE	06:52:20	09:17:23	16:10:21	15,99
	CD-CCSD-EE ^a	04:08:21	05:13:19	09:22:18	16,19
	CCSD-EA	00:38:45	00:25:29	03:07:45	300,25
	CD-CCSD-EA	06:50:37	06:30:39	13:21:51	16,19
	CCSD-IP	00:38:47	00:00:48	02:43:06	300,25
	CD-CCSD-IP	06:50:47	00:01:50	06:53:13	16,00
	CC2-EE	00:43:55	00:09:51	02:57:14	277,11
	CD-CC2-EE	00:02:36	00:04:30	00:07:44	16,19
	CD-CC2-EE ^a	00:02:39	00:04:27	00:07:43	16,19
	CCSD-EE	04:46:46	05:21:35	10:45:26	133,79
	CD-CCSD-EE	04:13:00	06:01:06	10:15:40	69,58
Tetrachlor-p-Benzochinon unc-aug-cc-pVDZ ($O = 60$, $V = 232$, $N_{CH} = 1683$)	CD-CCSD-EE ^a	02:29:55	03:54:09	06:25:39	62,71
	CCSD-EA	04:46:38	00:46:44	06:09:33	124,73
	CD-CCSD-EA	04:12:43	00:55:22	05:08:52	55,65
	CCSD-IP	04:46:39	00:21:15	05:44:04	126,85
	CD-CCSD-IP	04:12:45	00:13:58	04:27:30	55,355
	CC2-EE	00:49:06	01:45:33	03:11:34	114,25
	CD-CC2-EE	00:12:04	01:21:53	01:35:30	56,60
	CD-CC2-EE ^a	00:09:59	01:17:07	01:28:39	54,99

^a Diese Berechnungen wurden unter Verwendung von *single-precision* durchgeführt.

die Rechenzeiten bestimmen können (siehe hierzu die Diskussion der Rechenzeiten des Programmpakets QCHEM³²⁷ in Referenz 112). Im Vergleich dazu können durch die CD-Implementierung zusätzliche I/O-Operationen umgangen werden und somit vergleichbare Rechenzeiten erzielt werden, auch wenn der Vorfaktor des Skalenverhaltens im Allgemeinen ungünstiger ist. Somit weisen CD-CC-Berechnungen einen deutlich geringeren Speicheraufwand bei vergleichbaren Rechenzeiten im Vergleich zu traditionellen Implementierungen auf.

Der Unterschied in der Rechenzeit und dem benötigten Arbeitsspeicher zwischen der kanonischen und der Cholesky-basierten Implementierung der EOM-CCSD- und EOM-CC2-Gleichungen des Programmpakets QCUMBRE wird anhand von zwei praktischen Beispielen gezeigt. Dies erfolgt anhand des Ethen-Moleküls in der unc-aug-cc-pVQZ-Basis ($N = 378$) als ein elektronenarmes System ($O = 8$, $V = 370$) und anhand des Tetrachlor-p-Benzochinons ($C_6O_4Cl_6$) in der unc-aug-cc-pVDZ-Basis ($N = 292$) als ein elektronenreiches Pendant ($O = 60$, $V = 232$). Tabelle 3.12 fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Es ist hierbei zu beachten, dass QCUMBRE alle Tensoren im Arbeitsspeicher hält. Aufgrund dessen werden die Rechenzeiten nicht durch einen I/O-Overhead bestimmt. Im Vergleich zu der Studie 112 werden hier folglich für den kanonischen Algorithmus schnellere Rechenzeiten jedoch höhere Speicheranforderungen erwartet.

Zunächst ist festzuhalten, dass der Speicherbedarf der CD-Implementierungen signifikant geringer ist,

da die $VVVV$ - und $VVVO$ -Größen nicht abgespeichert werden müssen. Für Ethen wird eine Reduktion von 299 GB auf 16 GB erhalten. Der Speichergewinn ist für elektronenreiche Systeme deutlich weniger stark ausgeprägt jedoch weiterhin signifikant. So wird hier der Speicher von 134 GB auf 70 GB reduziert. Dies ist zu erwarten, da die orbitaldominanten Vierindexgrößen ($OOOO$ und $OOOV$), welche weiterhin innerhalb der CD-Implementierung abgespeichert werden, stärker ins Gewicht fallen. Die Angaben für den Speicherbedarf der CD-Implementierung stellen hierbei die maximalen Anforderungen dar. Sie können jedoch potentiell niedriger sein, denn die Größe der Batches, anhand deren die *on-the-fly*-Dreitensor-kontraktion durchgeführt wird, wird an den verfügbaren Speicher angepasst. In diesem Fall wurde die Kontraktion in nur einem Batch und somit einem vollständigen Spin- und Symmetrieblock durchgeführt. Die Aufteilung dieses Blocks in mehrere Batches kann die Speicheranforderungen weiter reduzieren, weshalb die angegebenen Werte eine obere Grenze für den Arbeitsspeicher darstellen.

Eine Betrachtung der Rechenzeit der CCSD-Implementierungen zeigt, dass die theoretisch prognostizierten Trends des Skalenverhaltens bestätigt werden. Für Ethen bietet die CD-CCSD-Methode keinen Vorteil. Es werden, wie zu erwarten war, höhere Rechenzeiten erhalten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei elektronenarmen Systemen der $\mathcal{O}(N^5)$ -Term die dominante Rechenzeitkomponente darstellt. Die Diskussion im Abschnitt 3.3.1 zeigte, dass der *on-the-fly*-Aufbau der Zwischengröße W_{abef} mit $N_{\text{CH}}V^4$ skaliert und somit teurer ist als der *particle-particle-ladder*-Term, welcher mit O^2V^4 skaliert. Dies gilt jedoch nur, sofern $O^2 < N_{\text{CH}}$ ist. Bei elektronenreichen Systemen dreht sich die Ungleichung jedoch um, da die Anzahl der besetzten Orbitale zunimmt. Der $\mathcal{O}(N^5)$ -Term weist einen geringeren Einfluss auf und für beide Implementierungen dominiert der O^2V^4 -Term. Aus diesem Grund sind die Rechenzeiten der CD-CCSD-Implementierung für Tetrachlor-p-Benzochinon mit den Zeiten der kanonischen Versionen vergleichbar, während der Speicherbedarf deutlich geringer bleibt.

Auch CD-EOM-EA und CD-EOM-IP folgen den Erwartungen. Während die Berechnung des CC-Grundzustandes unverändert bleibt, skalieren EOM-IP und EOM-EA mit $\mathcal{O}(N^5)$ und weisen somit eine deutlich schnellere Berechnung als EOM-EE auf. Im Vergleich zu der kanonischen Implementierung wird erwartungsgemäß für den EOM-EA-Schritt in allen Fällen eine größere Rechenzeit erhalten. Im Gegensatz dazu zeigt sich für die Lösung der CD-EOM-IP-Gleichungen entsprechend der Diskussion des Abschnittes 3.3.2.3 eine vergleichbare Rechenzeit zu der kanonischen Implementierung.

Für die CC2-Implementierung wird unabhängig von dem System ein Rechenzeitgewinn theoretisch vorhergesagt. Dies zeigt sich praktisch auch anhand der Zeiten in Tabelle 3.12. Sowohl für Ethen als auch für Tetrachlor-p-Benzochinon werden signifikante Speicher- und Rechenzeitgewinne erzielt.

Zusätzlich kann die gleichzeitige Verwendung von *single-precision* neben der Cholesky-Zerlegung ausgenutzt werden, um die rechentechnischen Anforderungen der Lösung der (EOM)-CC-Gleichungen weiter zu senken. Fließkommazahlen in *single-precision* benötigen im Vergleich zu Zahlen in *double-precision* halb so viel Speicher. Außerdem werden die Rechenoperationen um denselben Faktor günstiger. Des Weiteren können auch sekundäre Effekte die Rechenzeiten beeinflussen. Zum Beispiel die effizientere Nutzung des Caches. Die Referenzen 328 und 329 zeigen jeweils für CD-MP2 und EOM-CD-CC, dass die Verwendung von *single-precision* ohne signifikanten Fehler möglich ist. Denn Pokhilko et al.³²⁹ stellen fest, dass die Fehlerakkumulation bei *single-precision* hinreichend langsam ist und die Verwendung somit insgesamt vernachlässigbare Fehler verursacht. Technisch ist aufgrund der endlichen Anzahl der darstellbaren signifikanten Stellen eine Konvergenz mit einer Genauigkeit von bis zu etwa 10^{-7} möglich. Chemische Genauigkeit kann folglich schon unter Verwendung *single-precision* erreicht werden. Wird jedoch eine höhere Präzision benötigt, dann ist es möglich die Amplituden zunächst in *single-precision* auszukonvergieren und anschließend auf *double-precision* zu wechseln.^{329,330} Da es sich bei CC um einen iterativen Prozess handelt,

konvergieren die Gleichungen erfahrungsgemäß zu den korrekten Amplituden, solange sichergestellt wird, dass die letzten Iterationen in *double-precision* durchgeführt werden. Daher kann dieser Ansatz für alle Zwecke als Standard-CC in *double-precision* mit einem sehr guten Startwert für die Amplituden aufgefasst werden.

Innerhalb von QCUMBRE ist dies über das Schlüsselwort **single-precision** (vgl. Tab. 3.7) zugänglich, welches steuert, ob in den CD-CC- oder EOM-CD-CC-Gleichungen oder in beiden *single-precision* verwendet wird.^{XVIII} Wenn **single-precision** eingeschaltet ist, aber eine höhere Konvergenz als 10^{-7} in der Eingabe eingestellt wurde, dann werden die CC-Gleichungen in *single-precision* gelöst und dann automatisch auf *double-precision* umgeschaltet, um die Amplituden auf das geforderte Kriterium zu konvergieren. In den hier vorgestellten Rechnungen wurde ein Konvergenzkriterium von 10^{-7} gewählt, sodass keine finalen *double-precision*-Iterationen ausgeführt wurden.

Für CD-CCSD wird dadurch die Rechenzeit fast halbiert, wie Tabelle 3.12 zeigt. So sinkt beispielsweise die Gesamtrechenzeit von Tetrachlor-p-Benzochinon von 10:15:40 auf 06:25:39. Für CD-CC2 limitieren andere Schritte als die Lösung der Amplitudengleichungen die Rechenzeit. In diesem Fall ist die Diagonalisierung innerhalb des Davidsonverfahrens der zeitbestimmende Schritt. Die Diagonalisierung wird weiterhin in *double-precision* durchgeführt, weshalb der Rechenzeitgewinn für CD-CC2 durch die Verwendung von *single-precision* nicht sichtbar wird. Da in beiden Fällen, also sowohl für CC2 als auch für CCSD, in der aktuellen Implementierung die Schritte außerhalb der Amplitudengleichungen weiterhin in *double-precision* ausgeführt werden, bleibt der maximal benötigte Arbeitsspeicher unverändert.

Insgesamt zeigt die hier vorgestellte Diskussion, dass das eingangs formulierte Ziel, einer effizienten und hochgenauen CC-Rechnung eines quantenchemischen Systems innerhalb eines externen Magnetfeldes mithilfe des CD-Ansatzes und weiteren Optimierungen realisiert werden kann. Sowohl Rechenzeiten als auch Speicheranforderungen konnten für die gängigen CC-Methoden signifikant reduziert werden. Auf diese Weise sind korrelierte Grundzustands- und Anregungsenergien sowie Eigenschaften, wie beispielsweise die Übergangsdipolmomente, zugänglich.

3.3.4. Konvergenzbeschleunigung der Coupled-Cluster-Gleichungen

Neben der Cholesky-Zerlegung sind auch weitere technische Entwicklungen möglich, um die Laufzeit zu optimieren. Beispielsweise kann dies durch die Gewährleistung einer schnellen Konvergenz der iterativen CC-Gleichungen erreicht werden. Hierzu wurden die Ansätze aus den Referenzen 333 und 273 auf ff-CC-Rechnungen erweitert.

Der erste Ansatz nutzt störungstheoretische Argumente, um die Beiträge der CC-Amplituden höherer Ordnung zu klassifizieren. Am wichtigsten sind die t_1 - und vor allem die t_2 -Amplituden, da diese direkt zu dem CC-Energieausdruck beitragen. Die Amplituden höherer Ordnung tragen lediglich indirekt bei. Eine Beschleunigung der Konvergenz von CC-Methoden höherer Ordnung, wie beispielsweise CC3 oder CCSDT, kann realisiert werden, indem es den t_3 -Amplituden früher ermöglicht wird, in einer höheren störungstheoretischen Ordnung indirekt über die t_1 - und t_2 -Amplituden in die Energiegleichung beizutragen. Um dies zu erreichen, werden für gegebene t_3 -Amplituden die t_1 - und t_2 -Amplituden in CCSD-Subiterationen auskonvergiert. Die Anzahl der Subiterationen kann durch das Schlüsselwort **ccsd-subiterations** (vgl. Tab. 3.7) festgelegt werden. Die Wahl des Parameters 0 stellt einen Spezialfall dar. Analog zu dem Vorgehen

^{XVIII}In der aktuellen Implementierung werden die Integrale bzw. Cholesky-Vektoren und die HF-Lösung in *double-precision* berechnet. Ausschließlich die Lösung der Amplitudengleichungen wird in QCUMBRE in *single-precision* ausgeführt. Zukünftige Entwicklungen sollten ebenfalls die Formulierung des DIIS-^{331,332} bzw. Davidsonverfahrens in *single-precision* umfassen.

Tab. (3.13): Vergleich der Rechenzeiten [hh:mm:ss], des benötigten Arbeitsspeichers sowie der benötigten Iterationen für mit QCUMBRE durchgeführte Rechnungen an Wasser auf unc-aug-cc-pVTZ/ff-CCSDT- und ff-CC3-Niveau. Hierbei wurden jeweils die Parameter der Methoden zur Konvergenzbeschleunigung variiert. Die Geometrie des Wassermoleküls wurde durch eine Geometrieoptimierung auf unc-aug-cc-pVTZ/CCSD-Niveau bestimmt. Die Berechnungen wurden jeweils auf einem Kern eines Intel® Xeon® E5-2643 v4 @ 3,40GHz Prozessors durchgeführt

DIIS	Subiterationen	CCSDT			CC3		
		Iterationen	t_{CC}	Speicher/GB	Iterationen	t_{CC}	Speicher/GB
0	-	38	3:02:24	7,50	37	1:03:51	5,59
0	0	38	3:02:22	7,49	37	1:03:55	5,61
0	1	22	2:07:31	7,46	20	1:01:24	5,61
0	2	18	2:00:44	7,40	15	1:03:41	5,64
0	3	17	2:06:23	7,24	12	1:05:19	5,61
10	-	18	1:28:26	15,43	15	0:27:20	5,60
10	0	18	1:28:22	15,32	15	0:27:21	5,67
10	1	13	1:15:43	14,39	10	0:31:13	5,61
10	2	12	1:20:08	15,34	10	0:41:57	5,64
10	3	11	1:21:23	15,02	10	0:51:23	5,63
DIIS	Jacobimatrix	Iterationen	t_{CC}	Speicher/GB	Iterationen	t_{CC}	Speicher/GB
0	-	38	3:02:24	7,50	37	1:03:51	5,59
0	CC2	40	3:14:55	8,39	33	1:01:22	5,59
0	CCSD	21	1:47:28	10,54	10	0:22:57	5,66
10	-	18	1:28:26	15,43	15	0:27:20	5,60
10	CC2	17	1:26:40	15,40	13	0:25:41	5,62
10	CCSD	13	1:07:29	17,50	7	0:16:44	5,57

in CC2/CC3^{274–276} werden in der Iteration n zunächst die neuen $t_3^{(n)}$ -Amplituden durch die Amplituden der vorherigen Iteration $t_1^{(n-1)}, t_2^{(n-1)}, t_3^{(n-1)} \rightarrow t_3^{(n)}$, wie es in traditionellen CC-Implementierungen üblich ist, und anschließend die unmittelbare Rückkopplung der auf diese Weise bestimmten Amplituden der Dreifachanregungen zu denen der Einfach- und Zweifachanregung $t_3^{(n)} \rightarrow t_1^{(n)}, t_2^{(n)}$ berücksichtigt. Es werden zum Aktualisieren folglich $t_3^{(n)}$ anstelle von $t_3^{(n-1)}$ verwendet. Matthews³³⁴ erweiterte kürzlich diesen Ansatz auf die CC-A-Gleichungen und führte einen Dämpfungsmechanismus für oszillatorische Systeme ein. Diese Erweiterungen sind jedoch nicht Teil der hier vorgestellten Implementierung.

Der zweite Ansatz basiert auf den Newton-Gleichungen 2.220 zur iterativen Lösung der Amplitudengleichungen. Unter Verwendung der vollen Jacobimatrix ist eine quadratische Konvergenz der Amplitudengleichung gegeben. Aufgrund der Rechenanforderungen für den Aufbau der vollen Jacobimatrix ist ein solcher Ansatz jedoch nicht praktikabel. Deshalb werden typischerweise ausschließlich die diagonalen Beiträge der Jacobimatrix, welche der Differenz der Orbitalenergien entsprechen, in einem Quasi-Newton-Verfahren verwendet. Dieses weist jedoch generell keine quadratische Konvergenz mehr auf. Um eine schnellere Konvergenz zu gewährleisten, nutzen Kjønsstad et al.²⁷³ eine approximative Jacobimatrix einer untergeordneten Methode, beispielsweise die CCSD-Jacobimatrix für die CCSDT-Amplituden. Diese enthält nun auch nicht-diagonale Beiträge, wodurch das Konvergenzverhalten verbessert werden kann. Innerhalb von QCUMBRE ist das Schema durch das Schlüsselwort `newton-type` zugänglich, wobei über `jacobian-method` die Methode der Jacobimatrix gewählt werden kann (vgl. Tab. 3.7).

Tabelle 3.13 quantifiziert die Methoden zur Konvergenzbeschleunigung für CCSDT und CC3 anhand einer Beispielrechnung an Wasser in der unc-aug-cc-pVTZ-Basis. Hierbei wurden die Parameter für die

Schlüsselwörter `ccsd-subiterations` und `jacobian-method` variiert und es wurde jeweils die Anzahl der für die DIIS-Extrapolation (*Direct Inversion of the Iterative Subspace*)^{331,332} verwendeten Vektoren auf 0 und 10 gesetzt. Ein Wert von null bedeutet an dieser Stelle, dass keine Extrapolation durchgeführt wurde. Erwartungsgemäß führt das Auslassen der DIIS-Extrapolation ohne die weitere Verwendung einer Konvergenzbeschleunigung in allen Fällen zu einem großen Anstieg in den benötigten Iterationen. Die Ergebnisse zeigen, dass beide Methoden zur Konvergenzbeschleunigung die Anzahl der benötigten Iterationen mindern können. Für die Anzahl an Subiterationen empfiehlt sich ein Wert von 1 bis 2. Für die Wahl der approximative Jacobimatrix zeigt sich der CC2-Ansatz als nicht wesentlich gewinnbringender als die Verwendung der Diagonalmatrix der Differenzen der Orbitalenergien. Wird jedoch die CCSD-Jacobimatrix verwendet, so zeigt sich ein sehr gutes Konvergenzverhalten. Der Vorteil in der Verwendung einer der Methoden zur Konvergenzbeschleunigung liegt vor allem darin, dass die Konvergenz im Allgemeinen besser als oder vergleichbar zu DIIS ist. Damit stellen diese Ansätze eine Alternative zu DIIS dar. Dies ist besonders lohnenswert für CCSDT, da auf diese Weise nicht mehrfache Kopien der Amplituden, insbesondere der Amplituden der Dreifachanregungen, abgespeichert werden müssen. Das zeigt sich auch anhand des benötigten Speichers in Tabelle 3.13, welcher sich für dieses System halbiert. Die Speicherreduktion ist insbesondere relevant für CD-Anwendungen, da hier die Amplituden häufig die speicherlimitierende Größe darstellen. Für CC3 zeigt sich dieser Gewinn jedoch nicht, da in diesem Fall innerhalb von DIIS die Amplituden der Dreifachanregungen ohnehin nicht berücksichtigt werden.

Sowohl die CCSD-Subiterationen, als auch das Aufstellen der CCSD-Jacobimatrix, stellen einen $\mathcal{O}(N^6)$ -Schritt dar. Aufgrund dieses zusätzlichen Rechenaufwandes ist für das hier betrachtete System in vielen Fällen trotz der Reduktion der Gesamtzahl der Iterationen kein oder nur ein geringer Rechenzeitgewinn festzustellen. Für größere Systeme sinkt jedoch das Gewicht des Overheads im Vergleich zu den $\mathcal{O}(N^7)$ - und $\mathcal{O}(N^8)$ -Schritten von CC3 beziehungsweise CCSDT und somit ist auch ein potentieller Rechenzeitgewinn zu erwarten. Basierend auf den hier vorgestellten Ergebnissen zeigt sich die Verwendung der CCSD-Jacobimatrix in Kombination mit DIIS als die beste Methode, um eine schnelle Konvergenz zu gewährleisten.

3.3.5. MPI-Parallelisierung der EOM-CC-Gleichungen

Die Laufzeit eines Programms ist nicht nur durch den zugrundeliegenden Algorithmus festgelegt, sondern auch davon abhängig davon, ob die Rechenressourcen optimal genutzt werden. Ein Beispiel dafür ist die Auslastung der verfügbaren Prozessoren durch eine Parallelisierung. Im Allgemeinen kann zwischen zwei Arten der Parallelisierung unterschieden werden.

In der ersten Variante nutzen die Prozesse einen gemeinsamen Speicher (*Shared-Memory*), während in der zweiten Art für jeden Prozess jeweils ein eigener Speicher zugewiesen ist (*Distributed-Memory*). Der Vorteil des ersten Ansatzes besteht darin, dass Variablen für mehrere Prozesse zugänglich sind und diese gemeinsam darauf zugreifen können, ohne Kopien erstellen zu müssen. Allerdings erfordert dies eine Cluster-Architektur, in welcher alle Prozesse an einem gemeinsamen Speicher angebunden sind, was hardwareseitig die Anzahl der nutzbaren Prozessoren begrenzt. Ein solcher Verbund von Prozessoren, die sich denselben Speicher teilen, wird als Knoten bezeichnet.

Bei der zweiten Art, bei der jeder Prozess über einen eigenen Speicher verfügt, können theoretisch unbegrenzt viele Prozessoren eines Clusters zusammenarbeiten. Da der Speicher jedoch nicht geteilt wird, ist eine Kommunikation zwischen den Knoten notwendig, die durch das *Message Passing Interface* (MPI) realisiert wird.

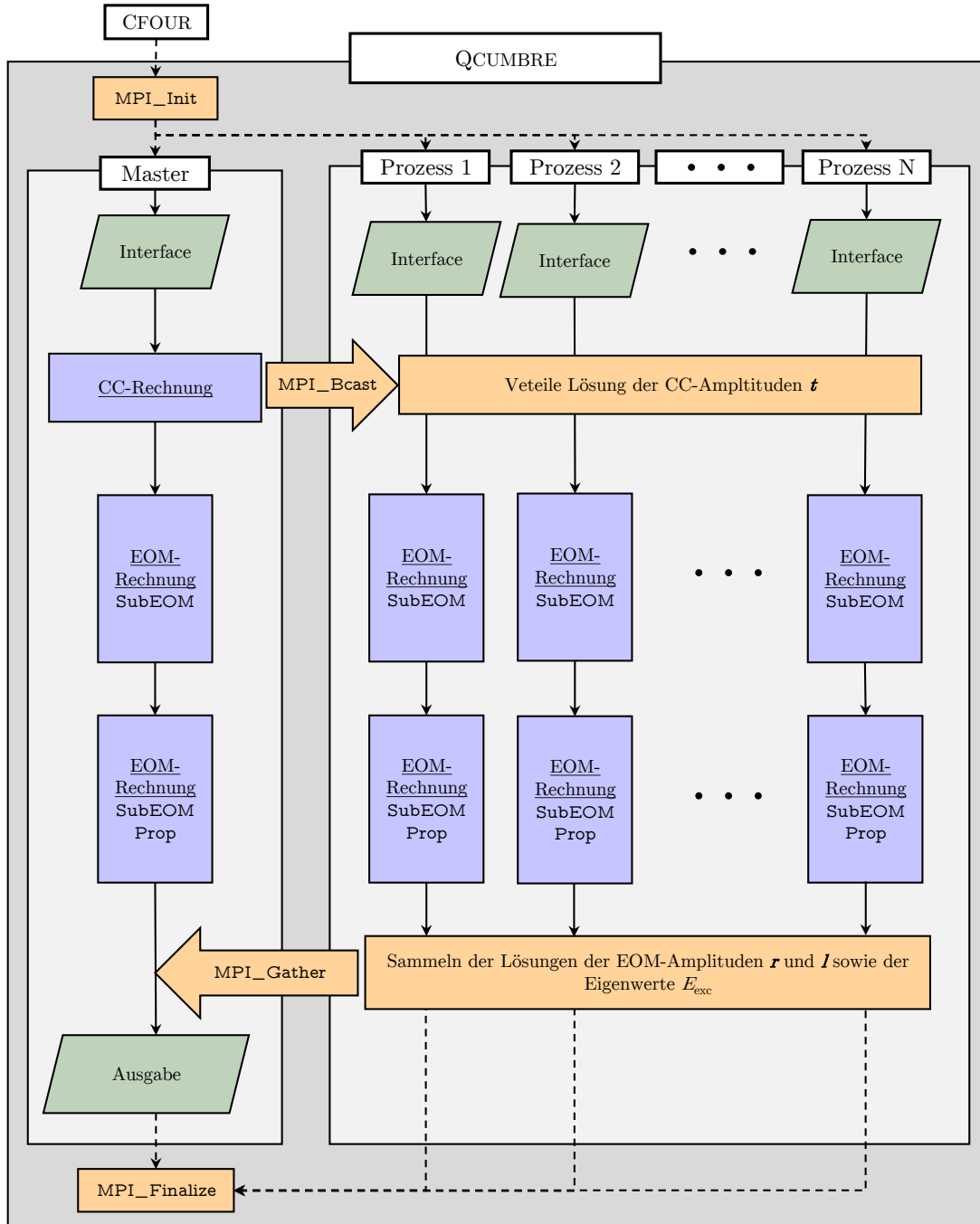


Abb. (3.12): Fließschema der MPI-Parallelisierung der EOM-CC-Gleichungen des Programmpakets QCUMBRE. Die Anweisungen der MPI-Funktionalitäten sind in Orange hinterlegt. Das Fließschema basiert auf der Annahme, dass sowohl die Lösung der rechten als auch der linken EOM-Eigenwertgleichung angefragt wurde. Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.10 in detaillierterer Weise den seriellen Ablauf von QCUMBRE.

Je nach Problemstellung ist eine der beiden Arten der Parallelisierung vorteilhafter. MPI ist prädestiniert für Prozesse, die inhärent unabhängig voneinander ablaufen, da in solchen Fällen lediglich minimale Kommunikation zwischen den Prozessen erforderlich ist. Dies reduziert den Overhead,^{XIX} der durch den Datenaustausch entsteht, und ermöglicht eine effiziente Parallelisierung. In anderen Fällen kann ein *Shared-Memory*-Ansatz vorteilhafter sein. Allerdings sind auch gemischte Ansätze, die beide Parallelisierungsarten kombinieren, möglich. Ein Beispiel hierfür ist die Verteilung der MPI-Prozesse auf die Knoten eines Clusters, wobei die Kerne jedes Knotens den gemeinsamen Speicher für eine *Shared-Memory*-Parallelisierung nutzen können. Dieser Ansatz wurde in QCUMBRE umgesetzt, welches neben der massiven parallelen Implementierung der EOM-Gleichungen unter Verwendung von MPI,^{XX} die in diesem Abschnitt behandelt wird, auch eine *Shared-Memory*-Parallelisierung für die Tensorkontraktionen nutzt. Letztere wird im Detail im folgenden Kapitel 3.4 behandelt.

Die MPI-Parallelisierung basiert darauf, dass jeder Eigenwert des Davidson-Algorithmus unabhängig von den vorherigen ist. Somit kann jeder Eigenwert durch einen eigenständigen Prozess berechnet werden. Das Fließschema 3.12 zeigt, wie dies für QCUMBRE realisiert ist. Zunächst wird die MPI-Umgebung mittels `MPI_Init` initialisiert. Im Anschluss rufen alle Prozesse das Interface zu CFOUR auf, um die Integrale, Cholesky-Vektoren und die SCF-Lösung einzulesen. Daraufhin wird ausschließlich auf dem Masterprozess eine CC-Rechnung durchgeführt und anschließend werden die konvergierten CC-Amplituden $\mathbf{t}$ mittels der Kommunikationsroutine `MPI_Bcast` auf alle anderen Prozesse verteilt. Anschließend kann jeder Prozess einen Eigenwert des Davidson-Algorithmus durch die Lösung der EOM-Gleichungen berechnen. Die Eigenwerte werden dabei zyklisch über alle Prozessoren verteilt. Sobald die Arbeit aller Prozesse beendet ist, werden die Eigenvektoren $\mathbf{r}$ und $\mathbf{l}$ sowie die Eigenwerte E_{exc} durch `MPI_Gather` auf dem Masterprozess gesammelt, sodass die Ausgabe der Resultate, d.h. der Anregungsenergien und Eigenschaften verschiedener Zustände, erfolgen kann. Zum Schluss beendet jeder Prozess die MPI-Umgebung mit dem Aufruf von `MPI_Finalize`.

Für die Implementierung wurde eine neue Header-Datei namens `MPI_Uutilities` angelegt. Um die Entwicklerfreundlichkeit der MPI-Funktionalitäten innerhalb von QCUMBRE sicherzustellen, wurden Wrapper eingeführt, welche die MPI-Syntax im Hintergrund verbergen. Auf diese Weise fungieren die Wrapper als Blackbox-Routinen und ermöglichen eine einfache Verwendung der MPI-Funktionalitäten. Die Wrapper beinhalten Routinen zum Senden (`MPI_Send`), Empfangen (`MPI_Recv`), Sammeln (`MPI_Gather`) und Verteilen (`MPI_Bcast`) von einfachen Datentypen, wie Integer, Strings oder komplexen Fließkommazahlen sowie Vektoren dieser Typen, aber auch für ganze Klassen. Zur Veranschaulichung der Simplität ist das Verteilen der CC-Amplituden auf alle Prozesse als Beispiel gegeben, welches durch den folgenden Aufruf realisiert wird:

```
1 // Verteile CC-Amplituden auf alle Prozesse
2 my_MPI_Bcast(tS);
```

^{XIX}Kommunikation bedeutet, dass Daten von einem Prozess an einen anderen übermittelt werden. Üblicherweise müssen der sendende und empfangende Prozess aufeinander warten. Diese impliziten Barrieren führen zwangsläufig zu einer Serialisierung des Programms, da die parallele Ausführung der Prozesse für die Kommunikation unterbrochen wird.

^{XX}Die MPI-Funktionalitäten sind für den Anwender durch die Kompilierung unter Verwendung der Präprozessor-Flag `USE_MPI` zugänglich.

3.4. Ausnutzung der antisymmetrischen Tensorsymmetrie in Qcumbre

In der Quantenchemie treten Tensoren auf, welche Symmetrien bezüglich Permutationen zweier oder mehrerer Indices aufweisen. Die häufigsten Beispiele dafür sind hermitesche und symmetrische Tensoren. Im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie zeigen die Integrale $\langle ab||ij \rangle$, die Cluster-Amplituden t_{ij}^{ab} sowie auftretende Zwischengrößen W_{abij} , W_{abci} usw. ein antisymmetrisches Verhalten in Bezug auf den Tausch zweier Indices:

$$t_{ij}^{ab} = -t_{ij}^{ba} = t_{ji}^{ba} = -t_{ji}^{ab}. \quad (3.56)$$

Um eine effiziente CC-Rechnung zu gewährleisten, ist es notwendig die Antisymmetrie der Tensoren vollständig auszunutzen, ähnlich zu den Ideen, welche in den Referenzen 335 und 336 diskutiert wurden. Für jede solche Größe genügt es, den Block mit $a > b$ und $i > j$ zu speichern. Für die Implementierung bedeutet dies, dass durch Beschränkung der Indices lediglich einen Bruchteil des vollen Tensors gespeichert und berechnet werden muss (siehe Abb. 3.13). Im Folgenden wird der Einfachheit halber die Entwicklung anhand der in den CCSD-Gleichungen auftretenden Terme diskutiert. Es sei jedoch erwähnt, dass auch für Tensoren höheren Rangs analoge Beziehungen existieren, welche ebenfalls implementiert sind. Ein Beispiel hierfür sind die t_3 -Amplituden t_{ijk}^{abc} und verwandte Größen der CCSDT-Gleichungen. Für den besetzten $(ijk, ikj, jik, jki, kij, kji)$ und virtuellen $(abc, acb, bac, bca, cab, cba)$ Block gibt es jeweils sechs Permutationen, wodurch insgesamt der Speicherbedarf um den Faktor 36 reduziert wird.

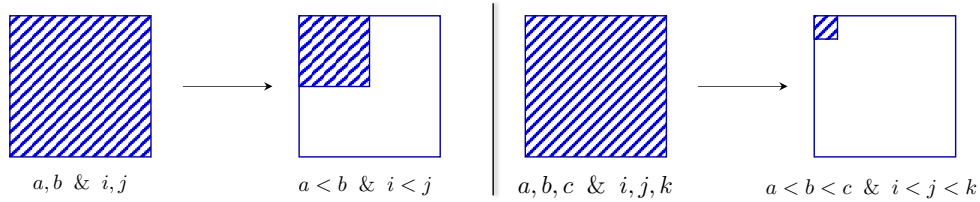


Abb. (3.13): Schematische Darstellung der Datenkompression eines Tensors von Rang 4 und 6.

Die vollständige Antisymmetrie ist aber nicht für jede Größe gegeben, da beide Elektronen (a) den gleichen Spin α oder β und (b) die gleiche irreduzible Darstellung A oder B^{XXI} besitzen sowie (c) zu dem gleichen Quasipartikelraum gehören müssen, um eine Permutationssymmetrie aufzuweisen:

- a) Wenn die Elektronen unterschiedliche Spinausrichtungen aufweisen ($\alpha\beta\alpha\beta$), ist der Tensor bezüglich Vertauschung beider Indices nicht antisymmetrisch. Daher können die Indices nicht beschränkt werden und der gesamte Block muss gespeichert werden. Aber es gibt eine Spinsymmetrie zwischen den Spinblöcken selbst

$$\alpha\beta\alpha\beta = \beta\alpha\beta\alpha. \quad (3.57)$$

Diese wurde schon durch die Implementation von Hampe³¹³ berücksichtigt, weshalb der letzte Block in QCUMBRE nicht gespeichert wird.

- b) Wenn (bei gleichem Spin) die Basisfunktionen der Elektronen verschiedene irreduzible Darstellungen aufweisen ($ABAB$), ist der Tensor beim Vertauschen der beiden Indices ebenfalls nicht antisymmetrisch. Auf der Grundlage der irreduziblen Darstellungen muss der teilweise beschränkte oder

^{XXI}Hier wird eine Punktgruppe mit zwei irreduziblen Darstellungen angenommen. Die Erkenntnisse gelten jedoch für Punktgruppen mit einer beliebigen Anzahl an irreduziblen Darstellungen.

vollständige Block gespeichert werden. Aber auch hier gibt es eine Antisymmetrie zwischen den Symmetrieblocks:

$$ABAB = -BAAB = -ABBA = BABA. \quad (3.58)$$

Drei dieser vier Blöcke müssen folglich nicht abgespeichert werden. Hierfür wurde beispielsweise für den Tensor der Amplituden t_{ij}^{ab} eingeführt, dass ausschließlich der Block, dessen irreduzible Darstellungen der kanonischen Ordnung ($\Gamma_a \leq \Gamma_b$ und $\Gamma_i \leq \Gamma_j$) folgen, d.h. der $ABAB$ -Block, behalten wird.

- c) Die Antisymmetrie ist nicht gegeben und die Indices können somit nicht beschränkt werden, wenn sich ein Elektron in einem besetzten und eines in einem virtuellen Orbital befindet, also die beiden Elektronen zu verschiedenen Quasipartikelräumen gehören. Dies gilt beispielsweise für die Integrale $\langle ab||ci \rangle$ und $\langle ij||ka \rangle$.

Je nach Spin, Symmetrie und Quasipartikelraum wird ein Block vollständig entfernt oder ganz beziehungsweise teilweise gepackt. Abbildung 3.14 gibt einen Überblick über die gepackte Blockstruktur in Abhängigkeit von Spin und irreduzibler Darstellung. Hier und im Folgenden wird die Notation eingeführt, dass Indices, die mit $i > j$ gepackt sind, in Klammern als (ij) bezeichnet werden.³³⁵

Sofern der entsprechende Spin- und Symmetrieblock eine Antisymmetrie aufweist, wie z.B. der totalsymmetrische α -Block, kann dies auch in der Tensorkontraktion ausgenutzt werden. Beispielsweise für den rechentechnisch aufwendigsten Term einer CCSD-Rechnung

$$t_{ij}^{ab} \leftarrow \frac{1}{2} \sum_{ef} \langle ab||ef \rangle t_{ij}^{ef}, \quad (3.59)$$

welcher mit $\mathcal{O}(V^4 O^2)$ skaliert. Die Antisymmetrie der eingehenden und der ausgehenden Tensoren bleibt bei der Kontraktion erhalten, sodass die entsprechenden Indexpaare gepackt bleiben können

$$t_{(ij)}^{(ab)} \leftarrow \frac{1}{2} \sum_{ef} \langle (ab)||ef \rangle t_{(ij)}^{ef}. \quad (3.60)$$

Außerdem bleibt die Antisymmetrie auch bei den Summationsindices erhalten, es gilt gleichermaßen

$$\begin{aligned} t_{(ij)}^{(ab)} &\leftarrow \frac{1}{2} \sum_{e>f} \langle (ab)||ef \rangle t_{(ij)}^{ef} + \frac{1}{2} \sum_{e<f} \langle (ab)||ef \rangle t_{(ij)}^{ef} \\ &= \sum_{(ef)} \langle (ab)||ef \rangle t_{(ij)}^{(ef)}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Die Ausnutzung der Antisymmetrie bei den Kontraktionen ermöglicht eine Reduktion des Speicherbedarfs aufgrund der gepackten Datenstruktur für die Amplituden und Integrale sowie eine Reduktion der notwendigen Rechenoperationen durch die eingeschränkte Summation. In dem vorliegenden Beispiel des *particle-particle-ladder*-Terms liegt die Reduktion des Rechenaufwandes bei einem Faktor von 6. Dieser Term ist jedoch ein idealisiertes Beispiel. Bei anderen Kontraktionen wird die Permutationssymmetrie jedoch gebrochen. Wie bei dieser Kontraktion zu sehen ist

$$\begin{aligned} t_{(ij)}^{(ab)} &\leftarrow \mathcal{P}_{ab}^- \sum_e F_{ae} t_{(ij)}^{eb} \\ &= \mathcal{P}_{ab}^- t_{(ij)}'^{ab} = t_{(ij)}'^{ab} - t_{(ij)}'^{ba}, \end{aligned} \quad (3.62)$$

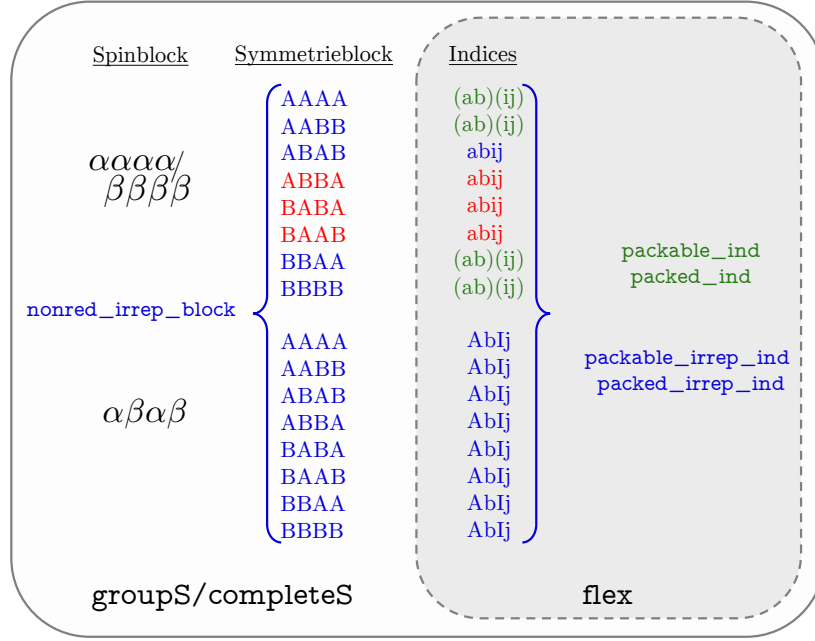


Abb. (3.14): Datenstruktur und Handhabung der antisymmetrischen Permutationssymmetrie innerhalb von QCUMBRE. Als Beispiel wurden die CC-Amplituden t_{ij}^{ab} innerhalb eines Modellsystems, welches eine Punktgruppe mit zwei irreduziblen Darstellungen aufweist, gewählt. Blau gefärbt sind die nicht redundanten Symmetrieblocke, die redundanten Blöcke sind rot gefärbt. Zusätzlich sind Blöcke, deren Indices gepackt vorliegen, in Grün dargestellt.

bleibt die Antisymmetrie für die Indices (ij) , nicht aber für die Indices (ab) erhalten. Indices, wie ae und eb , welche bei der Durchführung der Kontraktion nicht beschränkt werden können, werden im Folgenden als gebrochene Indices bezeichnet. Die Permutationssymmetrie der CC-Amplituden t muss implizit durch eine Linearkombination von nicht-antisymmetrischen Zwischengrößen t' wiederhergestellt werden. In einigen Fällen bedeutet dieser Umstand sogar, dass alle Indices gebrochen sind:

$$\begin{aligned}
 t_{(ij)}^{(ab)} &\leftarrow \mathcal{P}_{ab}^- \mathcal{P}_{ij}^- \sum_{em} W_{mbej} t_{im}^{ae} \\
 &= t_{ij}^{'ab} - t_{ij}^{'ba} - t_{ji}^{'ab} + t_{ji}^{'ba} .
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

3.4.1. Erweiterung der Kontraktionsroutine auf gepackte Tensoren

Die Implementierung innerhalb von QCUMBRE basiert auf einer stringbasierten Tensorkontraktionsroutine. Diese wurde in Anlehnung an früheren Entwicklungen^{336–338} zunächst von Hampe^{78,313} eingeführt und durch Kitsaras²³⁷ erweitert. Diese Version berücksichtigt die Spin- und Punktgruppensymmetrie über symmetriegeblockte Tensoren, jedoch noch nicht die Permutationssymmetrie der Tensoren, welche Teil der Implementierung dieser Arbeit ist.

Die Erweiterungen wurden mit dem Ziel entwickelt, die Philosophie der Kontraktionsroutine in ihrer ursprünglichen Form beizubehalten. Sie soll eine entwicklerfreundliche Struktur aufweisen, welche eine unkomplizierte Übersetzung von Gleichungen auf Papier in Programmcode ermöglicht. Die stringbasierte Eingabe wird hierbei durch die interne Logik in eine hocheffiziente Matrixmultiplikation übersetzt. Beispielsweise wird Gleichung 3.59 durch folgenden Codeausschnitt beschrieben:

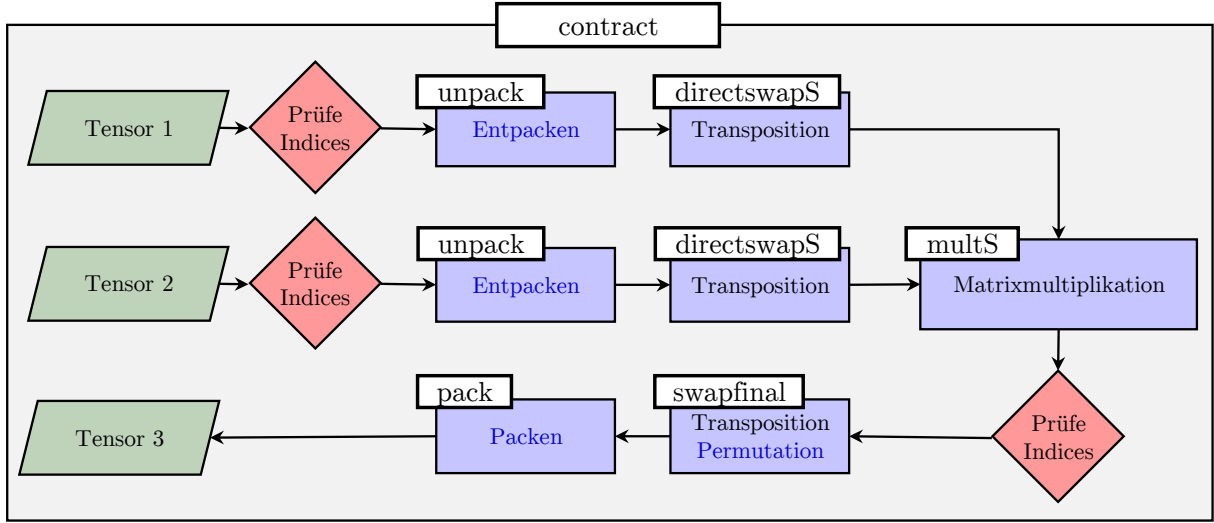


Abb. (3.15): Fließschema der innerhalb von QCUMBRE implementierten Kontraktionsroutine. Die für die Permutationssymmetrie notwendigen Modifikationen sind in blauer Schrift markiert.

```

1 | sigma.contract("aaaa", 0.5, IS_abcd, "ABEF", tS, "EFIJ"); //  $t_{ij}^{ab} \leftarrow \frac{1}{2} \sum_{ef} \langle ab || ef \rangle t_{ij}^{ef}$ 
2 | sigma.contract("bbbb", 0.5, IS_abcd, "abef", tS, "efij"); //  $\bar{t}_{ij}^{ab} \leftarrow \frac{1}{2} \sum_{ef} \langle \bar{a}b || \bar{e}f \rangle \bar{t}_{ij}^{ef}$ 
3 | sigma.contract("abab", 1., IS_abcd, "AbEf", tS, "EfIj"); //  $\bar{t}_{ij}^{\bar{a}b} \leftarrow \sum_{ef} \langle \bar{a}b || \bar{e}f \rangle \bar{t}_{ij}^{\bar{e}f}$ 

```

Die drei Tensoren `IS_abcd`, `sigma` und `tS` stellen jeweils die Zweielektronenintegrale und die CC-Amplituden dar. Die Strings beschreiben von links nach rechts den Spinblock und die Indices der Integrale sowie der Amplituden. Großbuchstaben stehen für α -Elektronen, Kleinbuchstaben für β -Elektronen.

Die Funktionsweise der Kontraktionsroutine ist in Fließschema 3.15 schematisch dargestellt. Die bisherige Implementierung basiert auf folgendem Ablauf: Zunächst erfolgt die Auswertung der Eingabestrings der eingehenden Tensoren. Anhand dieser werden die korrekten Spinblöcke identifiziert und entsprechende Pointer angelegt sowie die Summationsindices und Indices des Zieltensors bestimmt. Eine intelligente Anordnung der Indices durch Tensortranspositionen ermöglicht es, eine Kontraktion in eine Matrixmultiplikation umzuformulieren, welche mit effizienten BLAS-Routinen²²⁷ (`zgemm3m`) ausgewertet werden kann. Im Anschluss an die Matrixmultiplikation erfolgt eine weitere Tensortransposition des Zwischenergebnisses, um diese mit den Indices des Zieltensors in Übereinstimmung zu bringen.

Folglich müssen zur Durchführung einer Tensorkontraktion im schlimmsten Fall drei Tensortranspositionen durchgeführt werden. Auch wenn eine Transposition lediglich mit der Größe des Tensors skaliert, kann diese aufgrund der intrinsischen Cache-Ineffizienz spürbare Auswirkungen auf die Rechenzeit haben. Während die Kontraktionsroutine eine beliebige Reihenfolge der Eingabetensoren erlaubt, gibt es jedoch eine rechen-technisch bevorzugte Reihenfolge.^{XXII} Ziel ist es, die Eingabe- und Zielindices günstig zu positionieren, um die Anzahl an erforderlichen Transpositionen und somit Rechenoperationen zu minimieren. Hierzu wurde eine Kostenfunktion eingeführt, welche minimiert wird, sodass die optimale Reihenfolge der Indices bestimmt werden kann.^{XXIII}

Um die gepackte Datenstruktur innerhalb der Kontraktionen auszunutzen, müssen weitere Modifikationen eingeführt werden (vgl. Modifikationen in blauer Schrift in Abb. 3.15). Zunächst ist eine Unterscheidung

^{XXII}Beispielsweise benötigt $t_{ij}^{ab} \leftarrow \frac{1}{2} \sum_{ef} \langle ba || ef \rangle t_{ji}^{ef}$ eine, $t_{ij}^{ab} \leftarrow \frac{1}{2} \sum_{ef} t_{ij}^{ef} \langle ab || ef \rangle$ drei und $t_{ij}^{ab} \leftarrow \frac{1}{2} \sum_{ef} \langle ab || ef \rangle t_{ij}^{ef}$ keine einzige Transposition.

^{XXIII}Dies ist für den Entwickler über die Präprozessor-Flag `CHKC` zugänglich.

zwischen erhaltenen und gebrochenen Indices erforderlich, welche durch die Funktion **find_broken** bestimmt werden. Daraus ergeben sich folgende Eckpunkte für die Implementierung:

- Wenn die Antisymmetrie **erhalten** bleibt, dann können die Indices der Tensoren während der Kontraktion gepackt bleiben (vgl. Gl. 3.60).
- Wenn die Antisymmetrie der Summationsindices **erhalten** bleibt, dann kann die Summation beschränkt werden, jedoch muss ein zusätzlicher Vorfaktor berücksichtigt werden (vgl. Gl. 3.61).
- Wenn die Antisymmetrie **gebrochen** oder teilweise gebrochen ist, müssen die Indices der Tensoren vor der Kontraktion entpackt werden und die Permutationssymmetrie muss implizit über die Permutationsoperatoren eingeführt werden (vgl. Gl. 3.62 und 3.63).^{XXIV}

Um die Funktionalität der Kontraktionsroutinen auf antisymmetrische Tensoren zu erweitern, ist folglich die automatische Erkennung der gebrochenen Indices und das entsprechende (teilweise) Entpacken und Packen eines gegebenen Spin- und Symmetrieblocks sowie die automatische Bestimmung der benötigten Vorfaktoren anhand der Eingabestrings nötig. Hierzu muss gemäß der vorangegangenen Diskussion der Spin, die irreduzible Darstellung sowie der Quasipartikelraum der Indices bekannt sein, um einen Tensor von der vollständigen in seine antisymmetrische Darstellung zu überführen. Diese Informationen werden von den Klassen **completeS** und **groupS** und ihren jeweiligen Klassenvariablen *spin*, *irrep_ind* und *quasi* verarbeitet. Für eine detaillierte Dokumentation der Klassenstruktur von QCUMBRE empfehlen sich die Referenzen 313 und 237.

Im Rahmen der hier vorgestellten Implementierung wurden weitere Klassenvariablen hinzugefügt, wie in Abbildung 3.14 dargestellt. Den Klassen **groupS** bzw. **completeS** wurde die Variable *nonred_irrep_block* hinzugefügt. Diese wird bei der Initialisierung angelegt und indiziert die nicht-redundanten Symmetrieblocke. Das sind jene Blöcke eines Tensors, deren Indices den gleichen Spin und den gleichen Quasipartikelraum besitzen und deren irreduzible Darstellung den Beschränkungen $\Gamma_a \leq \Gamma_b$ und $\Gamma_i \leq \Gamma_j$ folgen (Blau). Da QCUMBRE lediglich die nicht-redundanten Blöcke speichert, können die redundanten Symmetrieblocke (Rot) verworfen werden. Anschließend können die verbleibenden Blöcke bezüglich ihrer Indices gepackt werden. Die Klassen **completeS** und **groupS** sammeln Instanzen der **flex**-Klasse. Diese ist eine untergeordnete Klasse, welche die tatsächlichen Daten des Tensors eines einzelnen Spin- und Symmetrieblocks speichert. Um diesen Tensor zu packen, wurde die Klasse **flex** ebenfalls erweitert. Die Klassenvariablen *packable_ind* und *packable_irrep_ind* sammeln die Indexpositionen, welche packbar sind. Die erste Variable sammelt die Indices mit gleichem Spin, Quasipartikelraum und irreduzibler Darstellung, während die Zweite die Indices der redundanten Symmetrieblocke, also Indices mit gleichem Spin und Quasipartikelraum aber unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen, sammelt. Diese Variablen beschreiben eine Eigenschaft eines gegebenen Spin- und Symmetrieblocks und bleiben innerhalb der Laufzeit unverändert. Im Gegensatz dazu zeigen die analogen Variablen *packed_ind* und *packed_irrep_ind* den Status der tatsächlich gepackten Indices an. Dies ändert sich während der Laufzeit durch das Packen und Entpacken der Tensoren mithilfe der Funktionen **pack** und **unpack**. Zusätzlich wurde eine logische Variable *packed* eingeführt, welche diesen Status zurückgibt. Für eine bessere Übersicht sind die neuen Klassenvariablen und deren Datentyp in der Tabelle 3.14 aufgeführt.

Sind die Blöcke in dem Format für die Matrixmultiplikation kann diese in **multS** durchgeführt werden. Für jedes gepackte Paar von Summationsindices muss ein Faktor von 2 (siehe Gl. 3.61) berücksichtigt werden.

^{XXIV}Diese Fälle sind leicht zu erkennen, da diese Beiträge einen oder mehrere Permutationsoperatoren in den Gleichungen aufweisen.

Tab. (3.14): Überblick der Variablen, welche zu den in QCUMBRE existierenden Klassen hinzugefügt wurden.

Klasse	Variable
groupS/completeS	<code>vector<bool> <i>packed</i></code> <code>vector<vector<int>> <i>nonred_irrep_block</i></code>
flex	<code>bool <i>packed</i></code> <code>vector<int> <i>packable_ind</i></code> <code>vector<int> <i>packed_ind</i></code> <code>vector<int> <i>packable_irrep_ind</i></code> <code>vector<int> <i>packed_irrep_ind</i></code>

Ein weiterer Faktor von 2 wird für jedes gepackte Paar an unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen übergeben. Auf diese Weise wird der Beitrag der redundanten Symmetrieböcke, welche verworfen wurden, berücksichtigt.

Das Ergebnis der Kontraktion ist jedoch nicht zwangsläufig antisymmetrisch (vgl. t' in Gl. 3.62 und 3.63). Um dies zu berücksichtigen, erfolgt eine implizite Antisymmetrisierung über eine Linearkombination der nicht-antisymmetrischen temporären **flex**-Instanz. Dies wird über das wiederholte Aufrufen der **swapfinal** Routine für jede mögliche Permutation realisiert und kann über die Angabe des Permutationsoperators als letzter Eingabestring bei dem Aufruf der Kontraktionsroutine kontrolliert werden.

```
1 | sigma.contract("aaaa", 1., F_ab, "AE", tS, "EBIJ", "AB"); //  $t_{ij}^{ab} \leftarrow \mathcal{P}_{ab}^- \sum_e F_{ae} t_{ij}^{eb}$ 
```

In Tabelle 3.15 ist die Effizienzsteigerung in Bezug auf Rechenzeit und Speicheranforderungen quantifiziert, welche durch die Implementierung der im Rahmen dieser Arbeit eingeführten Optimierungen ermöglicht wurde. Hierzu wurde mithilfe einer Software zur Versionskontrolle das Programm auf den Ausgangszustand vor dem Beginn der Arbeiten zurückgesetzt und mit der aktuellen Version verglichen.^{XXV} Dies erfolgte anhand einer CCSD-Rechnung an Ethen innerhalb der unc-aug-cc-pVQZ-Basis (378 Basisfunktionen) und einer CCSDT-Rechnung des CH-Radikals innerhalb der unc-aug-cc-pVTZ-Basis (83 Basisfunktionen). Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl Speicherbedarf als auch Rechenzeit für CCSD mehr als halbiert werden konnten. Für CCSDT beläuft sich der Effizienzgewinn sogar auf einen Faktor von etwa neun. Dies demonstriert, dass durch diese Entwicklungen lohnenswerte Fortschritte erzielt werden konnten. Die Anwendungsmöglichkeiten konnten erweitert werden und somit ist die routinemäßige Verwendung der Methoden für ausgedehnten Systemen greifbarer geworden.

Tab. (3.15): Vergleich der Rechenzeit [hh:mm:ss] und des benötigten Speichers zweier Versionen des QCUMBRE - Programmpakets. Die erste Version des Ausgangszustandes stammt aus dem Jahr 2021, also vor Beginn der Arbeiten. Die zweite Version aus dem Jahr 2024 beinhaltet die hier vorgestellten Optimierungen. Die Berechnungen wurden jeweils auf einem Kern des Intel® Xeon® Gold 5215M @ 2,50GHz Prozessors durchgeführt.

System	QCUMBRE Version	Grundzustand	Angeregter Zustand	Speicher/GB
Ethen unc-aug-cc-pVQZ/CCSD	Alt	1:23:32	2:16:58	989,03
	Neu	0:38:35	0:54:20	300,30
CH unc-aug-cc-pVTZ/CCSDT	Alt	1:29:29	-	27,07
	Neu	0:10:53	-	3,62

^{XXV}Der hier präsentierte Vergleich beinhaltet neben der Tensorsymmetrie auch Effekte weiterer Optimierungen. Allerdings ist der Großteil der Rechenzeit- und Speicherdifferenzen auf Erstere zurückzuführen.

3.4.2. Parallelisierung der Kontraktionsroutine

Die Effizienz der Kontraktionsroutine ist von entscheidender Bedeutung für eine möglichst optimale Performanz quantenchemischer Rechnungen, da zahlreiche Aufrufe dieser während der Laufzeit aller in QCUMBRE implementierten Methoden erfolgen. Daher ist eine möglichst effiziente Ausführung erforderlich. Die Antisymmetrie stellt jedoch lediglich eine von mehreren Optimierungen dar. Referenz 339 fasst solche Optimierungen etablierter quantenchemischer Pakete für feldfreie Berechnungen zusammen. Eine Möglichkeit, welche in QCUMBRE eingeführt wurde, ist die Parallelisierung der zeitaufwändigsten Schritte. Die Matrixmultiplikationen können mithilfe von OpenMP³⁴⁰ über die entsprechenden BLAS-Bibliotheksroutinen `zgemv3m` parallelisiert werden. Des Weiteren wurden die Transpositionen sowie das Packen und Entpacken der Tensoren, die dem Schritt der Matrixmultiplikation vorausgehen, durch eine Verteilung der Schleifen auf die Threads, parallelisiert. Hierbei handelt es sich um eine Parallelisierung unter Verwendung eines gemeinsam genutzten Speichers (*Shared-Memory*).

In Übereinstimmung mit Amdahls Gesetz^{341,342} lässt sich der Gewinn der Rechengeschwindigkeit, auch als *Speedup* bezeichnet, durch den Quotienten

$$S(p) = \frac{t(1)}{t(p)} \quad (3.64)$$

mit den Rechenzeiten $t(p)$ unter Verwendung von p Prozessoren^{XXVI} quantifizieren. Bei idealen Systemen entspricht der Speedup der Anzahl an Prozessoren $S(p) = p$. In der Praxis sind jedoch Teile des auszuführenden Programms ausschließlich seriell durchführbar. Es wird der serielle Anteil f eingeführt, welcher es ermöglicht, die Rechenzeit in einen konstanten seriellen Teil und einen mit der Anzahl der Prozessoren sinkenden parallelen Teil zu separieren

$$t(p) = f \cdot t(1) + \frac{(1-f)}{p} \cdot t(1). \quad (3.65)$$

Der Speedup ist somit im Limit unendlich vieler Prozessoren durch den seriellen Teil beschränkt

$$\lim_{p \rightarrow \infty} S(p) = \lim_{p \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{f + \frac{(1-f)}{p}} \right) = \frac{1}{f}. \quad (3.66)$$

Einen Ausdruck für den seriellen Anteil liefert das Umstellen der Gleichung 3.64:

$$f = \frac{1 - \frac{S(p)}{p}}{S(p) - \frac{S(p)}{p}}. \quad (3.67)$$

Abbildung 3.16 zeigt den Speedup $S(p)$ als Funktion der Zahl der verwendeten Prozessoren p . Die Rechnungen wurden auf einem Knoten mit Intel® Xeon® Gold 5215M @ 2,50GHz Prozessoren an Tetrachlor-p-Benzochinon auf aug-cc-pVDZ/EOM-CCSD-Niveau (292 Basisfunktionen) mittels QCUMBRE durchgeführt. Ein externes Magnetfeld von $1 \cdot 10^{-4} B_0$ wurde senkrecht zur Molekülebene des Tetrachlor-p-Benzochinons angelegt.^{XXVII} Zunächst steigt der Speedup mit der idealen Geraden an, wobei jedoch relativ schnell eine Begrenzung durch den seriellen Teil erfolgt, welcher sich auf 15 % bis 20 % bestimmen lässt. Für zwölf Prozessoren wird die Rechenzeit des CCSD- und des EOM-Schrittes jedoch signifikant um

^{XXVI}In diesem Kontext wird der Ausdruck Prozessoren als Synonym für die Anzahl an Kernen verwendet.

^{XXVII}Dieses System wird in dieser Arbeit im Rahmen der MCD-Spektroskopie in Abschnitt 4.2 näher untersucht.

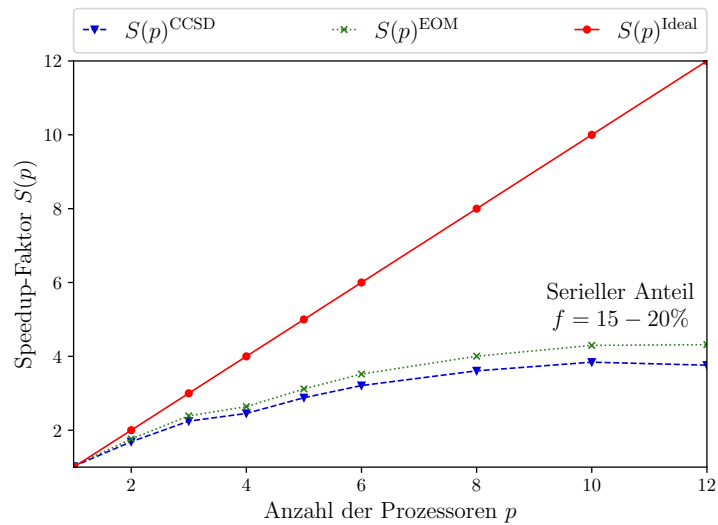


Abb. (3.16): Darstellung des Rechenzeitgewinns als Funktion der Anzahl der Prozessoren für eine mittels QCUMBRE durchgeführte Rechnung an Tetrachlor-p-Benzochinon auf aug-cc-pVDZ/EOM-CCSD-Niveau (292 Basisfunktionen).

etwa das Vierfache reduziert, was einem totalen Rechenzeitgewinn von 5:26 Stunden auf 1:26 Stunden entspricht.^{XXVIII} Dieser Speedup gilt zusätzlich zu den hier vorgestellten Entwicklungen zur Ausnutzung der Permutationssymmetrie und verschiebt die Grenze der Anwendungsmöglichkeiten weiter.

^{XXVIII}Es wird weiterhin darauf hingewiesen, dass die hier vorgestellten Ergebnisse lediglich eine Einordnung der Effizienz der Parallelisierung geben. Der Speedup kann sich im Allgemeinen in Abhängigkeit von der Systemgröße verändern. Denn Cache-Nutzung oder auch die Effizienz der BLAS-Routinen sind direkt abhängig von der Tensorgröße.

4. Anwendung spektroskopischer Methoden unter Anwesenheit externer Magnetfelder

In diesem Kapitel wird die Anwendung der hier entwickelten quantenmechanischen Methoden auf chemische und astrophysikalische Fragestellungen vorgestellt. Hierbei liegt der Fokus auf spektroskopischen Methoden unter Anwesenheit externer Magnetfelder. Dies wird in Abschnitt 4.1 anhand der Druckverbreiterung der Spektrallinien des Magnesiums durch eine Heliumatmosphäre auf magnetischen weißen Zwergen diskutiert. Hierzu wird zunächst die Struktur der dort auftretenden Heliumatmosphäre (Abs. 4.1.1) und im Anschluss die UV/VIS-Spektroskopie unter solchen Bedingungen behandelt (Abs. 4.1.2).

Des Weiteren wird die MCD-Spektroskopie in Abschnitt 4.2 im Rahmen schwacher magnetischer Felder, aber auch als Spektropolarimetrie in starken Magnetfeldern näher betrachtet. Abschließend erfolgt ein Exkurs zu ungewöhnlichen Molekularstrukturen in Magnetfeldern durch Geometrieoptimierungen in Abschnitt 4.3.

4.1. Druckverbreiterung der Spektrallinien des Magnesiums

Die Identifikation der Spektrallinien von Atomen und Molekülen auf magnetischen weißen Zwergen stellt eine anspruchsvolle Aufgabe dar, da eine Vielzahl an Effekten berücksichtigt werden muss. Zunächst treten auf weißen Zwergen in der Regel dichte Wasserstoff- oder Heliumatmosphären auf. Diese können Dichten von 2 bis 3 g cm^{-3} aufweisen. Unter solchen extremen Drücken kann eine flüssige Heliumatmosphäre vorliegen.^{52,53,343} Des Weiteren weisen auch die kühlpsten weißen Zwerge Temperaturen im Bereich von 4000 K bis 10000 K auf.^{5–9} Druck und Temperatur sind jedoch nicht die einzigen Effekte, die die Identifikation von Spektrallinien erschweren. Zusätzlich treten auf magnetischen weißen Zwergen Magnetfelder einer Stärke von bis zu etwa 94000 T ($\approx 0,4B_0$) auf.^{5,10–12}

In diesem Kapitel soll spezifisch der in Referenz 9 untersuchte $3p \rightarrow 4s$ ($^3P \rightarrow ^3S$)-Übergang des Triplettzustandes des Magnesiumatoms auf dem magnetischen weißen Zwerg SDSS J1143+6615, welcher eine Feldstärke von etwa 3000 T , eine effektive Temperatur von $T < 11000\text{ K}$ und eine durch Helium dominierte Atmosphäre aufweist, näher behandelt werden.

Diese extremen Bedingungen beeinflussen die Lage und Form der Spektrallinien. Auf welche Weise die Linienprofile verändert werden, wird im Folgenden behandelt. Hierzu werden die Effekte in vier Klassen unterteilt:^{344,345}

- **Natürliche Linienbreite:** Nach der Heisenbergschen Unschärferelation resultiert eine Unsicherheit der Energieniveaus aufgrund der endlichen Lebensdauer angeregter Zustände. Dies führt zu einer symmetrischen Verbreiterung der Spektrallinien. Dieser Effekt sorgt lediglich für eine sehr schmale, symmetrische Linienverbreiterung, aber nicht für eine Verschiebung der Wellenlänge und kann im Folgenden vernachlässigt werden.

- **Dopplerverbreiterung:** Diese entsteht durch eine Dopplerverschiebung der ausgestrahlten Wellenlänge aufgrund der Bewegung der emittierenden Atome. Dopplerverschiebungen können nicht nur durch die thermische Bewegung entstehen, die den Teilchen unterschiedliche Geschwindigkeiten und damit unterschiedliche Frequenzen in der emittierten Strahlung verleiht, sondern auch durch die relative Bewegung und Rotation des stellaren Objekts.^{346–350} Ersteres, also die thermische Teilchenbewegung, ist ein statistischer Prozess und führt in Abhängigkeit von der Temperatur zu einer symmetrischen Verbreiterung. Letzteres, die Bewegung des Sterns relativ zum Beobachter, kann zu einer möglichen Verschiebung der beobachteten Spektrallinien führen, sofern die Bewegung in einer konstanten Richtung auf den Beobachter zu oder von ihm weg erfolgt und somit nicht statistischer Natur ist.
- **Druckverbreiterung:** Die Druckverbreiterung, in diesem Kontext auch als Stoßverbreiterung bezeichnet, entsteht durch die Wechselwirkungen eines strahlenden Atoms A mit den Atomen der Atmosphäre B . Während einer Kollision werden die Energielevel und Übergangswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Distanz beider Atome verschoben. Um dies zu beschreiben, muss die gleichzeitige Wechselwirkung mit vielen Atmosphärenatomen betrachtet werden. Wird jedoch davon ausgegangen, dass die Wechselwirkungen zwischen A und B unabhängig von den anderen Atmosphärenatomen ist, dann kann die Kollision durch das Wechselwirkungspotential des Dimers AB beschrieben werden. Dies kann damit begründet werden, dass einige Atmosphärenatome mit dem emittierenden Atom zusammenstoßen, während andere weiter entfernt sind und das System nicht wesentlich stören. Integration über die radiale Verteilung liefert das Linienprofil. Auf diese Weise wird die gleichzeitige Wechselwirkung mit mehreren Atmosphärenatomen betrachtet, jedoch werden die Wechselwirkungen zwischen den Atmosphärenatomen vernachlässigt.⁴⁶ Bei Verwendung dieser Näherung sind diatomare Potentiale ausreichend, um die Druckverbreiterung zu beschreiben. Ist die Wechselwirkung attraktiv, resultiert ein bindendes Wechselwirkungspotential mit einem lokalen Minimum. Ist sie jedoch repulsiv, dann resultiert ein ungebundenes Potential höherer Energie. Da generell die Energielevel eines Übergangs, also die Energielevel des initialen und finalen Zustands, unterschiedlich stark beeinflusst werden, ergibt sich eine Verschiebung der Spektrallinien. Zusätzlich resultiert eine Linienverbreiterung daraus, dass in einem realen Gas die Abstände zwischen dem strahlenden Atom und den Atomen der Atmosphäre statistisch um einen mittleren Abstand verteilt sind. Ein nicht-monotoner Verlauf des Wechselwirkungspotentials führt zu asymmetrischen Linienprofilen und bei Auftreten von lokalen Extrema zu Liniensatelliten. In Abbildung 4.1 ist dies anhand eines simplen Zweizustandsmodells dargestellt. Das System wird modelliert durch ein gebundenes Lennard-Jones-Potential für den initialen Zustand und ein quasi nicht-gebundenes Potential für den finalen Zustand. Wird für die Distanz zwischen dem Magnesiumatom und den wechselwirkenden Atmosphärenatome eine Gauß-Verteilung um einen mittleren Abstand angenommen, dann resultiert für diese Wahl an Potentialen eine asymmetrische Spektrallinie mit einem Liniensatelliten, welcher aufgrund des Minimums des Grundzustands auftritt.
Ein Überblick über ausgereifte Modelle, welche beispielsweise auch die Veränderung des Übergangsdipolmoments berücksichtigen, wird durch Allard und Kielkopf⁴² vorgestellt. Referenz 40 diskutiert explizit das Auftreten eines Liniensatelliten in dem asymmetrischen Flügel der Spektrallinie des Magnesiumatoms, welche für das charakteristische Linienprofil des Tripletübergangs verantwortlich ist.
Auf weißen Zwergen treten Atmosphären mit hohen Drücken auf, sodass starke Druckeffekte erwartet werden können. Der mittlere Abstand der Atome der Atmosphäre wird maßgeblich durch den

Druck und die Temperatur bestimmt, wobei breite Abstandsverteilungen zu erwarten sind, da die gemessenen Photonen in unterschiedlichen Schichten der Atmosphäre erzeugt werden können. Insbesondere aufgrund der Transparenz von Heliumatmosphären bei niedrigen effektiven Temperaturen können die beobachteten Photonen auch aus tieferen Atmosphärenschichten mit höheren Dichten stammen.^{40,48,351} Für solche Dichten gewinnt die Berücksichtigung der interatomaren Wechselwirkungen zwischen den Atmosphärenatomen zunehmend an Bedeutung.

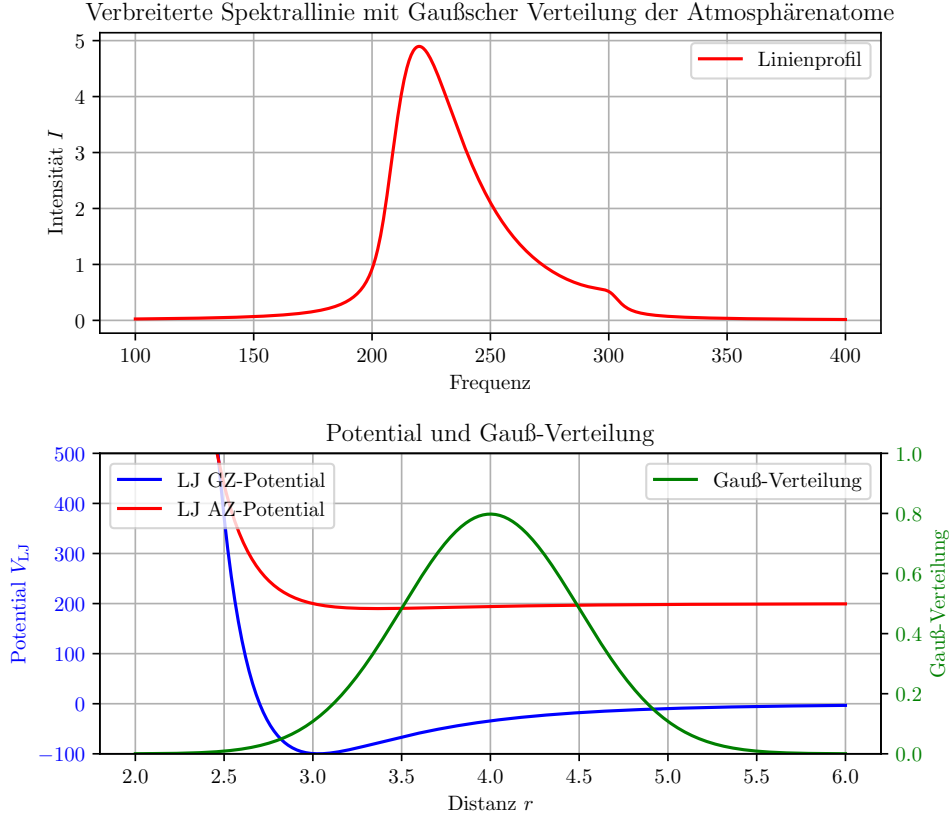


Abb. (4.1): Linienprofil der Stoßverbreiterung anhand eines Zweizustandsmodells. Der Grund- und der angeregte Zustand werden durch ein Lennard-Jones-Potential $V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ der Parameter $\epsilon = 100$ und $\sigma = 2.7$ sowie $\epsilon_{\text{exc}} = 10$ und $\sigma_{\text{exc}} = 3$ beschrieben. Die mittleren Abstände der Atmosphärenatome sind um $r_e = 4$ über eine Gauß-Verteilung statistisch mit einer Standardabweichung von $\sigma_r = 0.5$ normalverteilt. Die Energien und Intensitäten sind in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

- **Feldverbreiterung:** Die letzte Klasse wird hier durch den Einfluss externer Felder auf die Linienprofile klassifiziert. Dies umfasst im Falle der magnetischen weißen Zwerge die Magnetfeldeffekte, die über die lineare Zeeman-Verbreiterung hinausgehen.

Ein externes Feld bewirkt eine Aufspaltung und Verschiebung der Energieniveaus, was sich direkt in der Lage und möglicherweise der Intensität der Spektrallinie widerspiegelt. Dies führt bei starken Feldern zu deutlichen Veränderungen im Spektrum. Zusätzlich zeigen weiße Zwerge eine anisotrope Oberflächenverteilung des Magnetfeldes auf. Wird ein einfacher Dipol für das Magnetfeld des Sterns angenommen, dann ergibt sich ein Faktor von zwei zwischen den Feldstärken am Äquator und an den Polen. Diese Magnetfeldverteilung sowie eine räumliche Verteilung der relativen Ausrichtung des Magnetfeldvektors bezüglich des zu untersuchenden Systems sorgt für eine Linienverbreiterung. Für die einfache lineare Zeeman-Aufspaltung wäre die Verbreiterung symmetrisch. Die nicht-lineare Än-

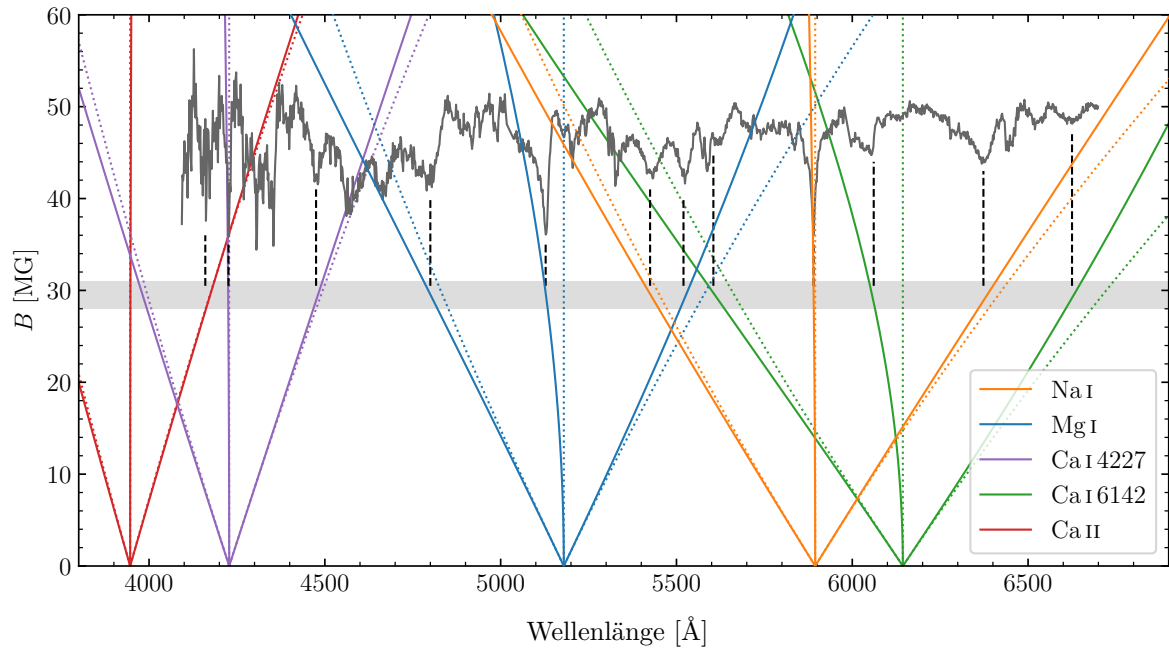


Abb. (4.2): Zuordnung der Spektrallinien des weißen Zwerger SDSS J1143+6615. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis aus Referenz [M. A. Hollands et al., Mon. Not. R. Astron. Soc. **520**, 3560–3575 (2023)] entnommen und modifiziert. © 2023 Autor(en). Veröffentlicht von Oxford University Press im Auftrag der Royal Astronomical Society

derung der Anregungsenergie durch die Berücksichtigung quadratischer Magnetfeldeffekte bedeutet eine asymmetrische Linienverbreiterung.

Im Prinzip umfasst die Feldverbreiterung auch die Effekte eines äußeren elektrischen Feldes oder der elektrischen Felder der geladenen Teilchen eines Plasmas (Stark-Verbreiterung).³⁴⁵ Diese werden jedoch in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Die vorangehende Diskussion hat verdeutlicht, dass die Simulation der Umgebung, d.h. des Drucks, der Temperatur und des Magnetfelds, entscheidend ist, um die Lage und Form der Spektrallinie vorhersagen zu können. Bei magnetischen weißen Zwergen sind Druck- und Feldverbreiterung die primären Effekte, die bis zu einer Größenordnung stärker sein können als die natürliche Linienverbreiterung und die Dopplerverbreiterung.

Referenz 40 untersuchte bereits den $3p \rightarrow 4s$ ($^3P \rightarrow ^3S$)-Übergang als intensive Linie auf nicht-magnetischen weißen Zwergen. Als Erweiterung dieser Arbeit wurde in einer ersten Studie von Hollands et al.⁹ der Einfluss des Magnetfeldes auf den Triplettübergang des Magnesiumatoms untersucht. Diese Studie führte letztlich zur ersten Zuordnung eines Spektrums eines stark magnetischen weißen Zwerger, welche in Abbildung 4.2 (blaue Linien) gezeigt ist. Die Zuordnung erfolgt hierbei unter Zuhilfenahme von B - λ -Kurven (durchgezogene Linien), welche die Feldstärken als Funktion der Übergangswellenlänge auftragen. Die B - λ -Kurven ermöglichen, zusätzlich zur Zuordnung der Spektrallinien, ebenfalls die Festlegung der zuvor unbekannten Magnetfeldstärke auf etwa 3000 T (grauer Balken). Diese Arbeit stellt einen Meilenstein dar, da erstmals Metalle auf magnetischen weißen Zwergen nachgewiesen werden konnten, die Magnetfelder aufweisen, welche größer als 1000 T sind und damit außerhalb des linearen Zeeman-Bereichs (gestrichelte Linien) liegen. Wie aber ebenfalls der Abbildung 4.2 zu entnehmen ist, weist die zentrale Magnesiumbande eine aus dem feldfreien Fall bekannte⁴⁰ charakteristisch asymmetrische Form mit einem blauverschobenen

Flügel auf, welche in Referenz 9 nicht näher beschrieben wurde. Die Form der Spektrallinie ist maßgeblich auf die Druckeffekte zurückzuführen, welche in einer darauffolgenden Studie im Zuge dieser Dissertation in Referenz 204 aufgegriffen wurden. Hierbei wurde nicht nur der Einfluss der Heliumatmosphäre auf das Magnesiumatom diskutiert, sondern auch die Veränderung der Druckeffekte in Abhängigkeit von dem Magnetfeld.

Zuallererst soll die Struktur und Wechselwirkungen der Heliumatmosphäre in Abschnitt 4.1.1 diskutiert werden. Im Anschluss werden in Anlehnung an Referenz 204 die Spektrallinien des Magnesiums behandelt. Dabei wird das System schrittweise aufgebaut. Zunächst wird das Magnesiumatom eingeführt und die Wechselwirkung zwischen diesem und einem Heliumatom bei einem Stoß untersucht. Abschnitt 4.1.2.1 stellt dieses System sowohl im feldfreien Fall als auch unter Anwesenheit eines endlichen Magnetfeldes vor, wodurch die blauverschobene Spektrallinie bestätigt werden kann.

Für Heliumatmosphären, welche sehr dichte Atmosphären aufweisen, kann die Wechselwirkung zwischen den Atmosphärenatomen nicht mehr vernachlässigt werden. In einem zweiten Schritt wird, um dies zu berücksichtigen, in Abschnitt 4.1.2.2 zu einem expliziten Lösungsmittelmodell durch die Einbettung des Magnesiumatoms in eine starre hexagonale Struktur übergegangen. Die umgebende Atmosphäre wird durch MgHe_{12} - und MgHe_{56} -Cluster in einer hcp-Struktur (*hexagonal close packed*) modelliert.

4.1.1. Struktur von Heliumatmosphären in starken Magnetfeldern

Helium, als Edelgas, weist eine vollständig gefüllte Valenzschale auf. Dies führt dazu, dass ungebundene Heliumatome im Allgemeinen stabil und inert sind. Aufgrund dieser Elektronenkonfiguration zeigen sie weder chemische noch ionische Bindungen. Die einzige interatomare Wechselwirkung, die Helium-Cluster stabilisiert, sind Dispersionswechselwirkungen, auch als London- oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen bekannt. Obwohl Dispersionswechselwirkungen wesentlich schwächer sind als chemische Bindungen, treten ihre Effekte dennoch in den Vordergrund bei erstens hohen Drücken, bei denen aufgrund des geringen Abstands der Heliumatome zueinander die Dispersionswechselwirkungen dominanter werden, und zweitens bei niedrigen Temperaturen, da die thermische Energie nicht ausreicht, um die attraktiven Kräfte zwischen den Heliumatomen zu überwinden. Aufgrund der schwachen attraktiven Wechselwirkungen und der hohen Nullpunktsenergie, begründet durch die geringe Masse des Heliumatoms, zeigt dieses ein einzigartiges Phasendiagramm auf. Bei Umgebungsdruck gefriert selbst bei absolutem Nullpunkt Helium zu keiner festen Struktur. Erst durch den Druck von 2,5 MPa (25 bar) erstarrt Helium in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp).^{352,353}

Auf magnetischen weißen Zwergen, die starke, inhomogene Magnetfelder aufweisen, ändern sich die interatomaren Wechselwirkungen zwischen den Heliumatomen erheblich. Durch das externe Magnetfeld sind neben der Dispersionswechselwirkung weitere Stabilisierungsmechanismen, wie die senkrechte paramagnetische Bindung,²² möglich. Dadurch können Verschiebungen der Phasengrenzen resultieren und somit der Aufbau der Atmosphären magnetischer weißer Zwerge im Vergleich zu den nicht-magnetischen weißen Zwergen stark verändert werden. Daher ist ein Verständnis für die dreidimensionale Struktur des Heliums in magnetischen Feldern wichtig, um Modelle für die Atmosphäre von weißen Zwergen zu entwickeln und das Verhalten von Materie unter diesen extremen Bedingungen zu untersuchen. In den folgenden Abschnitten 4.1.1.1 bis 4.1.1.3 wird die Wechselwirkung zwischen den Heliumatomen in einem externen Magnetfeld untersucht, beginnend mit dem Heliumdimer über zweidimensionale Schichten bis hin zu dreidimensionalen Clustern.

4.1.1.1. Erste Dimension: Das Heliumdimer

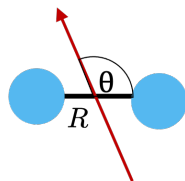


Abb. (4.3): He₂-Dimer

Lange et al.²² zeigen anhand von FCI-Berechnungen des Heliumdimers, dass dieses im Singulettzustand, welches der Grundzustand des Systems für moderate magnetische Felder ist, über den sogenannten senkrechten paramagnetischen Bindungsmechanismus gebunden ist. Während die paramagnetische Bindung in der senkrechten Ausrichtung am stärksten ist und sich dort folglich das Minimum der Potentialfläche befindet, wird auch in anderen Ausrichtungen mit $\theta < 90^\circ$ (vgl. Abb. 4.3) ein Teil des paramagnetischen Bindungscharakters beibehalten, bis die paramagnetische Bindung schließlich in der parallelen Ausrichtung verschwindet. Zusätzlich sind auch höhere Spinzustände, die für starke magnetische Felder den Grundzustand des Systems darstellen, für verschiedene Ausrichtungen des magnetischen Feldvektors gebunden. Austad et al.³¹⁷ fanden, dass das Heliumdimer im Triplettzustand für sowohl eine senkrechte als auch eine parallele Ausrichtung gebunden ist, wobei Letztere das globale Minimum darstellt. Darüber hinaus ist das Dimer im Quintettzustand bei einer senkrechten Ausrichtung stark gebunden und schwach gebunden bei einem Winkel von 24° .

Die Tatsache, dass für alle Spinzustände bindende Wechselwirkungen auch außerhalb einer vollständig parallelen oder senkrechten Orientierung auftreten, deutet darauf hin, dass prinzipiell zweidimensionale und insbesondere dreidimensionale Strukturen stabilisiert sein können. Dieser Umstand wird weiter durch die Beobachtung in Referenz 59 gestützt, bei der Geometrieoptimierungen auf HF-Niveau Stapel von hexagonalen Heliumschichten ergaben, die senkrecht zur Achse des Magnetfeldes ausgerichtet und entlang dieser leicht gebunden sind. Auch Referenz 236 zeigt mithilfe von Geometrieoptimierungen auf DFT-Niveau die komplizierten Strukturen eines He₅-Clusters für verschiedene Feldstärken, welche in Abhängigkeit von Feldstärke und Spinzustand sowohl planare hexagonale und unsymmetrische dreidimensionale Strukturen aufweisen. Unter Berücksichtigung der folgenden Punkte baut die vorliegende Arbeit auf diesen Untersuchungen auf:

1. Es wird eine korrelierte Beschreibung der Cluster mittels CCSD gewählt. Denn Stopkowicz et al.⁷⁶ zeigten anhand von CCSD(T)-Berechnungen am He₃-Trimer, dass zur Beschreibung dieser Heliumverbindungen, die vor allem durch den paramagnetischen Bindungsmechanismus stabilisiert sind, die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation entscheidend ist.
2. Bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergie schwach wechselwirkender Fragmente muss der Basissatz-Superpositionsfehler (*Basis Set Superposition Error*, BSSE)³⁵⁴ berücksichtigt werden. Der BSSE beschreibt eine nicht-physikalische Verringerung der Wechselwirkungsenergien und beruht auf der Tatsache, dass die Basissätze eines Fragments des Dimers durch die Basisfunktionen am zweiten Fragment in gewissem Maße erweitert werden, was zu einer künstlichen Stabilisierung führt. Die erste Methode zur Minimierung des BSSE-Fehlers besteht darin, einen sehr großen Basissatz

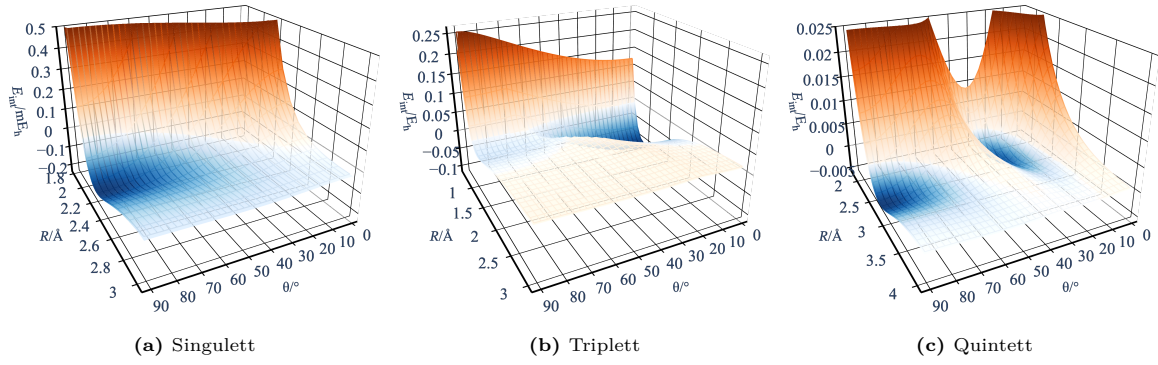


Abb. (4.4): Potentialhyperflächen des Heliumdimers im Singulett- (4.4(a)), Triplett- (4.4(b)) und Quintettzustand (4.4(c)) auf unc-aug-cc-pVQZ/CCSD-Niveau in einem externen Magnetfeld der Stärke $B = 0,5 B_0$ und Orientierungen von $0^\circ - 90^\circ$.

von Atomorbitalen zu verwenden, da der BSSE im Basissatzlimit verschwindet. Die zweite Methode besteht darin, den BSSE durch die *Counterpoise*-Korrektur³⁵⁵ zu entfernen.¹

- Die vorherigen Studien^{59,236} liefern über Geometrieoptimierungen lediglich die Parameter der Gleichgewichtsgeometrie. Hier sollen vollständige Potentialhyperflächen generiert werden, um ein Verständnis der Wechselwirkungsenergien für den gesamten Parameterraum innerhalb des Clusters zu erhalten.

Bevor die Ergebnisse für zwei- und dreidimensionale Cluster präsentiert werden, werden zunächst die Potentialhyperflächen des Heliumdimers in unterschiedlichen Spinzuständen vorgestellt. Im Gegensatz zu Referenz 317, welche eine Magnetfeldstärke von $1,0 B_0$ wählt, wird hier eine Feldstärke von $0,5 B_0$ verwendet.

In Abbildung 4.4 sind die entsprechenden, Counterpoise-korrigierten Potentialflächen des He_2 -Dimers auf unc-aug-cc-pVQZ/CCSD-Niveau als Funktion des Bindungsabstands und des Winkels zwischen der Bindungsachse und dem Magnetfeldvektor (vgl. Abb. 4.3) dargestellt. Analog zu Referenz 317 befindet sich für den Singulettzustand ein Minimum auf der Potentialfläche bei einer senkrechten Ausrichtung mit einem Bindungsabstand von $R = 2,18 \text{ \AA}$ und einer Tiefe von $-0,196 \text{ mE}_h$. Im Triplettzustand treten, durch die Überschneidung zweier Potentialflächen unterschiedlicher Symmetrie, zwei Minima auf. Die erste und bevorzugte Orientierung ist parallel zum Magnetfeld mit einem Bindungsabstand von $R = 1,01 \text{ \AA}$ und einer Tiefe von $-0,106 \text{ E}_h$. Das zweite Minimum liegt bei einer Orientierung senkrecht zur Magnetfeldachse bei $R = 1,11 \text{ \AA}$ mit der Tiefe $-0,024 \text{ E}_h$. Hierbei ist die Beschreibung des Triplettzustandes durch eine hohe Spinkontamination^{82,356,357} erschwert. Gerade im Dissoziationslimit kann CCSD die Spinzustände und die damit verbundene Wellenfunktion nicht korrekt beschreiben. So resultiert hier eine leicht positive Wechselwirkungsenergie, obwohl diese physikalisch gegen null gehen müsste. Um eine angemessene Beschreibung zu gewährleisten, sollte folglich entweder eine geeignete Grundzustandswellenfunktion verwendet werden, die die Dissoziation in die verschiedenen Spinzustände beschreiben kann, oder auf CC-Methoden höherer Ordnung zurückgegriffen werden. Da es in dieser Diskussion jedoch maßgeblich ist, die Lage der Minima auf der Potentialfläche zu beschreiben, wurde geprüft, dass die Spinkontamination an dieser Stelle mit etwa $\sim 5 \cdot 10^{-5} \hbar^2$ hinreichend gering ist, um eine Beschreibung mit CCSD zu

¹Die Wechselwirkungsenergie eines Dimers AB wird nach $E_{\text{int}}(r) = E_{\text{AB}}(r) - E_{\text{AGh(B)}}(r) - E_{\text{Gh(A)B}}(r)$ bestimmt. Zur Berechnung der Energie $E_{\text{AGh(B)}}(r)$ des Monomers A wird ein formales *Ghost*-Atom (Gh(B)) an der Stelle des zweiten Monomers eingeführt, welches ausschließlich die Basisfunktionen dessen trägt. Auf diese Weise werden jeweils zur Berechnung des einen Monomers in Abhängigkeit des Bindungsabstandes die Basisfunktionen des anderen Monomers hinzugefügt.

Zustand	$R/\text{\AA}$	θ	E_{int}/E_h
Singulett	2,18	90°	$-0,196 \cdot 10^{-3}$
Triplett	1,01	0°	-0,106313
	1,11	90°	-0,024487
Quintett	2,40	26°	$-4,747 \cdot 10^{-3}$
	2,67	90°	$-5,323 \cdot 10^{-3}$

Tab. (4.1): Übersicht über die Lage und Tiefe der Minima der Counterpoise-korrigierten Potentialfläche des He_2 -Dimers in einem externen Magnetfeld von $0,5 B_0$ auf unc-aug-cc-pVQZ/CCSD-Niveau. Die Minima der Potentialkurven eines Freiheitsgrades wurden über die Nullstelle einer polynomialen Regression vierten Grades bestimmt. Für die Potentialhyperflächen mit zwei oder mehr Freiheitsgraden wurde das Minimum über eine Interpolation auf einem Gitter bestimmt.

rechtfertigen.

Für den Quintettzustand zeigt sich ein schwaches Minimum bei einem Winkel von $25,8^\circ$ und einem Abstand von $2,40 \text{\AA}$ und ein zweites stärkeres Minimum bei $R = 2,67 \text{\AA}$ und 90° mit einer Tiefe von jeweils $-4,747 \text{ mE}_h$ und $-5,323 \text{ mE}_h$.

Tabelle 4.1 zeigt einen Überblick über die Lage und Tiefe der Minima der Counterpoise-korrigierten Potentialfläche des He_2 -Dimers. Qualitativ können die FCI-Ergebnisse aus Referenz 317 reproduziert werden.^{II} Hierbei ist zu beobachten, dass der Singulettzustand das schwächste Minimum aufweist. Darauf folgt das Minimum des Quintettzustandes, welches in etwa doppelt so tief ist. Am stabilsten ist jedoch die Bindung innerhalb des Triplett-Dimers, welches in der parallelen Ausrichtung um drei Größenordnungen stärker gebunden ist. Für die Gesamtenergien der Heliumdimere gilt jedoch

$$E_{\text{tot}}(\text{Singulett}) < E_{\text{tot}}(\text{Triplett}) < E_{\text{tot}}(\text{Quintett}) \quad (4.1)$$

bei einer Feldstärke von $B = 0,5 B_0$. Erst bei höheren Feldstärken werden die Zustände höherer Multiplizität zum Grundzustand des Systems. Dies zeigt Referenz 317, welche einen Quintettzustand bei einer Feldstärke von $1,0 B_0$ als stabilsten Zustand identifiziert. Feldstärken dieser Größe kommen jedoch auf weißen Zwergen nicht vor, sodass im Folgenden für alle Zwecke angenommen werden kann, dass der Singulettzustand der Grundzustand der Heliumatome auf magnetischen weißen Zwergen ist.

Um zu beurteilen, ob die Qualität des gewählten Basissatzes dazu geeignet ist, die ausgedehnten Heliumsysteme zu untersuchen, ist die Counterpoise-korrigierte Wechselwirkungsenergie für das Heliumdimer bei der Geometrie des jeweiligen globalen Minimums für verschiedene unkontrahierte Dunning-Basissätze^{92,93,358} in Tabelle 4.2 angegeben. Zur angemessenen Beschreibung der durch das Magnetfeld eingeführten Anisotropie sind diffuse Basisfunktionen und eine sehr hohe Flexibilität des Basissatzes erforderlich. Standardmäßig verwendete Gauß-Funktionen als Basissätze eignen sich nur bedingt, um solche exotischen Systeme zu beschreiben.¹⁷ Unabhängig vom Spinzustand des Heliumdimers enthalten sowohl die unc-aug-cc-pVQZ- als auch die unc-aug-cc-pV5Z-Basissätze wichtige Funktionen (f respektive g), die einen signifikanten Einfluss auf die Beschreibung haben und somit den unc-aug-cc-pVTZ-Basissätzen vor allem für die höheren Spinzustände überlegen sind. Die Energie des Dimers im Singulettzustand, welche mittels des unc-aug-cc-pVQZ-Basissatzes ermittelt wurde, ist nahe an der Konvergenz des Basissatzes, da der Schritt zu unc-aug-cc-pV5Z lediglich $0,01 \text{ mE}_h$ beträgt. Wie zu erwarten sinkt der BSSE mit der Größe des

^{II}Das FCI-Minimum, das in Ref. 317 angegeben wurde, konnte quantitativ nicht reproduziert werden. Beispielsweise liegt die Tiefe des Minimums des Quintettzustandes auf unc-aug-cc-pVTZ/FCI-Niveau bei $19,56 \text{ mE}_h$, während auf unc-aug-cc-pVTZ/CCSD-Niveau mit Berücksichtigung des BSSE $6,196 \text{ mE}_h$ und ohne Berücksichtigung des BSSE $16,467 \text{ mE}_h$ erhalten wird. Der letztere Wert liegt hierbei wesentlich näher an der publizierten Wechselwirkungsenergie der Referenz 317, weshalb vermutet wird, dass die Energien weiterhin BSSE behaftet ist.

Tab. (4.2): Counterpoise korrigierte Wechselwirkungsenergie E_{int} sowie der BSSE für das Heliumdimer in der Geometrie des globalen Minimums für verschiedene unkontrahierte Basissätze.

Basis	Singulett		Triplett		Quintett	
	$E_{\text{int}}/\text{mE}_h$	BSSE/ mE_h	$E_{\text{int}}/\text{mE}_h$	BSSE/ mE_h	$E_{\text{int}}/\text{mE}_h$	BSSE/ mE_h
aug-cc-pVTZ	-0,178	0,090	-106,897	4,545	-0,668	1,029
d-aug-cc-pVTZ	-0,181	0,099	-105,016	6,302	-6,655	0,992
aug-cc-pVQZ	-0,196	0,055	-106,313	2,904	-5,323	0,340
d-aug-cc-pVQZ	-0,201	0,070	-105,017	1,306	-7,318	0,172
aug-cc-pV5Z	-0,206	0,026	-105,812	3,133	-6,322	1,541

Basissatzes. Weil er in einer vollständigen Basis verschwindet, ist er unter bestimmten Voraussetzungen ein Indikator für den Basissatzfehler.^{III} Somit wird die Basissatzkonvergenz auch durch den geringen BSSE von $0,055 \text{ mE}_h$ unterstützt. Aufgrund der sehr schwachen Wechselwirkungsenergie des Heliumdimers macht der BSSE, trotz seiner betragsmäßig kleinen Größe, 28% der Gesamtwechselwirkungsenergie aus. Daher sollte der BSSE unbedingt korrigiert werden. Ebendies wird auch deutlich für die höheren Spinzustände. Das Dimer im Triplett- oder Quintettzustand benötigt, um die ungebundenen Elektronen adäquat zu beschreiben, zusätzliche diffuse Basisfunktionen. Das war zu erwarten, da, wie schon von Stopkowicz et al.⁷⁶ beschrieben, Zustände mit hohem Drehimpuls besondere Anforderungen an den Basissatz stellen. Dies gilt bereits im Limit eines verschwindenden Felds und ist innerhalb starker Magnetfelder noch ausgeprägter. Im Gegensatz zum Singulettzustand liefern somit die unc-aug-cc-pVTZ-Basissätze deutlich schlechtere Ergebnisse und auch die großen aug-cc-pVQZ-Basissätze sind noch weit von der Konvergenz des Basissatzes entfernt. Der Übergang von unc-aug-cc-pVQZ zu unc-aug-cc-pV5Z liefert für den Triplettzustand eine Energie von $0,5 \text{ mE}_h$ und für den Quintettzustand eine Energie von $1,0 \text{ mE}_h$. Insbesondere steigt der BSSE für die höheren Spinmultiplizitäten im Vergleich zum Singulettzustand um mehrere Größenordnungen. Dies zeigt erneut, dass die Basis für Elektronen in hohen Spinzuständen, welche in diffusen Valenzschalen liegen, noch unvollständig ist. Tatsächlich liefert die doppelte Augmentation (d-aug) eine bessere Beschreibung des Systems. Die unc-d-aug-cc-pVQZ-Basis liefert eine niedrigere HF- bzw. CCSD-Energie und einen geringeren BSSE als die Ergebnisse der unc-aug-cc-pV5Z-Basis. Für hohe Spinmultiplizitäten ist folglich ein Satz an diffusen Funktionen wichtiger als ein zusätzlicher Satz von Funktionen mit höherer Drehimpulsquantenzahl, d.h. höherer Kardinalzahl.^{IV}

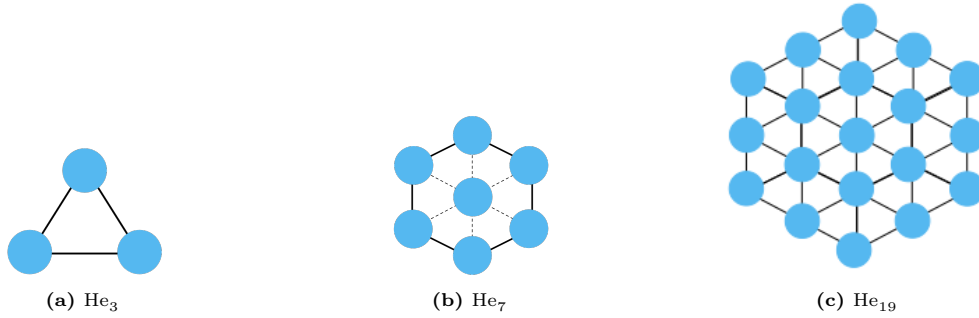
Insgesamt liefert der unc-aug-cc-pVQZ-Basissatz für den Singulettzustand annähernd konvergierte Ergebnisse und somit eine adäquate Beschreibung der Heliumatome in der Atmosphäre eines magnetischen weißen Zwergs. Für die höheren Spinzustände, welche im astrophysikalischen Kontext weniger relevant sind, sind die Ergebnisse auf eine qualitative Beschreibung limitiert. Für quantitative Ergebnisse ist mindestens ein Basissatz doppelter Augmentation erforderlich. In allen Fällen zeigt sich, dass der BSSE, welcher in den Referenzen 59 und 236 nicht berücksichtigt wurde, aufgrund seiner relativen Größe im Vergleich zur Wechselwirkungsenergie, unbedingt korrigiert werden muss. Des Weiteren stellt der hier verwendete unc-aug-cc-pVQZ-Basissatz eine deutliche Verbesserung gegenüber des in diesen Referenzen verwendeten unc-aug-cc-pVTZ-Basissatzes dar, welcher für diese Systeme aufgrund des Fehlens diffuser Funktionen weniger geeignet ist (vgl. Tab. 4.2).

^{III} Generell ist der BSSE ebenfalls von dem Bindungsabstand und von der Anzahl und Größe der diffusen Basisfunktionen abhängig. Beispielsweise besitzen steil abfallende Funktionen am Kern des ersten Monomers nicht die Fähigkeit, die Basis des zweiten Monomers zu erweitern, da solche Basisfunktionen am Kern des zweiten Monomers verschwinden. Gleiches gilt für zwei sehr weit voneinander entfernte Monomere, deren Basisfunktionen aufgrund des hohen Abstandes unabhängig vom Exponenten auf jeweils anderen Monomer verschwinden.

^{IV} Eine tiefgehendere Studie der Qualität der LCAO-Basissätze, insbesondere für hohe Spinzustände in Anwesenheit sehr starker Magnetfelder, ist in Vorbereitung.³⁵⁹

4.1.1.2. Zweite Dimension: Geometrien hexagonaler Heliumschichten

In den Studien der Referenzen 59 und 236 wurden Geometrieoptimierungen an Helium-Clustern mit bis zu sechs Atomen auf HF- und DFT-Niveau durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass diese Cluster bei senkrechten Feldern zur Molekülebene planare Strukturen aus gleichseitigen Dreiecken, analog zu Abbildung 4.5(a) und 4.5(b), ausbilden. Eine vergleichbare Studie liefert Referenz 235, welche hexagonale Heliumschichten aus bis zu 19 Atomen untersucht (Abb. 4.5(c)).



Im Folgenden sollen die kleinsten Einheiten He₃ und He₄ auf CCSD-Niveau diskutiert werden. Jedes Heliumatom kann dabei jeweils in zwei Spinzuständen vorliegen ($S = 0$ und $S = 1$), was in einer Vielzahl an möglichen Spinzuständen für den Cluster resultiert. Hier wird sich zunächst auf Cluster, welche entweder im Singulettzustand ($S = 0$) oder vollständig spinpolarisiert sind ($S = N_{\text{He}}$), beschränkt. Folglich sind alle Heliumatome ausschließlich im Singulett bzw. Triplettzustand. Die Bindungssituation der entsprechenden Dimere zeigt, dass beide Spezies die Fähigkeit, stabile senkrechte paramagnetische Bindung auszubilden, teilen. Die daraus resultierenden Cluster weisen planare Strukturen auf, die innerhalb der Ebene stabilisiert sind.

Auf unc-aug-cc-pVQZ/CCSD-Niveau ergibt sich der Median der Gleichgewichtsgeometrie des planaren He₃-Clusters im externen Magnetfeld der Stärke $0,5B_0$ zu $1,265 \text{ \AA}$ für den Singulettzustand. Die Wechselwirkungsenergie beträgt $-0,589 \text{ mE}_h$. Sind alle Heliumatome im Triplettzustand, so resultiert insgesamt eine Spinmultiplizität von $S = 3$. Dieses System weist eine deutlich stärkere senkrechte paramagnetische Bindung bei einem längeren Bindungsabstand auf, wie schon anhand der Minima der Potentialhyperflächen der Dimere zu erkennen ist. Dies resultiert in einem optimalen Median von $1,60 \text{ \AA}$ mit einer Dissoziationsenergie von $E_{\text{int}} = -17,109 \text{ mE}_h$.

Hinzufügen eines weiteren Heliumatoms erweitert den Cluster innerhalb der Molekülebene. Somit bildet sich für den Singulettzustand des He₄ eine rhomboedrische Struktur, deren vollständige Potentialhyperfläche auf unc-aug-cc-pVQZ/CCSD-Niveau in Abbildung 4.6(a) gegeben ist. Das Magnetfeld mit einer Stärke von $0,5B_0$ ist erneut senkrecht zur Molekülebene orientiert. Aufgrund der C_{2h} -Symmetrie des Moleküls ist die Potentialfläche symmetrisch und enthält zwei äquivalente Minima. Das Minimum entspricht $R_1 = 1,10 \text{ \AA}$ und $R_2 = 1,90 \text{ \AA}$ sowie einer Tiefe von $-0,993 \text{ mE}_h$. Analog verhält es sich für den vollständig spinpolarisierten Cluster mit einem Gesamtspin von $S = 4$ (vgl. Abb. 4.6(b)). In Übereinstimmung mit den Beobachtungen für das Dimer im Quintettzustand, welches als Subsystem den He₄-Rhombus aufbaut, sind die Bindungsabstände im Vergleich zum Singulett-Cluster zu größeren Abständen verschoben ($R_1 = 1,48 \text{ \AA}$ und $R_2 = 2,31 \text{ \AA}$) und es tritt ein fast doppelt so tiefes Minimum von $30,634 \text{ mE}_h$ auf.

Cluster, bestehend aus Heliumatomen gemischter Spinzustände, weisen eine andere Bindungssituation auf. Die planaren Strukturen treten vor allem für die Singulett- und Quintett-Spezies auf, da diese durch die paramagnetische Bindung bei der senkrechten Orientierung ein globales Minimum in der Potentialfläche

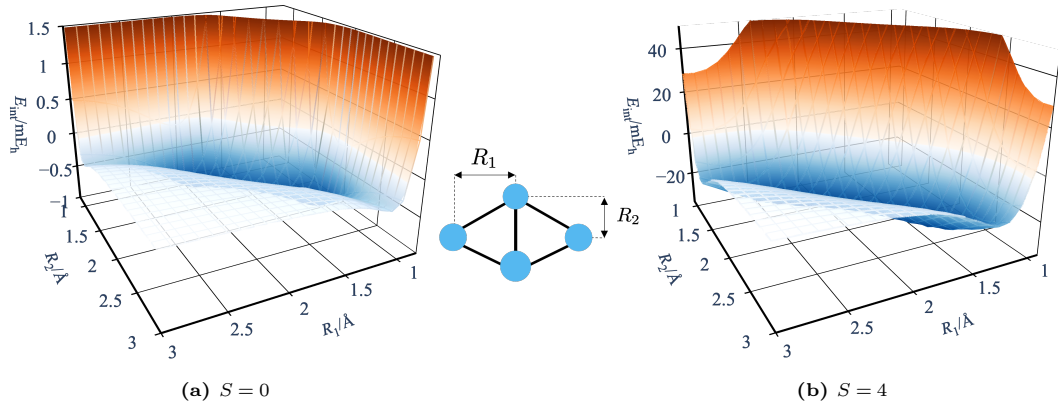


Abb. (4.6): Potentialhyperflächen des planaren He_4 -Rhombus auf unc-aug-cc-pVQZ/CCSD-Niveau in einem externen Magnetfeld der Stärke $B = 0,5B_0$. Das Magnetfeld ist senkrecht zur Molekülebene orientiert.

besitzen. Das Dimer im Tripletzustand, welches als kleinste Einheit mit gemischtem Spin aufgefasst werden kann, weist an dieser Stelle jedoch lediglich ein schwaches Minimum auf, wobei sich das globale Minimum bei der parallelen Ausrichtung zum Magnetfeld befindet (vgl. Abb. 4.4). Um die räumliche Bindung von Clustern mit gemischten Spinzuständen zu verstehen, ist die Potentialfläche eines He_4 -Clusters des Gesamtspins $S = 2$ in Abbildung 4.7 dargestellt.^V Hierbei ist der Cluster so orientiert, dass jeweils zwei Bindungen parallel und zwei Bindungen senkrecht zum Magnetfeld liegen. Diese Anordnung wurde gewählt, da das Dimer im Tripletzustand jeweils zwei Minima, eines in der parallelen und eines in der senkrechten Ausrichtung, aufweist. Die Potentialhyperfläche zeigt erneut zwei Minima auf. Diese entsprechen jeweils einem Paar an isolierten Heliumdimeren im Tripletzustand. Da die Bindungen parallel zum Magnetfeldvektor stabiler sind als solche senkrecht dazu, ist die parallele Anordnung der beiden isolierten Dimere ebenfalls das globale Minimum dieser Potentialfläche. Es existiert kein lokales Minimum für den Cluster, weshalb die einfache Dissoziation zu zwei isolierten Heliumdimeren am stabilsten ist. Dies erklärt die Beobachtungen von Pemberton et al.,²³⁶ welche als Resultat einer Geometrieoptimierung in einem Feld von $B = 0,8B_0$, bei denen das Dimer im Tripletzustand der Grundzustand ist, das Auftreten isolierter Dimere feststellten.

Für Cluster dieser Spinmultiplizität ist folglich keine Stabilisierung von zweidimensionalen Strukturen zu beobachten. Aus diesem Grund werden die gemischten Spinmultiplizitäten im folgenden Abschnitt zur Diskussion dreidimensionaler Strukturen nicht berücksichtigt.

Im Einklang mit früheren Studien bestätigen die hier gezeigten Ergebnisse, dass die Helium-Cluster in hexagonalen planaren Schichten senkrecht zum Magnetfeld durch die paramagnetische Bindung stabilisiert sind. Durch das Hinzufügen weiterer Heliumatome werden die Fragmente eines hexagonalen Gitters fortgebildet. Das Auftreten von zweidimensionalen hexagonalen Gittern unter dem Einfluss starker Magnetfelder entspricht einer Schicht der hcp-Kristallstruktur, welche im nachfolgenden Abschnitt näher diskutiert wird.

^VDie Abnahme der Wechselwirkungsenergie im Dissoziationslimit ist unphysikalisch und kommt durch eine hohe Spin-kontamination zustande. Analog zur Diskussion für das Dimer im Tripletzustand ist hier CCSD nicht geeignet, um die Dissoziation zu beschreiben.

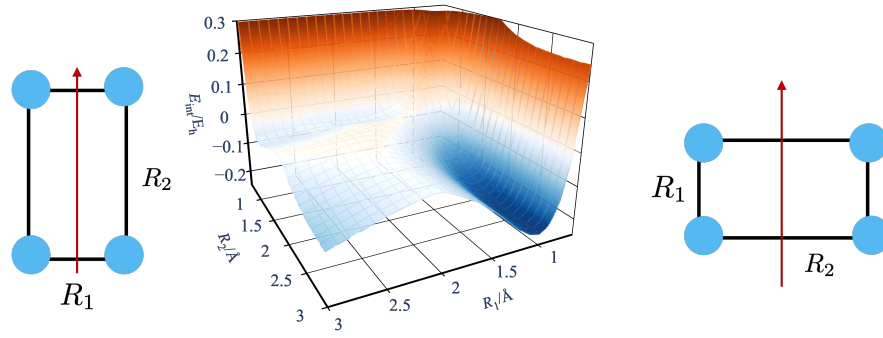


Abb. (4.7): Potentialhyperflächen des Quintettzustandes ($S = 2$) des viereckigen He_4 -Clusters auf unc-aug-cc-pVQZ/CCSD-Niveau in einem externen Magnetfeld der Stärke $B = 0,5 B_0$. Der Cluster besteht somit aus einem Paar an Triplet-Dimeren. Das Magnetfeld ist dabei jeweils zu zwei Bindungen senkrecht und parallel.

4.1.1.3. Dritte Dimension: Wechselwirkung zwischen den Schichten

In Abwesenheit eines externen Magnetfeldes kann Helium bei hoher Dichte aufgrund schwacher Dispersionswechselwirkungen eine hexagonal dicht gepackte Struktur (hcp) bilden. Die hcp-Struktur ist eine dichtest gepackte Kristallstruktur, die durch abwechselnd gestapelte hexagonale Schichten gekennzeichnet ist. Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, bildet Helium in einem starken Magnetfeld stabile planare Strukturen senkrecht zum Magnetfeld aus, die hauptsächlich durch die senkrechte paramagnetische Bindung stabilisiert werden und den hexagonalen Schichten der hcp-Struktur ähneln. Innerhalb der hcp-Struktur sind die gestapelten Schichten jeweils versetzt zueinander angeordnet, sodass die Atome der zweiten Schicht den Raum oberhalb der Dreiecksflächen der ersten Schicht besetzen. Zwischen den Atomen der ersten Schicht und den Atomen der zweiten Schicht befindet sich in Abhängigkeit von dem Abstand der Schichten eine Bindung, welche einen von null verschiedenen Winkel zu dem Magnetfeld aufweist und somit Anteile der senkrechten paramagnetischen Bindung ausbildet. Somit erfolgt für den Singulett- und den Quintettzustand unter Anwesenheit eines Magnetfeldes eine Erhöhung der Stabilität der hcp-Struktur. Dies soll im Folgenden genauer betrachtet werden.

Um die Wechselwirkungen in einer hcp-Struktur zu modellieren, wird die kleinste dreidimensionale Einheit untersucht, d.h. eine trigonale Pyramide, bei der drei Heliumatome eine Dreiecksfläche bilden und das vierte Helium der oberen Schicht über dem Zentrum der Dreiecksfläche platziert wird. In Abbildung 4.8(b) wird die Counterpoise-korrigierte Wechselwirkungsenergie der He_4 -Pyramide in Abhängigkeit des Medians der Dreiecksfläche R_1 und der Entfernung zwischen der Ebene und der Spitze R_2 , welche als Schichtabstand aufgefasst werden kann, gezeigt. Auf der Potentialfläche treten zwei Minima auf. Das erste und tiefere Minimum liegt bei einem Median von $1,28 \text{ \AA}$ und einer Höhe der Pyramide von $2,33 \text{ \AA}$ (siehe rechte Struktur in Abb. 4.8(b)). Durch die Annäherung des vierten Atoms aus dem Unendlichen an das planare He_3 -Trimer wird dessen Geometrie, im Vergleich zum isolierten He_3 -System (vgl. Abs. 4.1.1.2), geringfügig zu größeren Bindungsabständen gestreckt und eine Bindung außerhalb der Dreiecksebene ausgebildet. Das Minimum hat eine Tiefe von $-0,732 \text{ mE}_h$. Davon stammen $0,585 \text{ mE}_h$ von der Wechselwirkungsenergie innerhalb der Ebene, welche maßgeblich durch paramagnetische Bindungen stabilisiert ist, und $0,147 \text{ mE}_h$ von den Bindungen außerhalb der Ebene. Dies entspricht einer Bindungsstärke von $1,536 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für die Bindungen innerhalb der Ebene und von $0,386 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ zwischen den Schichten. Das Minimum ist über eine Barriere mit einer Höhe von $0,333 \text{ mE}_h$ mit einem zweiten Minimum verbunden ($-0,616 \text{ mE}_h$). Diese Struktur ist ein Spezialfall, bei der die Spitze der Pyramide in die Dreiecksebene verschoben ist, wodurch

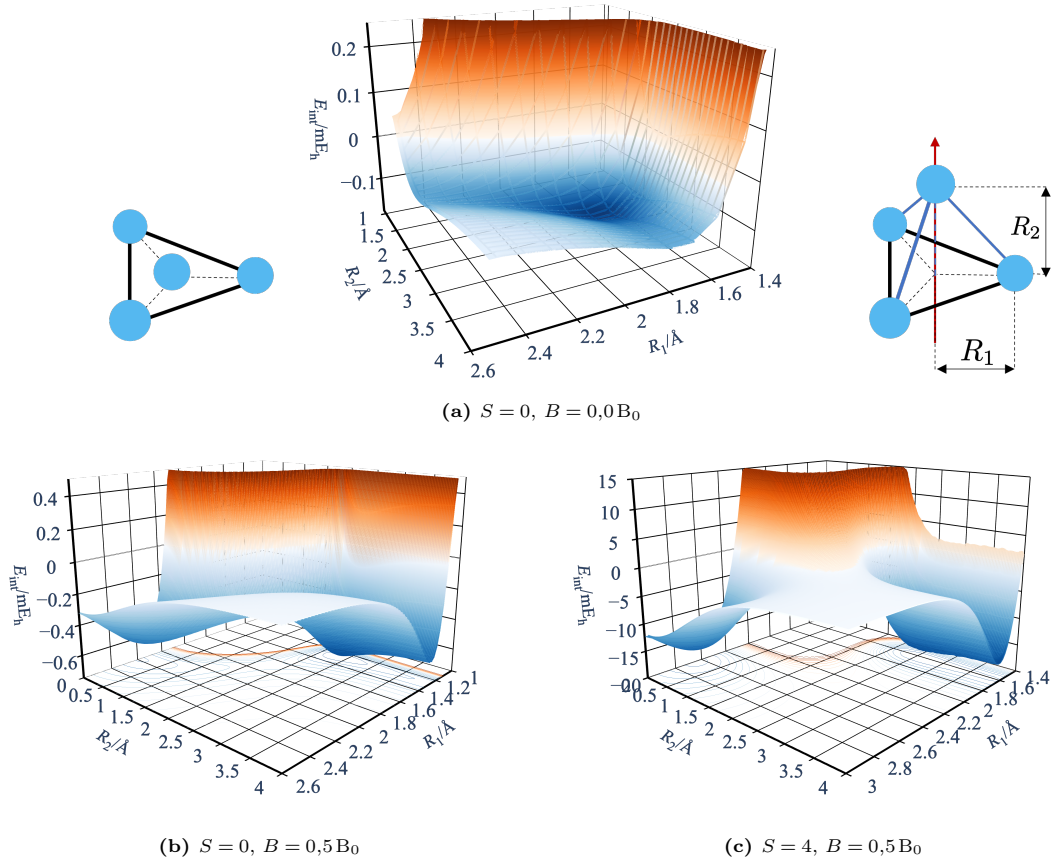


Abb. (4.8): Potentialhyperflächen der trigonalen He_4 -Pyramide auf unc-aug-cc-pVQZ/CCSD-Niveau. Die Referenz ohne externes Magnetfeld ist in Abbildung 4.8(a) gezeigt. Die Abbildungen 4.8(b) und 4.8(c) zeigen die Wechselwirkungsenergie des Singulett $S = 0$ und Nonett $S = 4$ Zustands in einem externen Magnetfeld der Stärke $B = 0,5 B_0$. Die Orientierung des Magnetfeldes ist in der rechten Graphik durch einen roten Pfeil gekennzeichnet.

eine vollständig planare Struktur entsteht (siehe linke Struktur in Abb. 4.8(b)), welche äquivalent zur Diskussion in Abschnitt 4.1.1.2 stabilisiert ist. Dennoch ist das globale Minimum des He_4 -Systems die planare rhomboedrische Struktur, welche anhand von Abbildung 4.6 diskutiert wurde, mit einem Minimum der Tiefe von $-0,993 \text{ mE}_h$.

Erneut zeigt der spinpolarisierte Cluster ($S = 4$) eine vergleichbare Situation auf. Das Minimum der trigonalen Pyramide liegt bei $R_1 = 1,61 \text{ \AA}$ und $R_2 = 2,60 \text{ \AA}$ ($-18,306 \text{ mE}_h$) und das Minimum der planaren Struktur weist einen Abstand von $R_1 = 2,65 \text{ \AA}$ ($-17,103 \text{ mE}_h$) auf. Im Vergleich zum $S = 0$ Cluster sind nun jedoch die Minima nicht über einen leicht gebundenen, sondern einen ungebundenen Übergangszustand verbunden. Somit erhöht sich die Energiebarriere auf die gesamte Tiefe des Minimums.

In beiden Fällen, also für $S = 0$ und $S = 4$, treten folglich lokale Minima für die trigonale Pyramide auf, welche das Auftreten der hcp-Struktur im Magnetfeld ermöglichen. Inwiefern der Einfluss eines externen Magnetfeldes die Potentialflächen beeinflusst und somit diese Struktur stabilisiert oder destabilisiert, kann durch einen Vergleich mit der Wechselwirkungsenergie des feldfreien Falls quantifiziert werden. Die entsprechende Potentialfläche, deren Form deutliche Unterschiede aufweist, ist in Abbildung 4.8(a) gezeigt. Da ohne Magnetfeld die Fähigkeit eine senkrechte paramagnetische Bindung auszubilden, verloren geht, verschwindet das Minimum der planaren Struktur. Es verbleibt das Minimum der trigonalen Pyramide, welches bei den Abständen $R_1 = 1,76 \text{ \AA}$ und $R_2 = 2,47 \text{ \AA}$ mit einer Tiefe von $-0,157 \text{ mE}_h$ liegt. Dieses

Minimum ist die stabilisierende Wechselwirkung, welche außerhalb eines externen Magnetfeldes zu der Kristallisation von Helium in einer hcp-Struktur bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen führt. Im Vergleich hierzu ist in einem externen magnetischen Feld die Bindungsenergie der trigonalen Pyramide für $S = 0$ um das 4.7-fache höher und für $S = 4$ sogar zwei Größenordnungen höher, als die Bindungsenergie im feldfreien Fall. Ebendies führt zu einer stabileren und kompakteren Struktur mit verkürzten Bindungsabständen innerhalb eines Feldes. Das hat entscheidende Auswirkungen auf die möglichen Strukturen von Heliumatmosphären. Es folgt, dass erstens dreidimensionale hexagonale Helium-Cluster in einem externen Magnetfeld stabilisiert sind, und zweitens, dass sich die Grenzen des Phasendiagramms von Helium verschieben. Somit wird Helium bei höheren Temperaturen und niedrigeren Drücken flüssig bzw. fest und die Atmosphären auf magnetischen weißen Zwergen vermögen eine erhöhte Nahordnung auszubilden. Insgesamt müssen die Modelle der Atmosphären von magnetischen weißen Zwergen an die magnetischen Wechselwirkungen angepasst werden.

In diesem Kapitel wurden die Wechselwirkungen in Helium-Clustern unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes untersucht. Die Potentialhyperflächen der He_2 -Dimere zeigen zunächst das Auftreten einer komplizierten Struktur der Potentialhyperflächen. Konkurrierende Effekte führen zum Auftreten von Minima bei Winkeln und Abständen, die *ad hoc* nicht ersichtlich sind. Das Heliumdimer im Singulettzustand bevorzugt eine senkrechte Orientierung zu dem Magnetfeld, der Triplettzustand bevorzugt eine parallele Ausrichtung. Im Quintettzustand wird sogar ein lokales Minimum bei einem Winkel von 26° gefunden. Insgesamt lässt sich jedoch für Magnetfeldstärken, die auf magnetischen weißen Zwergen auftreten, der Singulettzustand als Grundzustand identifizieren.

Im Zweidimensionalen zeigen Helium-Cluster im Singulettzustand das Auftreten hexagonaler Schichten, die durch senkrechte paramagnetische Bindung stabilisiert sind. Schließlich konnte anhand der trigonalen Pyramide, als kleinste Einheit einer hcp-Struktur, gezeigt werden, dass die Komponenten der paramagnetischen Bindung, welche einen Beitrag für von null verschiedene Winkel liefern, auch außerhalb der Ebene eine Stabilisierung bieten und somit die dreidimensionale hcp-Struktur im Feld begünstigen.

Die Stabilität sehr kleiner Cluster wird häufig aufgrund der großen Anzahl der ungesättigten Atome an der Oberfläche unterschätzt. Die geringere Stabilität tritt auf, da die Wechselwirkungen zwischen den Heliumatomen an der Oberfläche und denjenigen im Inneren des Clusters deutliche Unterschiede aufweisen. Der nächste Schritt in der Erforschung dieses Systems besteht darin, das Verhalten größerer Helium-Cluster zu untersuchen und zu verstehen, wie die Anwesenheit eines Magnetfeldes ihre Stabilität beeinflusst. Mit zunehmender Größe der Cluster wird das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen immer kleiner. Auf diese Weise können Oberflächeneffekte minimiert werden.

4.1.2. Magnesium in einer Heliumatmosphäre

In einem nächsten Schritt wird nun ein Magnesiumatom in das System eingebracht und die Interaktion dessen mit der Heliumumgebung diskutiert, um die Form der Spektrallinien des Magnesiums genauer zu verstehen. Die folgenden Ergebnisse wurden in Referenz 204, welche im Rahmen dieser Arbeit angefertigt wurde, publiziert. Hierbei wird zunächst in Abschnitt 4.1.2.1 die Interaktion zwischen einem Magnesium- und einem Heliumatom anhand des Wechselwirkungspotentials diskutiert. Anschließend erfolgt in Abschnitt 4.1.2.2 die Diskussion der Druckeffekte in extrem dichten Atmosphären durch die Einbettung eines Magnesiumatoms in einem dreidimensionalen Helium-Cluster mit hcp-Struktur.

In Abhängigkeit der chemischen Umgebung des Magnesiums transformieren die an dem $^3P \rightarrow ^3S$ -Übergang

beteiligten Zustände nach verschiedenen irreduziblen Darstellungen. Zum Überblick sind in Tabelle 4.3 die entsprechenden Symbole der hier auftretenden Punktgruppen aufgelistet. Die Berechnungen der MgHe-Systeme wurden mit den unkontrahierten (unc) und augmentierten (aug) Dunning-Basisätzen durchgeführt.^{92,93} Hierbei wurde, sofern nicht anders angegeben, die unc-aug-cc-pCVQZ-Basis³⁶⁰ für Mg und die unc-aug-cc-pVDZ-Basis für He verwendet. In Referenz 204 wurde gezeigt, dass die Verwendung eines größeren Basissatzes für Helium lediglich zu einem geringen Unterschied in der Übergangswellenlänge von wenigen Prozent führt.

Tab. (4.3): Termsymbole der beteiligten Zustände des $3p \rightarrow 4s$ -Übergangs des Magnesiumatoms im Triplettzustand in Abhängigkeit der Punktgruppe der hier auftretenden Systeme: Das Magnesiumatom ($SO(3)$), das Magnesiumatom in einem Magnetfeld ($C_{\infty h}$), das MgHe-Dimer ($C_{\infty v}$), das MgHe-Dimer in einem parallelen (C_{∞}) und senkrechten Feld (C_s) sowie die MgHe₁₂- und MgHe₅₆-Cluster in einem Magnetfeld entlang der C_3 -Achse (C_{3h}). Diese Tabelle wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] übernommen. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

$SO(3)$	$C_{\infty h}$	$C_{\infty v}$	C_{∞}	C_s	C_{3h}
	${}^3\Sigma_u$	${}^3\Sigma^+$	${}^3\Sigma$	A'	A'
3P	${}^3\Pi_u$	${}^3\Pi$	${}^3\Pi$	A'' A'	E'

4.1.2.1. Stoßverbreiterung anhand des MgHe-Dimers

Wie schon eingangs diskutiert, kann die Atmosphäre einen erheblichen Einfluss auf Lage und Form der Spektrallinie des Magnesiums haben. Hier werden spezifisch die innerhalb des weißen Zwergs SDSS J1143+6615 auftretenden Druckeffekte, als Folge der Heliumatmosphäre in einem starken Magnetfeld, auf den $3p \rightarrow 4s$ (${}^3P \rightarrow {}^3S$)-Übergang des Magnesiumatoms im Triplettzustand untersucht. Zur Modellierung eines Stoßes der strahlenden Spezies und des Atmosphärenatoms kann eine simple diatomare Potentialkurve verwendet werden. Diese beschreibt in Abhängigkeit zu dem Abstand beider Atome die Veränderung der elektronischen Struktur des Metallatoms durch die Polarisierung der umgebenden Atmosphäre. Frühere Studien^{40,42–47} eines solchen Systems wurden im feldfreien Fall durchgeführt. Die Referenzen 40 und 7 befassen sich spezifisch mit dem Triplettübergang des Magnesiums. Aufbauend auf diesen Arbeiten wird im Folgenden die Veränderung der Druckeffekte im Magnetfeld auf diesen Triplettübergang diskutiert. Die folgende Diskussion startet mit dem MgHe-Dimer im feldfreien Fall und behandelt anschließend das System innerhalb eines Magnetfeldes.

Im feldfreien Fall wird der Zustand, aus dem die Anregung stattfindet, für das isolierte Mg-Atom im 3P -Zustand durch die drei entarteten p -Orbitale beschrieben. Durch die Einführung des Heliumatoms in das System wird die Punktgruppe von $SO(3)$ auf $C_{\infty v}$ herabgesetzt. Nähert sich das Heliumatom aus dem Unendlichen an das Magnesiumatom an, so tritt es ab einem gewissen Abstand mit diesem in Wechselwirkung. Die mittlere Graphik der Abbildung 4.9 zeigt den Einfluss auf die Energieniveaus, demzufolge der ehemalige 3P -Zustand in zwei entartete, bindende ${}^3\Pi$ -Zustände und einen nicht-bindenden ${}^3\Sigma^+$ ($3p_0$)-Zustand höherer Energie aufspaltet. Diese energetische Aufspaltung ist graphisch anhand der höchstbesetzten Molekülorbitale (*Highest Occupied Molecular Orbitals*, HOMO) zu verstehen, welche ebenfalls in Abbildung 4.9 gezeigt sind. Die bindenden ${}^3\Pi$ -Zustände weisen HOMOs auf, welche senkrecht zur Bindungsachse stehen, während der ${}^3\Sigma^+$ ($3p_0$)-Zustand ein HOMO aufweist, welches entlang der Bindungsachse ausgerichtet ist, und somit durch das Heliumatom destabilisiert wird.

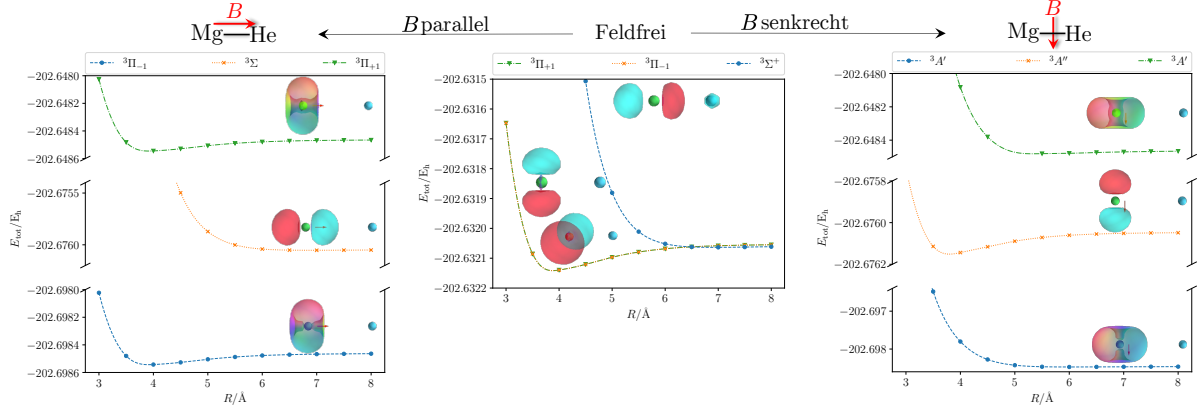


Abb. (4.9): Totale Energie E_{tot} des Grundzustandes und der ersten zwei angeregten Zustände des MgHe-Dimers im Tripletzustand ohne ein externes Magnetfeld (Mitte) sowie innerhalb eines Magnetfeldes einer Stärke von $0,05 B_0$, welches parallel (links) und senkrecht (rechts) zur MgHe-Bindung orientiert ist. Die Rechnungen wurden auf dem unc-aug-cc-pVTZ/CC3⁸³-Niveau durchgeführt.^a Zusätzlich sind die entsprechenden (komplexen) Orbitale, welche mit COrbit19²³⁷ dargestellt wurden, gezeigt. Magnesium ist in Grün und Helium in Blau dargestellt. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] übernommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

^a Es ist zu beachten, dass eine Beschreibung auf CC3-Niveau erforderlich ist, um das Dissoziationslimit der entarteten Π - und Σ -Zustände qualitativ korrekt zu beschreiben.

Auf welche Weise die MgHe-Wechselwirkung die Übergangswellenlänge der $^3P \rightarrow ^3S$ -Anregung beeinflusst, ist in Abbildung 4.10 zusammen mit den Energien der beteiligten $^3\Pi$ - und $^3\Sigma^+(4s)$ -Zustände aufgetragen. Anhand dieser Abbildung ist zu sehen, dass, während sich das Heliumatom einem isolierten Magnesiumatom nähert, allmählich eine Blauverschiebung der Übergangswellenlänge eintritt. Bis zu einer Entfernung von $9,0 \text{ \AA}$ ist die Wechselwirkung so schwach, dass die Übergangswellenlänge um weniger als $1 \text{ \AA}$ verschoben ist. Erst dann treten die beiden Atome in gegenseitige Wechselwirkung. Die Wellenlänge sinkt mit der Verkürzung des MgHe-Abstands und erreicht ihr Minimum bei einem Bindungsabstand von $3,5 \text{ \AA}$ mit einer Anregungswellenlänge von $5024 \text{ \AA}$, was einer Blauverschiebung von etwa $108 \text{ \AA}$ entspricht. Für kürzere Abstände steigt die Übergangswellenlänge wieder an. Der Grundzustand wird früher repulsiv als der angeregte Zustand, sodass eine zunehmende Rotverschiebung resultiert.

Für die Anregungswellenlänge resultiert folglich eine Kurve mit einem lokalen Minimum als Funktion des Bindungsabstandes. Wie schon anhand von Abbildung 4.1 gezeigt, führt eine nicht-monotone Änderung der Wellenlänge zu einer asymmetrischen Spektrallinie und zu Liniensatelliten. Allerdings stammt das Minimum jetzt nicht, wie zuvor, von dem Minimum des Grundzustandes, sondern von dem Auftreten einer Schulter für kleinere Abstände im finalen $^3\Sigma^+(4s)$ -Zustand.

An dieser Stelle sollen zwei Umstände angemerkt werden. Zunächst wird hier der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung, welcher für das isolierte Magnesiumatom etwa $5 \text{ \AA}$ bis $10 \text{ \AA}$ ³⁶¹ beträgt, außen vor gelassen. Die zu beobachtenden Effekte, wie die asymmetrische Verbreiterung der Spektrallinie, kann auch unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Aufspaltung beobachtet werden.^{7,40VI} Des Weiteren beträgt in dieser Studie die ungestörte Übergangswellenlänge des Magnesiums $5132 \text{ \AA}$. Die Diskrepanz von $42 \text{ \AA}$ zur experimentell bestimmten Wellenlänge, welche um $5174 \text{ \AA}$ zentriert ist,³⁶¹ ist auf die Unvollständigkeit des Basissatzes und das Fehlen von Korrelationseffekten höherer Ordnung sowie relativistischer Effekte

^{VI}Die asymmetrische Verbreiterung weist einen um eine Größenordnung stärkeren Effekt im Vergleich zu der Spin-Bahn-Aufspaltung auf. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die Druckeffekte auf die einzelnen Spin-Bahn-Komponenten eine vergleichbar sind.

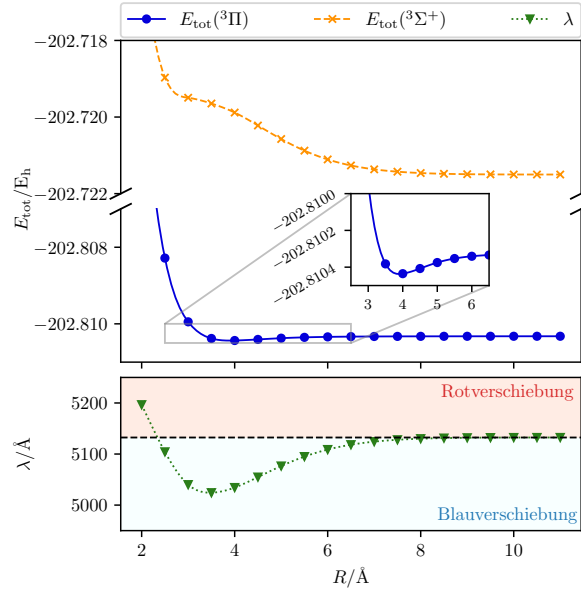


Abb. (4.10): Die Übergangswellenlänge λ ($^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^+$) und die Energie des initialen Zustands E_{tot} als Funktion des MgHe-Abstands R , berechnet mit CD-CCSD ($\delta = 5$) unter Verwendung der unc-aug-cc-pCVQZ-Basis für Mg und der unc-aug-cc-pVDZ-Basis für He. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] übernommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

zurückzuführen. Eine vollständig quantitative Vorhersage benötigt die Berücksichtigung dieser über Extrapolationsschemata, wie sie beispielsweise in Referenz 80 vorgestellt wurden. Ein solches Schema ist in der vorliegenden Studie nicht erforderlich. Hier wird sich primär mit Energieunterschieden befasst, die voraussichtlich durch die genannten Fehler lediglich marginal beeinflusst werden.

Wirkt nun zusätzlich ein externes Magnetfeld, wird die Wechselwirkung innerhalb des MgHe-Dimers verändert. In Abbildung 4.9 ist der Verlauf der Zustände in einem parallelen (links) und einem senkrechten (rechts) Feld relativ zur Bindungsachse gezeigt. Die 3P -Zustände des Atoms, die im feldfreien Fall entartet sind, spalten in drei Komponenten auf. Ist das Magnetfeld parallel zur Bindungsachse orientiert, dann verringert sich die Symmetrie weiter von $C_{\infty v}$ zu C_{∞} . Die Komponenten der bindenden $^3\Pi$ -Zustände werden in Abhängigkeit ihres Drehimpulses stabilisiert bzw. destabilisiert. Dadurch wird der $^3\Pi_{-1}$ -Zustand zum neuen Grundzustand und der $^3\Pi_{+1}$ -Zustand zum zweiten angeregten Zustand. Der nicht-bindende $^3\Sigma(3p_0)$ -Zustand weist infolge einer Drehimpulskomponente von null keinen Orbital-Zeeman-Beitrag auf und bildet den ersten angeregten Zustand. Nimmt das Magnetfeld eine senkrechte Anordnung zu der Bindungsachse ein, dann entfällt die C_{∞} -Rotationsachse als Symmetrieelement und es resultiert ein System mit der C_s -Symmetrie. In diesem Fall ist der nicht-bindende $^3A'$ -Zustand der Grundzustand, während der bindende $^3A''$ -Zustand den ersten angeregten Zustand bildet.

Diese Aufspaltung findet auch für das isolierte Magnesiumatom statt. Unter Anwesenheit des Magnetfeldes wird die Symmetrie von $SO(3)$ auf $C_{\infty h}$ reduziert und es resultiert eine Aufspaltung in die Zustände $^3\Pi_{u-1}$, $^3\Pi_{u+1}$ und $^3\Sigma_u$.

Im Folgenden soll ein Vergleich der magnetfeldabhängigen Übergangswellenlänge des isolierten Magnesiumatoms mit dem Magnesiumatom unter Einfluss des wechselwirkenden Heliumatoms vorgenommen werden, um die Druckeffekte zu quantifizieren.^{VII}

^{VII}Feld- und Druckeffekte beeinflussen ebenfalls die Übergangsdipolmomente, was genauer in Referenz 204 gezeigt wird.

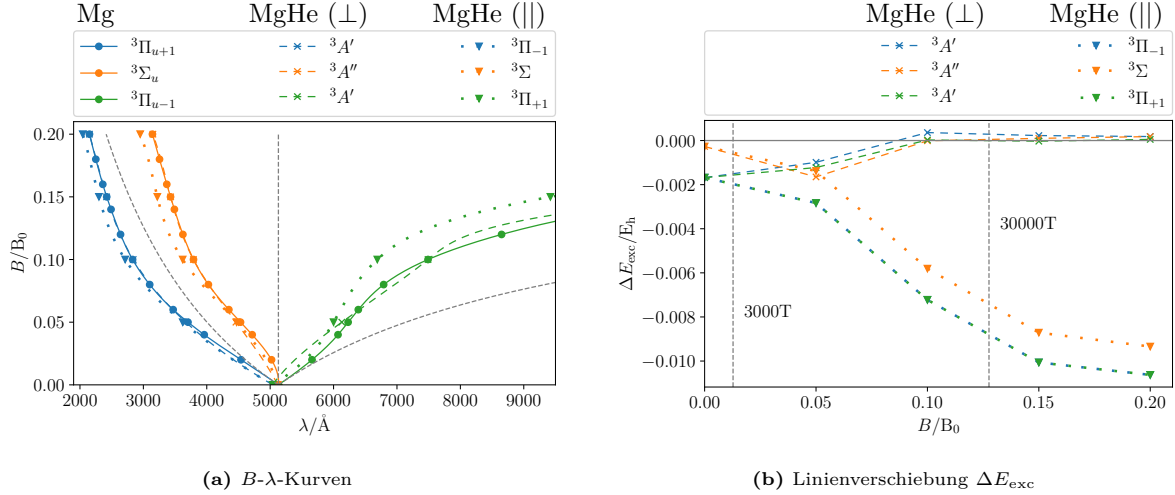


Abb. (4.11): B - λ -Kurven und Verschiebung der Anregungsenergien ΔE_{exc} für die Übergänge aus den drei ehemaligen P -Zuständen. Es werden drei Fälle unterschieden. Das isolierte Mg-Atom dient als Referenz ($C_{\infty h}$, durchgezogene Linien) und wird mit dem MgHe-Dimer in der Gleichgewichtsgeometrie im parallelen (C_{∞} , gepunktete Linien) oder im senkrechten (C_s , gestrichelte Linien) Magnetfeld verglichen. Berechnet auf dem CD-CCSD-Niveau ($\delta = 5$) unter Verwendung der unc-aug-cc-pCVQZ-Basis für Mg und einer unc-aug-cc-pVDZ-Basis für He. Zusätzlich ist auch die einfache Orbital-Zeeman-Aufspaltung (graue Linien) dargestellt. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] übernommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

Hierzu eignet sich der Vergleich der B - λ -Kurven des Magnesiumatoms mit den Kurven des MgHe-Dimers. Dies ist in Abbildung 4.11(a) gezeigt, in welcher die Magnetfeldstärke gegen die Übergangswellenlänge aufgetragen ist. An dieser Stelle wurde für das MgHe-Dimer dem Hauptcharakter des Übergangs des isolierten Magnesiumatoms gefolgt, sodass die entsprechenden B - λ -Kurven vergleichbar bleiben, obwohl formal vermiedene Kreuzungen mit anderen Zuständen gleicher Symmetrie auftreten (vgl. Diskussion in Ref. 204). Als MgHe-Abstand wurde die Gleichgewichtsgeometrie bei der jeweiligen Feldstärke gewählt. Diese ist im Falle einer parallelen Orientierung leicht destabilisiert. In der senkrechten Orientierung wird der Grundzustand bei Erhöhung der Magnetfeldstärke zunehmend durch die Orbital-Zeeman-Wechselwirkung gebunden.

Die Verschiebung aufgrund des Heliumatoms, definiert als die Differenz $\Delta E_{\text{exc}} = E_{\text{exc}}(\text{Mg}) - E_{\text{exc}}(\text{MgHe})$ zwischen der Anregungsenergie des isolierten Magnesiumatoms und des Dimers in einer parallelen oder senkrechten Ausrichtung, ist in Abbildung 4.11(b) dargestellt.^{VIII} Die Abbildung 4.12 zeigt für die $3p_0 \rightarrow 4s$ -Anregung jeweils bei Feldstärken von 3000 T und 30000 T die Potentialkurven der beteiligten Zustände im parallel und senkrecht ausgerichteten Magnetfeld. Die folgenden Ergebnisse können beobachtet werden:

- **Parallel:** In der parallelen Ausrichtung werden große Blauverschiebungen beobachtet (vgl. Abb. 4.11(b)), die mit dem Magnetfeld zunehmen. Für ein Magnetfeld von $0,20 B_0$ wird eine Verschiebung von $10,6 \text{ mE}_h$ erhalten, was einer Verschiebung von $100 \text{ \AA}$ in der Anregungswellenlänge entspricht. Dies wird dadurch erklärt, dass, während die Anfangszustände weitgehend unverändert bleiben, der $^3\Sigma(4s)$ -Endzustand im Magnetfeld destabilisiert wird. In Analogie zum atomaren Fall, welcher in Referenz 9 diskutiert wurde, erfolgt eine vermiedene Kreuzung des $^3\Sigma^+(4s)$ -Zustands mit dem ehemaligen $^3\Delta_{g-2}$ -Zustand, welcher nun dieselbe Symmetrie aufweist. Auf diese Weise erlangt

^{VIII}Hierzu wird Hartree als Energieskala verwendet, da diese eine lineare Energieskala ist. Bei der Verwendung von Ångström können aufgrund der nicht-linearen Energieskala kleine energetische Änderungen große Differenzen der Wellenlänge bedeuten, was zu einer verzerrten Darstellung der Wechselwirkungen führen würde.

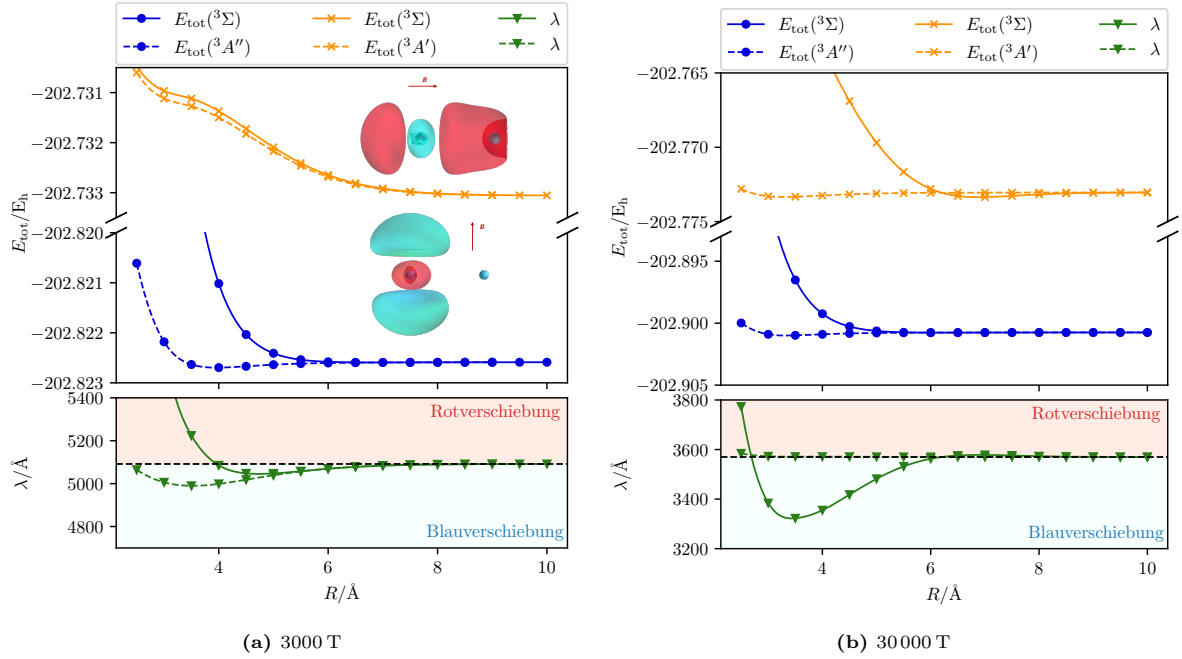


Abb. (4.12): Übergangswellenlängen λ in paralleler ($^3\Sigma(3p_0) \rightarrow ^3\Sigma(4s)$, durchgezogene Linien) und senkrechter Orientierung ($^3A''(3p_0) \rightarrow ^3A'(4s)$, gestrichelte Linien) in einem Magnetfeld von 3000 T und 30000 T sowie die totale Energie E_{tot} des initialen und finalen Zustands als Funktion des MgHe-Abstands R . Berechnet mit CD-CCSD ($\delta = 5$) unter Verwendung der unc-aug-cc-pCVQZ-Basis für Mg und der unc-aug-cc-pVDZ-Basis für He. Zusätzlich ist das HOMO des $^3\Sigma(4s)$ (oben) und $A'(4s)$ (unten), welche mit COrbit19²³⁷ visualisiert wurden, gezeigt. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] übernommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

der Endzustand einen d -Charakter, welcher sich in der Ausbildung d_0 -ähnlicher Orbitallappen äußert (siehe oberes Orbitalbild der Abb. 4.12(a)). Wie anhand der mittleren Komponente der Anregung ($^3\Sigma(3p_0) \rightarrow ^3\Sigma(4s)$) in Abbildung 4.12 gezeigt, führt dies in der parallelen Orientierung zu einer anti-bindenden und damit destabilisierenden Wechselwirkung des finalen Zustands mit dem Heliumatom, welche für 3000 T zu einer zunehmenden Schulter und für 30000 T zu einem repulsiven Verhalten des Endzustandes führt. Die höhere energetische Lage des Endzustandes resultiert schließlich in einer größeren Blauverschiebung.

Wie Abbildung 4.11(b) zeigt, verläuft die Linienverschiebung für den $^3\Sigma$ -Zustand parallel zu den $^3\Pi$ -Zuständen. Diese Differenz tritt schon ohne externes Magnetfeld auf und resultiert aus der Aufspaltung der Energieniveaus aufgrund des Heliums (vgl. mittlere Graphik in Abb. 4.9). Im Vergleich zum isolierten Magnesiumatom ist der Übergang aus den bindenden $^3\Pi$ -Zuständen blau verschoben, während der Übergang aus dem $^3\Sigma^+(3p_0)$ -Zustand weniger stark beeinflusst wird. Da die Ausgangszustände im parallelen Feld weitgehend unverändert bleiben und die Verschiebungen durch den finalen Zustand bestimmt werden, entwickelt sich die Verschiebung für die Übergänge aus dem $^3\Sigma^+(3p_0)$ -Zustand parallel zu denen aus den $^3\Pi$ -Zuständen.

- **Senkrecht:** Bei einer senkrechten Ausrichtung des Magnetfeldes bezüglich des MgHe-Dimers verschwinden die Verschiebungen bei hohen Magnetfeldstärken (vgl. Abb. 4.11(b)). Es verbleibt bei einem Magnetfeld von $0,20 B_0$ lediglich eine Verschiebung von $0,2 \text{ mE}_h$, was einer Wellenlänge von etwa einem Ångström entspricht. Das bedeutet, dass sich die Anregungswellenlänge des MgHe-

Dimers der des isolierten Magnesiumatoms annähert. Folglich verschwinden die Druckeffekte des Heliums für starke Magnetfelder in einer senkrechten Orientierung. Diese Entwicklung zeigt ebenfalls Abbildung 4.12 für die mittlere Komponente der Anregung (${}^3A''(3p_0) \rightarrow {}^3A'(4s)$). Die Schulter beziehungsweise das repulsive Verhalten im Endzustand, welche im parallelen Fall zu einer großen Blauverschiebung führten, treten nicht mehr auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Polarisation des 4s-Orbitals senkrecht zur MgHe-Bindung verläuft, was zu atomähnlicheren Zuständen führt (siehe unteres Orbitalbild der Abb. 4.12(a)). Dadurch zeigen die d -ähnlichen Orbitallappen nicht auf die Bindungsachse, sodass keine destabilisierende Wechselwirkung auftritt, die den finalen Zustand zu höheren Energien verschiebt und somit eine Blauverschiebung erzeugen könnte.

Insgesamt kann folglich eine starke Richtungsabhängigkeit der Druckeffekte beobachtet werden. In einer parallelen Orientierung steigt die Blauverschiebung an, während sie in der senkrechten Orientierung annähernd verschwindet.

4.1.2.2. Druckeffekte innerhalb eines MgHe-Clusters

Das Licht eines weißen Zwerges wird von seiner Photosphäre emittiert. Viele aus einer Atmosphärenschicht ausgehende Photonen erfahren zusätzliche Absorption und Streuung. Das Maß an Wechselwirkung zwischen den Photonen und der Atmosphäre kann über die mittlere Rosseland-Opazität quantifiziert werden, welche einen gewichteten Mittelwert der Opazität über alle Wellenlängen darstellt, der neben anderen Faktoren von der Dichte, der Temperatur und der Zusammensetzung des Sterns abhängt.³⁶² Über die verwandte Größe der Rosseland optischen Tiefe τ_R kann der Abfall der Strahlungsintensität nach $I = I_0 e^{-\tau_R}$ beschrieben werden. Für $\tau_R = 2/3$ halbiert sich die Strahlungsintensität annähernd, sodass die Hälfte der emittierten Photonen die Sternatmosphäre verlassen.³⁴⁴ Dies definiert im Allgemeinen die Photosphäre eines Sterns. Das Spektrum eines solchen Sterns weist folglich Photonen aus unterschiedlichen atmosphärischen Schichten auf. Die tiefsten Schichten erreichen typischerweise Dichten von $n(\text{He}) \approx 10^{22}$ bis 10^{23} cm^{-3} , in denen die Heliumatmosphäre flüssigkeitsähnliches Verhalten zeigt.^{43,52,53,343,351}

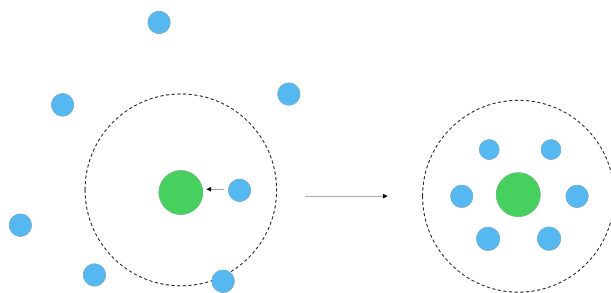


Abb. (4.13): Schematische Darstellung des Übergangs zwischen dem MgHe-Dimer-Modellsystem und einem expliziten Solvationsmodell für große Dichten. Der Kollisionsquerschnitt ist als gestrichelter Kreis dargestellt (Mg: grün, He: blau). Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] übernommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

Infolge der großen Dichten ist der mittlere Abstand zwischen den Heliumatomen und dem Magnesium kleiner als der Kollisionsquerschnitt (vgl. Abb. 4.13). Unter solchen Bedingungen erfährt das strahlende Magnesiumatom zahlreiche gleichzeitige Störungen durch benachbarten Heliumatome. Zudem kann die Wechselwirkung zwischen den Heliumatomen selbst nicht mehr vernachlässigt werden. Das MgHe-Dimer ist unter solchen Bedingungen kein geeignetes Modell mehr. Um das System adäquat zu beschreiben, wird

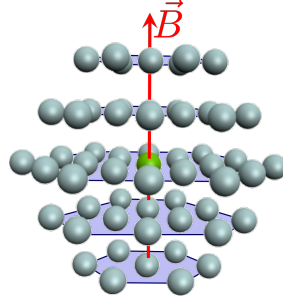


Abb. (4.14): Darstellung eines Mg-Atoms (grün) in einer hcp-Struktur aus He-Atomen (grau). Dargestellt sind die ersten beiden Schalen, die einen Cluster aus MgHe_{56} bilden, wobei sich 12 He-Atome in der ersten und 44 He-Atome in der zweiten Schale befinden. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] übernommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizens.

zu einem expliziten Solvatationsmodell übergegangen. Hierzu wird ein Magnesiumatom in eine idealisierte, starre hcp-Struktur eingebettet. Wie anhand der vorangegangenen Diskussion des Abschnittes 4.1.1 zu entnehmen, ist dies eine geeignete Wahl, da Helium unter hohem Druck in einer hcp-Struktur kristallisiert, welche zusätzlich durch das Magnetfeld stabilisiert wird. Über die Gitterkonstante a der Kristallstruktur kann dieses Modell mit der Dichte ρ einer Heliumatmosphäre verbunden werden.^{IX}

In der hcp-Struktur weist das Magnesiumatom zwölf nächste Nachbarn auf. Anhand dieser ersten Koordinationssphäre sollen über den MgHe_{12} -Cluster die Druckeffekte beschrieben werden. Um sicherzustellen, dass die erste Koordinationssphäre zur Beschreibung ausreicht, wird der Beitrag der zweiten Schale anhand des in Abbildung 4.14 dargestellten MgHe_{56} -Clusters mittels einer ff-CD-CCSD-Berechnung unter Verwendung der unc-aug-cc-pCVQZ-Basis für Mg und der unc-aug-cc-pVDZ-Basis für He geprüft. Um dies zu realisieren, ist die Verwendung der Cholesky-Zerlegung essentiell. Das MgHe_{56} -System weist 781 Basisfunktionen auf. Für die Speicherung der vollständigen Integrale in der AO-Basis wären etwa 6 TB Arbeitsspeicher erforderlich, was die Beschreibung des Systems durch kanonische CC-Methoden unmöglich macht. Unter Verwendung der Cholesky-Zerlegung können jedoch die Speicheranforderungen drastisch reduziert werden. Für die Darstellung der Integrale werden lediglich 3505 Vektoren ($\delta = 5$) mit einem Speicherbedarf von 34 GB benötigt.

Im Vergleich zum MgHe_{12} -Cluster, welcher in Abhängigkeit von der Anregung einen Shift zwischen 250 bis 340 Å im Vergleich zu dem isolierten Atom hervorruft, trägt die zweite Koordinationssphäre, die aus 44 Heliumatomen besteht, lediglich eine zusätzliche Verschiebung von maximal 8 Å bei. Dies ist zu erwarten, da zum einen die Polarisation der äußeren Atome durch die erste Schale abgeschirmt wird und zum anderen, wie in Abbildung 4.10 gezeigt, die Verschiebung mit zunehmendem Abstand zum Magnesiumatom abnimmt. In diesem Fall wurde eine Gitterkonstante von 3 Å verwendet, was einer hohen Dichte von $6,5 \cdot 10^{21} \text{ n(He)/cm}^3$ entspricht. Der Abstand zwischen zwei Atomen ist doppelt so groß wie die Gitterkonstante. Somit sind die Heliumatome der ersten und zweiten Koordinationssphäre jeweils 6 Å und 12 Å von dem Magnesiumatom entfernt. Folglich ist der Einfluss der zweiten Koordinationssphäre hinreichend gering, sodass die Beschreibung der ersten Koordinationssphäre ausreichend ist, um die Druckeffekte zu modellieren.

^{IX}Das Volumen der Einheitszelle beträgt für ein hcp-Gitter $V_{\text{hcp}} = 24\sqrt{2}r^3$, wobei sechs Atome diese Einheitszelle besetzen. Auf diese Weise ist die Dichte über $\rho = \frac{6}{V_{\text{hcp}}}$ zugänglich.

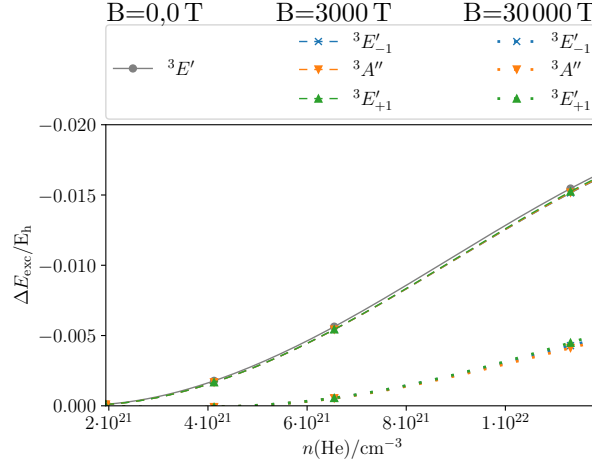


Abb. (4.15): Verschiebung der Anregungsenergie des Mg-Triplettübergangs $\Delta E_{\text{exc}} = E_{\text{exc}}(\rho \rightarrow 0) - E_{\text{exc}}(\rho)$ (in Hartree) in Abhängigkeit von der Heliumdichte ρ des atmosphärischen Modellsystems MgHe_{12} (C_{3h}) im feldfreien Fall sowie in einem Magnetfeld von 3000 T und 30000 T, das entlang der C_3 -Achse orientiert ist. Die Berechnungen wurden auf dem CD-CCSD-Niveau ($\delta = 5$) unter Verwendung der unc-aug-cc-pCVQZ-Basis für Mg und der unc-aug-cc-pVDZ-Basis für He durchgeführt. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry aus Referenz [S. Blaschke et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 28828–28848 (2024)] übernommen und modifiziert. © 2024 Eigentümergesellschaften. Der Artikel steht unter einer Creative Commons Attribution 3.0 unportierten Lizenz.

Die Druckeffekte des MgHe_{12} -Clusters innerhalb eines externen Magnetfeldes, welches entlang der C_3 -Achse orientiert ist, sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Diese zeigt die Verschiebung der Anregungsenergien ΔE_{exc} als Funktion der Heliumdichte ρ , wobei jeweils zwei verschiedene Magnetfelder gewählt wurden: ein moderates Feld einer Stärke von 3000 T (gestrichelte Linien), welches der Magnetfeldstärke des untersuchten weißen Zwergs entspricht, und ein sehr starkes Magnetfeld mit 30000 T (gepunktete Linien). Als Referenz dient der feldfreie Fall (graue durchgezogene Linie).

In allen Fällen werden ähnliche Trends im Vergleich zu dem MgHe -Dimer beobachtet. Für kleine Dichten ($\rho < 1,0 \cdot 10^{21} \text{ n(He)/cm}^3$), welche großen interatomaren Abständen entsprechen, wird die Anregungsenergie und damit auch die Spektrallinie nicht signifikant verschoben. Für größere Dichten tritt, wie aus Abbildung 4.10 zu entnehmen, eine Blauverschiebung auf, die mit abnehmendem interatomaren Abstand wächst.

Bei einer Stärke von 3000 T verschiebt sich die Übergangswellenlänge in Abhängigkeit von der Dichte um mehrere hundert Ångström, was dem zehn- bis dreizehnfachen der Wirkung eines einzelnen Heliumatoms auf die Übergangswellenlänge entspricht. Entsprechend der Linienformen von nicht-magnetischen weißen Zwergen sind die großen Verschiebungen nicht als verschobenes Signal in einem Spektrum sichtbar, sondern als asymmetrische Verbreiterung.^{7,40} Denn tiefe Atmosphärenschichten mit hoher Dichte weisen in der Regel eine größere mittlere Rosseland-Opazität auf.³⁶² Nur wenige Photonen entkommen der Atmosphäre und tragen zu dem Spektrum bei. Den größten Beitrag zum Spektrum, um dem das Signal zentriert ist, liefern weiterhin höhere Schichten, welche eine größere Transparenz aufweisen. Des Weiteren nimmt das Übergangsdipolmoment und damit die entsprechende Oszillatorstärke für diese Übergänge mit zunehmender Dichte ebenfalls ab, wie in Referenz 204 gezeigt.

Insgesamt wird ein vergleichbarer Verlauf der Anregungsenergie als Funktion der Dichte zwischen den Ergebnissen unter Anwesenheit eines Feldes von 3000 T und des feldfreien Falls gefunden. Für solche Feldstärken bietet sich der Ansatz an, die Druckeffekte im Feldfreien zu ermitteln und anschließend als Modell für die Linienformen im Magnetfeld zu verwenden, indem die berechnete Verschiebung zur Anregungsenergie im Feld addiert wird. Bei einer Stärke von 30000 T verändert sich das vorliegende Bild.

In diesem Fall ist die beobachtete Blauverschiebung deutlich geringer ausgeprägt, sodass die Druckeffekte erst ab einer viel höheren Dichte als zuvor signifikant werden.^X Dass die Übergangswellenlänge abnimmt, kann in Analogie zu den in Abbildung 4.11(b) diskutierten Effekten verstanden werden. Dort werden für die parallele und senkrechte Orientierung des Magnetfeldes jeweils eine zunehmende beziehungsweise abnehmende Verschiebung festgestellt. Eine Überlagerung dieser Effekte führt schließlich für den MgHe₁₂-Cluster zu einer allgemeinen Abnahme der Druckeffekte.^{XI} Innerhalb starker Magnetfelder können die Druckeffekte folglich nicht mehr durch den feldfreien Fall beschrieben werden. Für die hier vorliegenden Übergänge können sie, außer bei sehr großen Dichten, jedoch vernachlässigt werden.

Abschließend lässt sich anhand der Ergebnisse zusammenfassen, dass die Cholesky-Zerlegung durch eine erhebliche Verringerung des Speicherbedarfs rechentechnische Limitationen überwindet und somit Untersuchungen von Systemen ermöglicht, die zuvor nicht realisierbar waren. Mithilfe dieser Methodenentwicklung zeigte die Analyse des MgHe-Dimers eine starke Richtungsabhängigkeit der Druckeffekte von der Orientierung des Magnetfeldes. Für dichte Atmosphären ergab die Untersuchung des MgHe₁₂-Clusters, dass für 3000 T die Druckeffekte im feldfreien Fall mit den Effekten unter Anwesenheit des magnetischen Feldes vergleichbar sind, was die Einbeziehung von Druckeffekten aus dem feldfreien Fall als Näherung für Linienformen in magnetischen Feldern rechtfertigen kann. Diese Näherung gilt jedoch nicht für stärkere Magnetfelder von beispielsweise 30 000 T, bei welcher die Größe des Druckeffekts auf die Anregungsenergien drastisch abnimmt.

Die Untersuchungen haben damit wesentliche Einblicke in die Druckeffekte auf magnetischen weißen Zwergen geliefert und ermöglichen ein besseres Verständnis sowie die Vorhersage der Spektrallinien.

Gleichzeitig ergeben sich daraus interessante Perspektiven für zukünftige Forschung. Insbesondere soll eine geplante, weiterführende Studie 363, aufbauend auf der hier vorgestellten statischen Einbettung, eine dynamische Beschreibung der Atmosphäre bei gegebener Temperatur und Dichte genauer untersuchen. Eine rein quantenchemische Behandlung des Gesamtsystems wäre jedoch zu aufwändig. Daher bieten sich Multiskalenansätze an, um das System effizient zu modellieren. Dazu gehört beispielsweise der QM/MM-Ansatz,^{159–161} welcher das Gesamtsystem in gekoppelte Subsysteme aufgeteilt, welche jeweils auf einem unterschiedlichen theoretischen Level beschrieben werden. In dem hiesigen astrophysikalischen Kontext kann für die Atmosphäre ein Ansatz der molekularen Mechanik (*Molecular Mechanics*, MM) verwendet werden, in den die strahlenden Spezies, die quantenmechanisch (*Quantum Mechanics*, QM) beschrieben werden, eingebettet sind. Dies ermöglicht die dynamische Beschreibung der umgebenden Atmosphäre mittels Molekulardynamik und zeitgleich eine hochgenaue Behandlung des strahlenden Mg-Atoms im QM-Bereich. Die gegenseitige Wechselwirkung wird durch das gewählte Einbettungsschema festgelegt. Beispielsweise beschreibt die elektrostatische Einbettung die Polarisierung der Partialladungen des MM-Bereichs auf den QM-Bereich.¹⁶¹

^XDie Unterschiede in der Verschiebung sind bei Übergängen niedriger Energien, d.h. Übergängen mit hohen Wellenlängen (hier besonders Übergänge aus dem $^3E'_{+1}$ -Zustand), stärker ausgeprägt, wenn die Verschiebung in Wellenlängen als nicht-lineare Energieskala ausgedrückt wird.

^{XI}Da aufgrund der Geometrie des MgHe₁₂-Clusters kein Heliumatom direkt auf die d_0 -Orbitallappen des finalen Zustandes zeigt, wird vermutet, dass dies in Kombination mit einer durch das Magnetfeld stark lokalisierten Elektronenstruktur zu einer geringen Interaktion der Atmosphären mit dem zentralen Magnesiumatom führt. Aufgrund dessen ist die Anregungsenergie des Clusters vergleichbar mit der eines isolierten Atoms.

4.2. MCD-Spektroskopie

Die MCD-Spektroskopie ist eine vielseitige spektroskopische Methode, um elektronische Strukturen sowie magnetische und Spin-Eigenschaften zu bestimmen. Ihr Anwendungsgebiet liegt beispielsweise bei Übergangsmetallkomplexen sowie Metallzentren von bioanorganischen Verbindungen oder Metalloenzymen.^{308,364–367} Die MCD-Spektroskopie hat einige Vorteile gegenüber anderen spektroskopischen Methoden.^{308,368,369} Ein Übergang, welcher in der Absorptionsspektroskopie von einer starken Bande überlagert wird, ist im MCD-Spektrum sichtbar, da es sich um ein Differenzspektrum handelt und somit ein gut aufgelöstes Spektrum mit sowohl positiven als auch negativen Banden erhalten werden kann. Diese Erhöhung der Auflösung ist besonders im nahen Infrarot-Bereich (IR) von Bedeutung, da hier das Lösungsmittel bzw. die Liganden der Metalloproteine starke (Schwingungs-)Absorptionsbanden aufweisen. Zusätzlich ist die MCD-Spektroskopie eine sensitive Methode, wodurch Übergänge in Bereichen sehr schwacher absoluter Absorption aufgelöst werden. Über die $\mathcal{A}$ - und $\mathcal{C}$ -Terme können gleichzeitig Informationen über die Entartung und den Spinzustand des Grund- und angeregten Zustands gewonnen werden. Im Vergleich zu verwandten Methoden zur Untersuchung von Metalloproteinen, wie dem natürlichen Zirkulardichroismus, der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)^{370,371} oder auch der Absorptions- und Mößbauer-Spektroskopie,^{370,372,373} hebt sich die MCD-Spektroskopie durch geringere experimentelle Anforderungen hervor. Der MCD-Effekt tritt auch in nicht-chiralen Proben auf und ist zudem für Systeme mit ganzzahligem Spin sowie Mößbauer-inaktive Elemente zugänglich.

In der Praxis werden die Spektren entweder in einem endlichen Magnetfeld nach Gleichung 2.286 und 2.288 oder mittels eines störungstheoretischen Ansatzes^{141–152} nach Gleichung 2.294 simuliert. Letzterer Ansatz weist jedoch einige Schwierigkeiten auf:

- Sowohl die eingehende elektromagnetische Welle als auch das externe Magnetfeld müssen gleichzeitig als Störung berücksichtigt werden.
- Die Eichsprungsinvarianz ist eine Herausforderung für störungstheoretische Ansätze.¹⁴²
- Die Magnetfeldeffekte sind lediglich störungstheoretisch in erster Ordnung berücksichtigt.

Der alternative Ansatz unter Verwendung eines endlichen Magnetfeldes umgeht diese Probleme. In diesem Fall wird das Magnetfeld explizit im Hamiltonoperator berücksichtigt. Folglich werden für eine Berechnung der Spektren ausschließlich die Anregungsenergien und die entsprechenden Übergangsdipolmomente in einem endlichen Magnetfeld, welches jeweils entlang der kartesischen Koordinaten ausgerichtet ist, benötigt. Somit sind Magnetfeldeffekte formal in unendlicher Ordnung einbezogen. Zur Berechnung des MCD-Spektrums werden folglich ausschließlich die Effekte der eingehenden elektromagnetischen Wellen, also das Übergangsdipolmoment, als Eigenschaften erster Ordnung benötigt. Des Weiteren garantiert die Verwendung von GIAOs die Eichsprungsinvarianz der Ergebnisse. Auf der anderen Seite fordert die Behandlung innerhalb eines endlichen Feldes aber auch die Verwendung von komplexwertiger Algebra in der Implementierung.

Der störungstheoretische Ansatz und der ff-Ansatz sind für kleine Felder weitgehend identisch. Aufgrund der oben genannten Argumente wird in dieser Arbeit Letzterer gewählt. Werden jedoch starke Magnetfelder verwendet, dann treten nicht-lineare Magnetfeldeffekte auf, da der quadratische Term in B im Hamiltonoperator zunehmend an Bedeutung gewinnt. In diesem Kontext kann das Magnetfeld nicht mehr als kleine Störung angenommen werden und die Störungstheorie bricht zusammen. Um MCD-Spektren unter solchen Bedingungen zu simulieren, stellt der ff-Ansatz den einzigen sinnvollen Ansatz dar.

Erstmals wurde der ff-Ansatz von Sun et al.^{137–139} auf dem Niveau der zeitabhängigen HF- und DFT-Theorie eingeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Ansatz auf das Coupled-Cluster-Niveau erweitert, um die Korrelationseffekte genauer zu beschreiben.¹⁴⁰ Insbesondere können die zu diesem Zweck entwickelten Cholesky-basierten ff-CD-CC-Methoden ausgenutzt werden, um den Speicherengpass zu umgehen, welcher mit den Coupled-Cluster-Methoden einhergeht. Auf diese Weise kann das zuvor limitierte Anwendungsgebiet auf größere Moleküle erweitert werden, was in den folgenden Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 anhand der MCD-Spektren in schwachen sowie starken Magnetfeldern gezeigt werden kann.

4.2.1. MCD-Spektroskopie in schwachen magnetischen Feldern

In diesem Abschnitt werden die ff-CD-CC-Methoden für schwache magnetische Felder behandelt. Hierbei wird zunächst die Verwendung der Cholesky-Zerlegung innerhalb der MCD-Spektroskopie validiert. Anschließend werden repräsentative Beispiele simulierter Spektren von stickstoffhaltigen Heterozyklen und Chinonen vorgestellt und analysiert.

Zur Validierung wurde zunächst der Einfluss der Cholesky-Zerlegung auf das MCD-Spektrum von Cyclopropan und Harnstoff geprüft.^{XII} Das Abbruchkriterium der Zerlegung, und somit die Genauigkeit, wurde auf $\delta = 4 - 6$ festgelegt und die daraus erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Referenzwerten, aus Berechnungen unter Verwendung der vollen Zweielektronenintegrale, verglichen. Die Geometrien wurden aus Referenz 152 entnommen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

Die Berechnungen an Cyclopropan mit Cholesky-Parametern von $\delta = 5$ und 6 können das Referenzspektrum, bis auf geringe Intensitätsunterschiede, reproduzieren. Die Lage und Form der Banden bleibt hierbei erhalten. Dies zeigt erneut, dass unter Verwendung der Cholesky-Zerlegung Anregungsenergien und Übergangsdipolmomente bis auf das gewählte Abbruchkriterium wiedergegeben werden können. Bei einem Cholesky-Parameter von $\delta = 4$ ändert sich jedoch das Signal zwischen 8 und 9 eV drastisch. Dieses Signal stammt aus einer Anregung aus dem Grundzustand in einen entarteten angeregten Zustand und wird somit durch den $\mathcal{A}$ -Term beschrieben. In einem externen Magnetfeld der Stärke $B = 1 \cdot 10^{-4} B_0$ ist die energetische Aufspaltung dieser Zustände durch die Zeeman-Beiträge in der Größenordnung des Magnetfeldes B . Wird ein Cholesky-Parameter von $\delta = 4$ gewählt, so ist die Energiedifferenz kleiner als die Genauigkeit der Cholesky-Zerlegung. In diesem Fall verschwinden die Informationen der Aufspaltung im numerischen Rauschen und es wird eine verkehrte energetische Reihenfolge der zuvor entarteten Zustände erhalten. Dadurch kehren sich die Vorzeichen des $\mathcal{A}$ -Signals um. Das durch diesen Vorzeichenwechsel gespiegelte Signal ist jedoch nicht erkennbar, da es an dieser Stelle mit einem weiteren, negativem $\mathcal{B}$ -Signal überlagert ist. Siehe dazu die getrennte Darstellung der $\mathcal{A}$ - und $\mathcal{B}$ -Signale in Referenz 152. Im Vergleich dazu werden die $\mathcal{B}$ -Signale zwischen 9 und 10 eV auch bei einem Parameter von $\delta = 4$ sehr gut abgebildet. Unter Verwendung der Cholesky-Zerlegung wird folglich das Mischen der Zustände durch die Symmetrierniedrigung des Magnetfeldes weiterhin adäquat beschrieben.

Dies zeigt sich auch anhand des Spektrums des Harnstoffs in Abbildung 4.16(b). Harnstoff besitzt keinen entarteten angeregten Zustand und das MCD-Spektrum enthält daher ausschließlich $\mathcal{B}$ -Signale, welche für alle gewählten Cholesky-Parameter reproduziert werden können.

Dennoch sollte, um belastbare Ergebnisse zu erhalten, bei der Simulation eines MCD-Spektrums unter

^{XII}Die Validierung der kanonischen ff-CC-MCD-Implementierung wurde durch den Vergleich mit störungstheoretischen Ergebnissen der Referenz 152 durchgeführt.¹⁴⁰

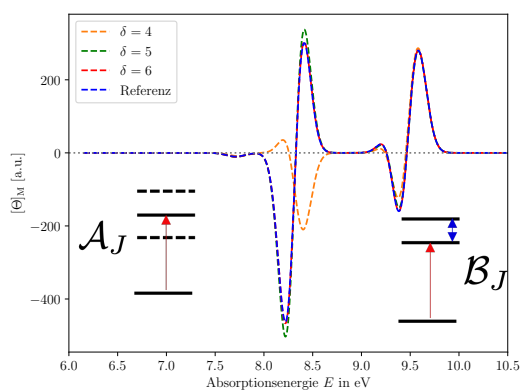
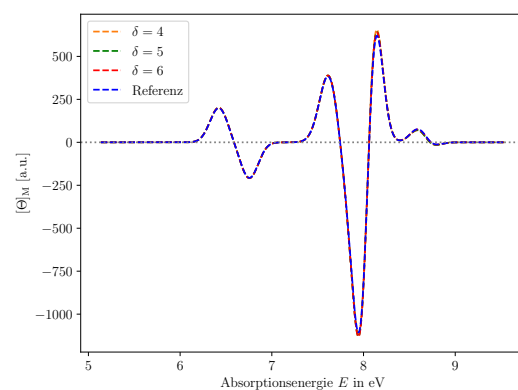
(a) Cyclopropan (Gauß-Funktion, $\sigma = 0,005$)(b) Harnstoff (Gauß-Funktion, $\sigma = 0,005$)

Abb. (4.16): MCD-Spektren von Cyclopropan und Harnstoff auf unc-aug-cc-pVDZ/ff-CD-CCSD-Niveau ($\delta = 4-6$) in einem externen Magnetfeld der Stärke $10^{-4} B_0$. Als Referenz wurde eine Rechnung unter Verwendung der vollen Zweielektronenintegrale verwendet.

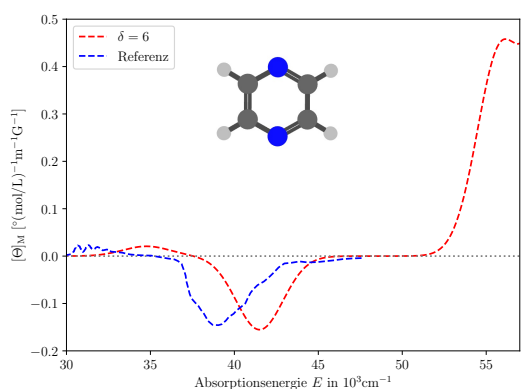
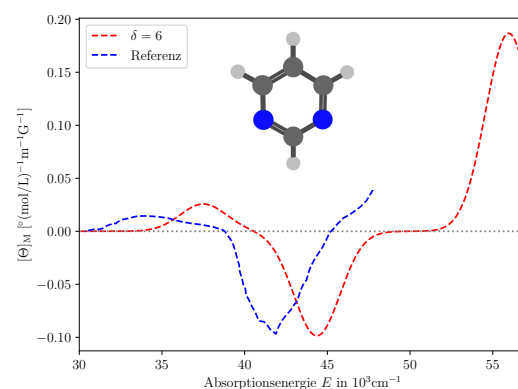
(a) Pyrazin (Gauß-Funktion, $\sigma = 0,009$)(b) Pyrimidin (Gauß-Funktion, $\sigma = 0,009$)

Abb. (4.17): MCD-Spektren von Pyrazin und Pyrimidin (rot) auf unc-aug-cc-pVTZ/ff-CD-CCSD-Niveau ($\delta = 6$) in einem externen Magnetfeld der Stärke $10^{-4} B_0$ im Vergleich zum experimentellen Spektrum in n-Heptan aus Referenz 374 (blau).

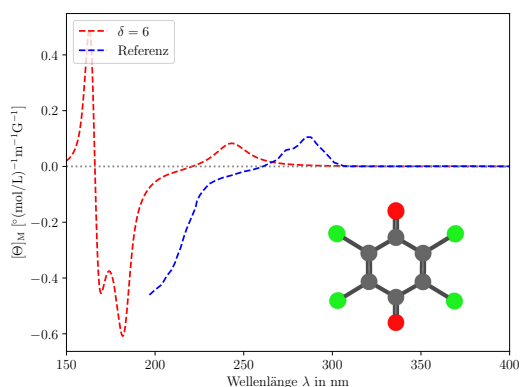
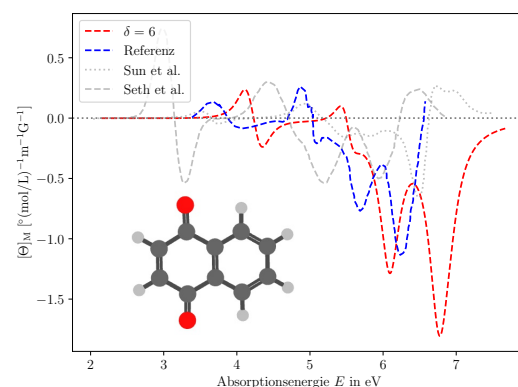
(a) Tetrachlor-p-Benzochinon (Lorentz-Funktion, $\sigma = 0,009$)(b) 1,4-Naphthochinon (Lorentz-Funktion, $\sigma = 0,006$)

Abb. (4.18): MCD-Spektren von Tetrachlor-p-Benzochinon auf unc-aug-cc-pVDZ/ff-CD-CCSD-Niveau ($\delta = 6$) und Naphthochinon (rot) auf unc-aug-cc-pVDZ/ff-CD-CC2-Niveau ($\delta = 6$) in einem externen Magnetfeld der Stärke $10^{-4} B_0$ im Vergleich zum experimentellen Spektrum aus Referenz 375 (blau). Die experimentellen Spektren wurden jeweils in Acetonitril und Cyclohexan aufgenommen. Zusätzlich sind für Naphthochinon die mittels DFT simulierten Spektren aus den Referenzen 138 und 149 dargestellt (grau).

Verwendung der Cholesky-Zerlegung das Abbruchkriterium mindestens eine Größenordnung kleiner sein, als das Magnetfeld. Für die hier verwendeten Magnetfeldstärken von $10^{-4} B_0$ gewährleistet die Wahl eines Cholesky-Parameters von $\delta = 6$ die Berechnung von Anregungsenergien und Übergangsdipolmomenten mit hoher Genauigkeit und somit eine Simulation der MCD-Spektren, weshalb dieser in den folgenden Anwendungsbeispielen verwendet wurde. Unter der Wahl dieser Parameter ermöglicht die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Cholesky-Zerlegung die Berechnung von Systemen mittels ff-CD-CC, welche zuvor aufgrund der hohen Rechenanforderungen nicht zugänglich waren.

Die Abbildungen 4.17 und 4.18 zeigen die MCD-Spektren von Pyrazin, Pyrimidin, Tetrachlor-p-Benzochinon und Naphthochinon. Die Geometrie von Tetrachlor-p-Benzochinon wurde aus Referenz 312 entnommen. Für die Moleküle Pyrazin, Pyrimidin und 1,4-Naphthochinon wurde eine feldfreie Geometrieoptimierung auf 6-31G*/B3LYP-Niveau mittels QCHEM³²⁷ durchgeführt. Um die simulierten Spektren den experimentellen Spektren zuverlässig zuordnen zu können, sollen folgende Kriterien gegeben sein: (a) Das Vorhandensein sämtlicher experimenteller Signale, (b) die Übereinstimmung der Lage der Banden bis auf eine konstante Verschiebung und (c) die Übereinstimmung der relativen Intensitäten der Banden zueinander.

An dieser Stelle sollen zunächst die Spektren der stickstoffhaltigen Heterozyklen Pyrazin und Pyrimidin diskutiert werden. Beide Referenzspektren besitzen eine schwache positive Bande bei kleinen Wellenzahlen und eine benachbarte negative Bande größerer Intensität. Zusätzlich wird ein weiteres Signal bei $55 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ vorhergesagt, welches außerhalb des experimentell gemessenen Energiebereichs liegt, jedoch zumindest für Pyrimidin erahnt werden kann. Generell weisen die Spektren eine sehr ähnliche Struktur auf, wobei die Signale jeweils um etwa $4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ zueinander verschoben sind. Diese Energiedifferenz entspricht 10 mE_h und legt somit die benötigte Genauigkeit der Simulation fest, um diese Signale zu unterscheiden. Obwohl die auf dem ff-CD-CCSD-Niveau simulierten Spektren etwa um diese Größenordnung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind, kann aus der relativen Lage der Signale eine eindeutige Zuordnung der Moleküle erfolgen. Die konstante Blauverschiebung entspringt hierbei aufgrund mehrerer Fehlerquellen. Zunächst wurde der Lösungsmittelleffekt in der Simulation nicht berücksichtigt. Des Weiteren muss der verbleibende Basissatzfehler und Methodenfehler korrigiert werden, um quantitative Ergebnisse zu erhalten.

Das Spektrum für Tetrachlor-p-Benzochinon lässt ähnliche Rückschlüsse zu. Erneut ist eine Blauverschiebung derselben Größenordnung zu beobachten, jedoch kann das Spektrum gut reproduziert werden. Auch hier lässt das experimentelle Spektrum ein Signal im UV-Bereich vermuten, welches in der Simulation als Überlagerung mehrerer β -Signale gegeben ist.¹⁴⁶

Das letzte untersuchte Molekül ist 1,4-Naphthochinon. Die entsprechende Rechnung besitzt unter Verwendung der unc-aug-cc-pVDZ-Basis schon 330 Basisfunktionen. Aufgrund der Systemgröße wurde es folglich auf dem approximativen Coupled-Cluster-Niveau via ff-CD-CC2 behandelt. Das Spektrum weist eine komplexe Struktur mit einer Vielzahl von Signalen auf. Analog zur Diskussion der vorherigen Spektren sind die Banden zu höheren Energien verschoben. Während CC2 die Anregungsenergie adäquat wiedergibt, zeigen sich Herausforderungen bei der Beschreibung der Übergangsdipolmomente. Diese sind maßgeblich für die Intensität des Spektrums, welche in dieser Analyse deutlich überschätzt wird. Zudem wird nicht nur die Größenordnung der Intensität überschätzt, sondern auch die relative Intensität der ersten beiden Signale vertauscht. Dennoch kann die Feinstruktur des Spektrums durch den gewählten ff-CD-CC2-Ansatz beschrieben werden und ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der Spektrallinien. Dies steht im klaren Kontrast zu den DFT-Methoden, denn die in den Referenzen 138 und 149 simulierten Spektren weisen vor allem für den Hochenergiebereich starke Abweichungen auf (vgl. Abb. 4.18(b)). Dieser Bereich zeichnet

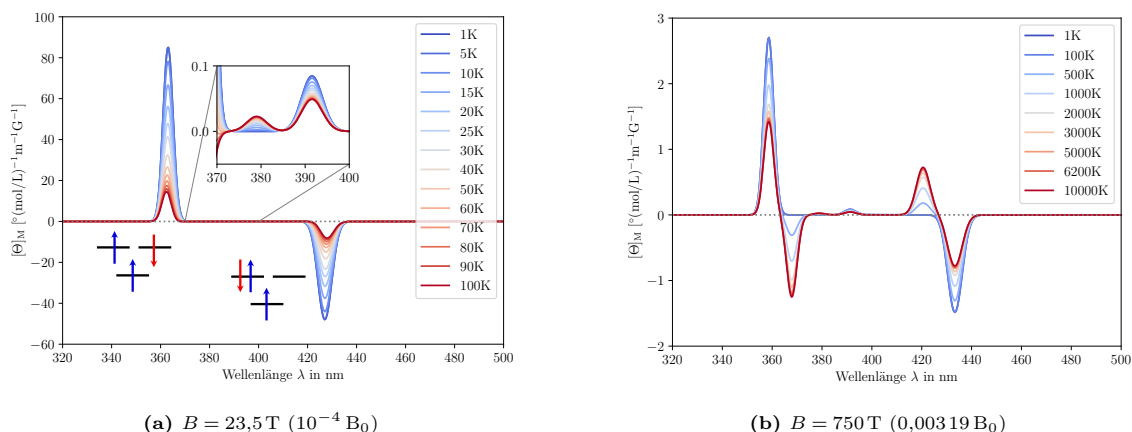


Abb. (4.19): MCD-Spektrum (Gauß, $\sigma = 0,001$) des CH-Radikals auf unc-aug-cc-pVTZ/ff-CCSD-Niveau in einem externen Magnetfeld. Für die Geometrie wurde eine Geometrieoptimierung auf aug-cc-pVQZ/CCSD-Niveau ohne ein externes Feld durchgeführt.

sich durch eine hohe Zustandsdichte aus, in der viele $\pi\pi^*$ -Anregungen zu dem Spektrum beitragen.^{149,375} Dies unterstreicht die Relevanz der Beschreibung der Elektronenkorrelation, um experimentelle MCD-Spektren zu reproduzieren, was im Einklang mit den Beobachtungen von Ghidinelli et al.³⁷⁶ steht.

Zusammengefasst konnte gezeigt werden, dass die CD-basierte Implementierung die Spektren der kanonischen Implementierung reproduzieren kann. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass die Cholesky-Parameter so gewählt werden, dass die Aufspaltung der Zustände noch aufgelöst werden kann. Hierfür wird ein Abbruchkriterium empfohlen, das mindestens eine Größenordnung größer ist als die angelegte Feldstärke. Mit den hier vorgestellten Entwicklungen der CC-Methoden in Kombination mit der Cholesky-Zerlegung konnten MCD-Spektren von größeren Molekülen Pyrazin, Pyrimidin, Tetrachlor-p-Benzochinon und 1,4-Naphthochinon simuliert werden. Alle Spektren zeigen, abgesehen von einer verbleibenden Verschiebung, eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Referenzspektren, wobei die Relevanz der Korrelationseffekte deutlich wurde. Der hier vorgestellte ff-Ansatz ermöglicht somit die Berechnung hochgenauer CC-Spektren für ausgedehnte Systeme, deren Größe mit den Systemen vergleichbar ist, welche über störungstheoretische Ansätze behandelt werden.^{376,377}

Bisher wurden ausschließlich geschlossenschalige Moleküle betrachtet. Die Beschreibung offenschaliger Moleküle in fast entarteten Grundzuständen benötigt die zusätzliche Berücksichtigung des $\mathcal{C}$ -Terms.^{306,368,378} Im Rahmen des ff-Ansatzes ist die Berücksichtigung des $\mathcal{C}$ -Terms im Prinzip unkompliziert. Es wird die Berechnung eines MCD-Spektrums für jeden Mikrozustand eines Systems durchgeführt und das endgültige Spektrum durch die Überlagerung der über die Boltzmannstatistik gewichteten Spektren der Mikrozustände bei gegebener Temperatur aufgebaut.¹³⁹ Dies führt dazu, dass die Form des MCD-Spektrums temperaturabhängig ist. Die Berechnung eines temperaturabhängigen MCD-Spektrums für ein offenschaliges Molekül soll hier anhand des CH-Radikals beispielhaft gezeigt werden. Das Radikal besitzt ein ungepaartes Elektron in einem entarteten $^2\Pi$ -Grundzustand. Das entsprechende MCD-Spektrum ist in Abbildung 4.19(a) für verschiedene Temperaturen dargestellt und stellt eine gewichtete Superposition der Einzelspektren dar, in denen jeweils die Anregungen aus den besetzten $^2\Pi_{-1}$ - und $^2\Pi_{+1}$ -Zuständen stattfinden. Das Gesamtspektrum ist durch zwei Banden bei 363 nm und 427 nm Wellenlängen charakterisiert. Durch einen Anstieg in der Temperatur und der zunehmenden Besetzung des höherliegenden $^2\Pi_{+1}$ -Zustands sinkt die Intensität dieser.

Die Temperaturabhängigkeit kann generell gezielt genutzt werden, um Informationen über die Aufspaltung

des Grundzustands zu gewinnen. Häufig wird dies für Übergangsmetallkomplexe verwendet, um die Feinstruktur, die durch Aufspaltung der entarteten Niveaus durch Spin-Bahn-Kopplung verursacht wird, aufzuklären. Die hier vorgestellte Arbeit bildet somit einen wichtigen Grundstein für die Beschreibung von offenschaligen Molekülen und deren komplexen elektronischen Zuständen. Insbesondere sollen weiterführende Arbeiten die Relativistik in Anwesenheit endlicher Magnetfelder genauer untersuchen, sodass die Beschreibung solcher Systeme durch hochgenaue relativistische ff-(CD)-CC-Methoden ermöglicht wird.

4.2.2. MCD-Spektroskopie in starken Magnetfeldern

Eine Anwendung der MCD-Spektroskopie findet sich nicht nur in schwachen magnetischen Feldern, sondern auch in starken Magnetfeldern wieder. Die erste Entdeckung eines magnetischen weißen Zwergs basierte auf der Auswertung der Polarisationsseigenschaften dessen Lichts.²³ Die zu diesem Zweck verwendete Spektropolarimetrie¹²⁹ ist eine mit der MCD-Spektroskopie eng verwandte Methode. Durch die Beobachtung des Lichts entlang der Magnetfeldachse kann die Polarisation gemessen werden, welche dem magnetischen zirkularem Dichroismus entspricht.

In den Jahrzehnten nach dem ersten Nachweis wurden zahlreiche magnetische weiße Zwerge über die Spektropolarimetrie identifiziert.^{2,5,130} Hierbei wurde ausgenutzt, dass über die Aufspaltung der Energieniveaus und die damit auftretende zirkuläre Polarisation die Stärke des Magnetfeldes bestimmt werden kann. Diese Methode hat den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer Empfindlichkeit Feldstärken bis hinunter zu einigen Tesla messen kann.³⁷⁹ Diese Feldstärken können im Gegensatz dazu mithilfe der Auswertung der Zeeman-Aufspaltung der Banden der Absorptionsspektren nicht aufgelöst werden kann. Die Arbeiten befassten sich insbesondere mit der Beschreibung der H-^{131,132} und He-Atmosphären,¹³³ aber auch mit der Beschreibung von metallhaltigen weißen Zwergen¹³⁴ sowie mit dem Nachweis molekularer Spezies.^{55,135,136}

Beispielsweise diskutieren Berdyugina et al.⁵⁵ sowie Vornanen et al.¹³⁵ das Auftreten von CH-Banden in dem MCD-Spektrum des weißen Zwergs G99-37 und bestimmen die Feldstärke und Temperatur auf etwa 750 T und 6200 K. Die Simulation des MCD-Spektrums des CH-Radikals in diesem Feld mithilfe der in dieser Arbeit entwickelten Methoden auf unc-aug-cc-pVTZ/ff-CCSD-Niveau ist in Abbildung 4.19(b) für verschiedene Temperaturen dargestellt. Das Spektrum weist deutliche Unterschiede zu dem Spektrum des schwachen Magnetfeldes in Abbildung 4.19(a) auf. Zunächst ist für sehr kleine Temperaturen ausschließlich das Spektrum des Grundzustandes zu sehen. Aufgrund des höheren energetischen Abstandes beider Energieniveaus erfolgt die Besetzung des höherliegenden Zustandes ($^2\Pi_{+1}$) erst bei deutlich höheren Temperaturen, wodurch in Abbildung 4.19(b) für steigende Temperaturen weitere Signale im Spektrum auftreten. Da bei sehr kleinen Feldstärken die Banden der beiden Zustände annähernd dieselbe Wellenlänge aufweisen, sorgte die Besetzung des $^2\Pi_{+1}$ -Zustandes aufgrund des umgekehrten Vorzeichens des MCD-Signals zu einer Intensitätsabnahme. Innerhalb eines Felds von 750 T werden jedoch aufgrund der energetischen Separation zwei getrennte Signale im Gesamtspektrum aufgelöst. Bei 6200 K kann das hier simulierte Spektrum das gemessene Spektrum der zirkulären Polarisation des weißen Zwergs G99-37 gut reproduzieren (vgl. Abbildung 2 und 3 der Referenz 135). Dennoch ist es trotz einer Magnetfeldstärke von 750 T möglich für dieses System das Spektrum durch die linearen Zeeman-Effekte zu modellieren, wie es in Referenz 55 gezeigt wurde. Für stärkere Magnetfelder gewinnt der Beitrag des diamagnetischen Terms im Hamiltonoperator zunehmend an Bedeutung. Als Folge dessen sind die hier entwickelten ff-Methoden zur Simulation von Spektren unter Anwesenheit stärkerer Felder unabdingbar, da der störungstheoretische Ansatz zusammenbricht, wenn die Störung nicht mehr klein ist. In welcher Art und Weise das Magnetfeld die Struktur des MCD-Spektrums verändert, wird im Folgenden repräsentativ anhand des

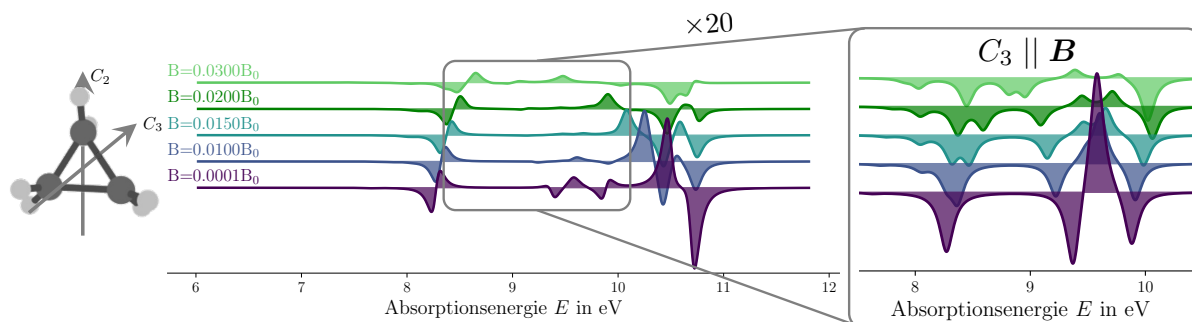


Abb. (4.20): Darstellung des MCD-Spektrums von Cyclopropan auf aug-cc-pVDZ/CCSD-Niveau für verschiedene Feldstärken. Zusätzlich ist ein um den Faktor 20 vergrößerter Ausschnitt des Teilspektrums dargestellt, in dem das Magnetfeld parallel zur C_3 -Achse des Cyclopropan (vgl. gezeigte Molekülstruktur) ausgerichtet ist.

Cyclopropan-Moleküls diskutiert. Die Berechnungen wurden hierbei in Vorbereitung auf eine gemeinsame Veröffentlichung¹⁴⁰ von Laura Grazioli durchgeführt.

Abbildung 4.20 stellt die Veränderungen des MCD-Spektrums von Cyclopropan in einem variierenden Magnetfeld von 235 bis 7501 T (0,001 bis 0,030 B_0) dar. Ausgehend von einem schwachen magnetischen Feld veranschaulicht diese Graphik die Entwicklung der Spektrallinien in Abhängigkeit von der Feldstärke. Um diese komplizierte Linienstruktur und die Auswirkungen der Magnetfeldstärke auf das Spektrum zu verstehen, muss der Einfluss der einzelnen Beiträge entschlüsselt werden. Ein MCD-Spektrum ist gegeben als Überlagerung dreier Teilspektren, bei denen das Magnetfeld jeweils entlang der drei Raumkoordinaten ausgerichtet ist.^{XIII} In diesem Fall existieren zwei Orientierungen, welche innerhalb der Molekülebene liegen. Zum Verständnis des Gesamtspektrums ist es jedoch ausreichend, nur eines der beiden Teilspektren zu diskutieren, da die zweite Orientierung aufgrund der Symmetrie des Cyclopropan-Moleküls ein fast identisches Teilspektrum liefert. In diesem Fall wird die Orientierung gewählt, in der das Magnetfeld entlang der C_2 -Achse ausgerichtet ist. Die dritte Orientierung, in welcher das Magnetfeld senkrecht zur Molekülebene (parallel zur C_3 -Achse) ausrichtet ist, ist maßgeblich für die Signale im Bereich zwischen 8 eV und 10 eV verantwortlich. Dieses Teilspektrum ist in Abbildung 4.20 zusätzlich als vergrößerter Ausschnitt dargestellt, welcher um den Faktor 20 skaliert wurde, und soll zunächst diskutiert werden. Um die Veränderungen der MCD-Signale zu verstehen, ist es sinnvoll die Energie der entsprechenden MCD-aktiven Zustände als Funktion des Magnetfeldes zu betrachten. Dies ist in Abbildung 4.21(b) dargestellt.

Das erste auftretende Signal bei $\approx 8,25$ eV entspricht der Überlagerung zweier Banden der Anregungen des Grundzustandes in die 3^1B und 4^1B angeregten Zustände. Bei Erhöhung der Magnetfeldstärke bleibt die Anregungsenergie in den 3^1B -Zustand relativ konstant, da der 3^1B -Zustand und der Grundzustand um etwa das gleiche Maß destabilisiert werden, während der Übergang zum 4^1B -Zustand zu höheren Energien verschoben wird. Dies führt zu einer Aufspaltung der sich zuvor überlappenden Signale in zwei Banden für steigende Magnetfeldstärken, was mit einer Abnahme der Intensität einhergeht. Das zweite interessante Signal bei $\approx 9,3$ eV (5^1B) wird dagegen zu niedrigeren Energien verschoben, bis sich die Zustände 5^1B und 4^1B bei höheren Magnetfeldstärken zu vermischen beginnen. Das ausgeprägte A-Signal bei $\approx 9,5$ eV stammt von den Zuständen 6^1B und 7^1B , die im Nullfeld nahezu entartet sind. Auch hier führt das

^{XIII}Es ist zu beachten, dass in einem starken Magnetfeld nicht zu erwarten ist, dass die Moleküle isotrop im Raum verteilt sind, da die freie Rotation durch das Magnetfeld gehindert wird. Dennoch wird an dieser Stelle angenommen, dass Gleichung 2.286 gültig ist.

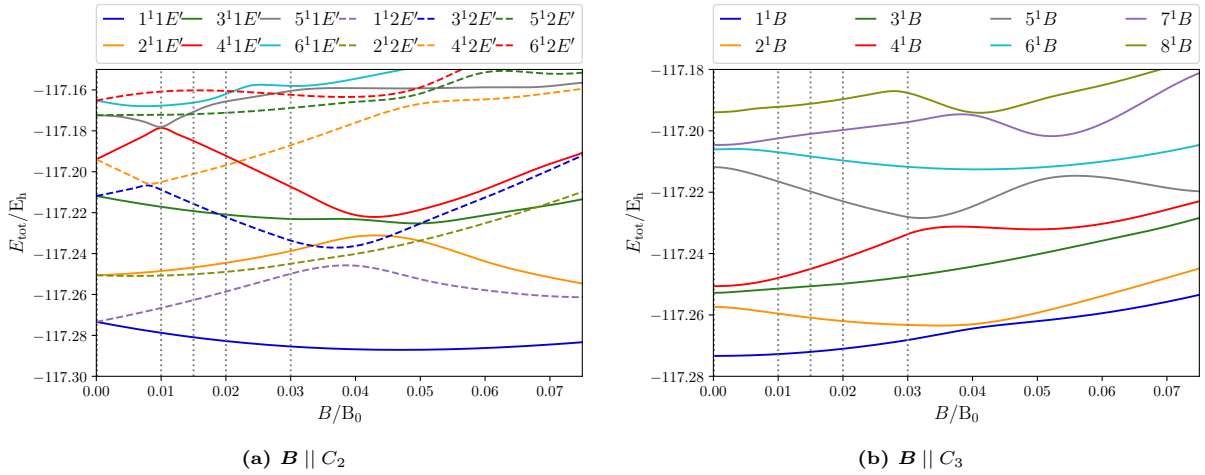


Abb. (4.21): Darstellung der ersten MCD-aktiven angeregten Zustände für die Orientierungen parallel zu der C_3 - beziehungsweise der C_2 -Achse des Cyclopropan, berechnet auf aug-cc-pVDZ/CCSD-Niveau.

Auseinandergehen der Zustände zu einem Aufspalten des MCD-Signals mit einer Abnahme der Intensität. Die letzte negative Bande bei etwa $\approx 9,85$ eV stammt vom Übergang in den 8^1B -Zustand.

Die Veränderungen der Banden dieses Spektrums lassen sich über die entsprechenden angeregten Zustände nachvollziehen. Das Magnetfeld verringert oder erhöht die Anregungsenergie, was zu einer Verschiebung der entsprechenden Spektrallinien und in einigen Fällen zu einer Aufspaltung der überlagerten Signale in ihre Komponenten führt.

Anders verhält es sich für die verbleibenden Signale des Gesamtspektrums, welche aus dem Teilspektrum, in dem das Magnetfeld entlang der C_2 -Achse orientiert ist, stammen. Abbildung 4.21(a) zeigt, dass der Verlauf der Energie der angeregten Zustände deutlich involvierter ist, da nun vermiedene Kreuzungen und Mischungen auftreten. Bei sehr kleinen Feldstärken können vier $\mathcal{A}$ -Signale identifiziert werden. Die zwei Intensiveren liegen bei $\approx 8,3$ eV ($2^1E'$ und $2^2E'$) und $\approx 10,43$ eV– $10,63$ eV ($5^1E'$ und $5^2E'$ sowie $6^1E'$ und $6^2E'$), wobei letztere Bande wiederum aus zwei sich überlappenden Signalen besteht. Die beiden Schwächeren liegen bei $\approx 9,36$ eV ($3^1E'$ und $3^2E'$) und $\approx 9,85$ eV ($4^1E'$ und $4^2E'$) und überlappen mit den Signalen des zuvor diskutierten Teilspektrums. Wie anhand Abbildung 4.21(a) zu sehen, verhalten sich die Zustände im Bereich niedriger Energie analog zur vorangegangenen Diskussion. Die zuvor entarteten Zustände spalten in einem Magnetfeld auf und analog dazu die MCD-Signale. Die Zustände im Hochenergiebereich unterliegen nun jedoch zusätzlich vermiedenen Kreuzungen. Bei etwa $0,01 B_0$ treten diese zwischen den Zuständen $3^2E'$ und $4^2E'$ sowie $4^1E'$ und $5^1E'$ auf, mit weiteren auftretenden vermiedenen Kreuzungen für höhere Feldstärken. Durch das Mischen der Zustände können zuvor MCD-inaktive Zustände, durch die partielle Übernahme des Übergangsdipolmoments, sichtbar werden. Infolgedessen resultiert ein komplexes Spektrum verschiedener, verschobener und überlappender Signale. Diese Feinstruktur kann nicht durch den simplen Vergleich mit störungstheoretisch berechneten Spektren vorhergesagt werden.

Insgesamt konnte anhand des CH-Radikals gezeigt werden, dass mithilfe der entwickelten ff-CC-Methoden die spektropolarimetrischen Spektren von Molekülen auf weißen Zwergen als MCD-Spektrum mit moderaten Magnetfeldstärken simuliert werden können. Die Veränderung des MCD-Spektrums für starke Magnetfelder wurde am Beispiel von Cyclopropan diskutiert. Die Aufspaltung der Zustände, vermiedene Kreuzungen und die Mischung von Zuständen gleicher Symmetrie sowie die starke Verschiebung der Banden, durch nicht-lineare Feldeffekte, wie sie auch für Absorptionsspektren auftreten, sorgen für ein komplexes Spektrum, in

welchem die Signale nicht trivial zuzuordnen sind. Mit der hier vorgestellten Entwicklung der ff-CD-CC-Methoden wurde ein Grundstein gelegt, um Referenzspektren in starken Magnetfeldern zu generieren, die potentiell die Entdeckung von Atomen oder sogar Molekülen auf stark magnetischen weißen Zwergen unterstützen kann.

4.3. Exkurs: Untersuchung ungewöhnlicher Molekularstrukturen in Magnetfeldern

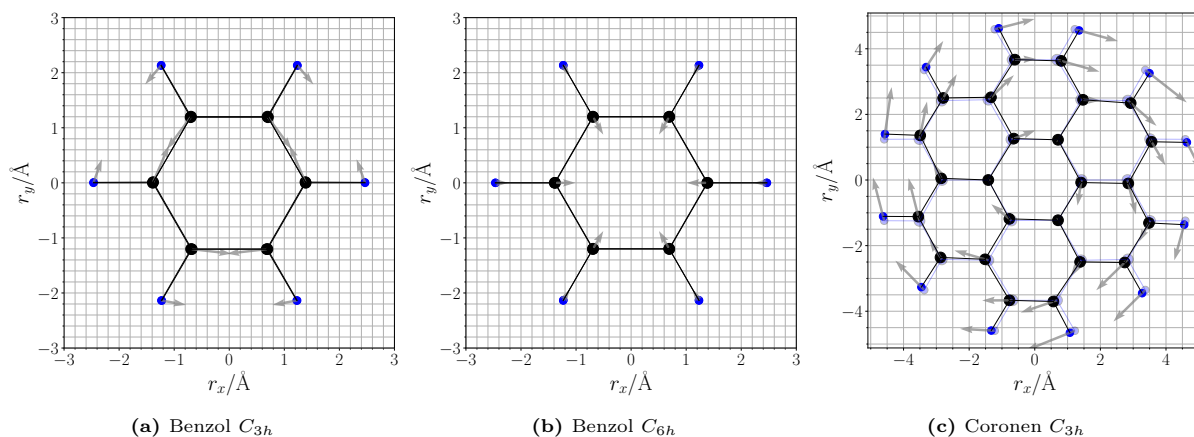


Abb. (4.22): Die feldfreie Gleichgewichtsgeometrie (hellblau hinterlegt) und die ff-Gleichgewichtsgeometrie für die Moleküle Benzol und Coronen in einem senkrecht zur Molekülebene ausgerichteten Magnetfeld einer Stärke von $0,1 B_0$. Die Pfeile stellen die Veränderungen der Struktur dar und sind für Benzol und Coronen um den Faktor 50 respektive 10 skaliert.

Starke Magnetfelder führen zu einer Veränderung der elektronischen Struktur von Molekülen. Der diamagnetische Term des Hamiltonoperators hat einen druckartigen Effekt in den Richtungen senkrecht zum Magnetfeld (vgl. Anhang A.1), wodurch die Molekülorbitale wiederum deformiert werden.⁷⁶ Des Weiteren werden über den Spin-Zeeman-Term hohe Spinzustände stabilisiert und auch das Auftreten der senkrechten paramagnetischen Bindung²² als neuer Bindungsmechanismus führt insgesamt zur Ausbildung exotischer chemischer Strukturen im Magnetfeld, welche sich deutlich von den feldfreien Strukturen unterscheiden können. Das zeigten beispielsweise die Heliumstrukturen in Abschnitt 4.1.1. Mithilfe einer Geometrieoptimierung ist die Gleichgewichtsgeometrie eines Moleküls zugänglich.

Die ersten Entwicklungen zu analytischen Geometrieoptimierungen in starken Magnetfeldern wurden von Tellgren et al.⁵⁹ und Irons et al.⁷³ vorgestellt, welche jeweils ff-Gradienten auf HF- und DFT-Niveau einführten. In dieser Arbeit erfolgt die Erweiterung auf ff-CD-HF-Gradienten durch die Cholesky-Zerlegung der Ableitungsintegrale (siehe Abs. 2.5 und 3.1.2). Die Anwendung dieser Methode soll im Folgenden an repräsentativen Beispielen gezeigt werden.

Zunächst wird die Leistungsfähigkeit des CD-Ansatzes gezeigt. Hierzu wird ein Vergleich mit der kanonischen Implementierung des ff-HF-Gradienten in CFOUR^{83,237} anhand des geschlossenschaligen Benzolmoleküls ($M_S = 0$) in der unc-aug-cc-pVDZ-Basis ($N = 276$) mit einem senkrecht zur Molekülebene ausgerichteten Magnetfeld der Stärke $0,1 B_0$ durchgeführt. Die Effizienz der CD-Implementierung ($\delta = 6$) wird direkt deutlich. Diese Version setzt die Rechenzeit für eine Iteration von 66 Minuten auf 39 Minuten herab. Über mehrere Optimierungszyklen bedeutet dies eine Beschleunigung um mehrere Stunden.

Die entsprechenden Resultate der Geometrieoptimierung sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Die Geometrieoptimierung liefert eine Struktur der C_{3h} -Punktgruppe mit einer Energie von $-230,622\,521\,E_h$ (Abb. 4.22(a)). Im Vergleich zur feldfreien Struktur bilden sich alternierende CC-Bindungsabstände aus, welche von $1,389\text{ \AA}$ auf $1,359\text{ \AA}$ und $1,406\text{ \AA}$ übergehen. Analog dazu verschieben sich die substituierenden Wasserstoffatome. Der Grund hierfür ist die Stabilisierung der antibindenden Orbitale des Benzols und somit die Destabilisierung des π -Elektronensystems. Dies führt ultimativ zu einer Lokalisierung des zuvor delokalisierten Systems und der Ausbildung dreier isolierter Doppelbindungen.

Die hier erhaltenen Ergebnisse stehen im Kontrast zu früheren Beobachtungen der Referenzen 59 und 73, welche das System jeweils in der 6-31G**- und der hier verwendeten unc-aug-cc-pVDZ-Basis untersuchten. Wird das System auf eine C_{6h} -Punktgruppe beschränkt, dann ergibt sich das dort beobachtete Bild 4.22(b). Unter dieser Symmetriestreiktion können die Ergebnisse reproduziert werden. Es resultiert eine symmetrische Verschiebung zu kürzeren Bindungsabständen. Jedoch weist die Struktur eine geringfügig höhere Energie von $-230,622\,466\,E_h$ auf und ist somit nicht die Gleichgewichtsgeometrie.^{XIV} Dies veranschaulicht einen wesentlichen Aspekt: Die Gleichgewichtsgeometrie in Anwesenheit eines Magnetfeldes kann die Symmetrie des feldfreien Moleküls brechen. Die Punktgruppe ist *a priori* nicht bekannt, weshalb es essentiell ist, die Geometrieoptimierung von einem Zustand ohne Symmetrie zu starten.

Bis jetzt sind nach bestem Wissen des Autors die größten publizierten *ab-initio* Geometrieoptimierungen Benzol⁷³ (unc-aug-cc-pVDZ-Basis), Cyclooctatetraen³⁸⁰ (aug-cc-pVDZ-Basis) und He₁₉²³⁵ in der unc-aug-cc-pVTZ-Basis.^{XV} Hier soll das Potential der CD-Implementierung anhand der Geometrieoptimierung von Coronen in der unc-6-31G-Basis ($N = 576$) gezeigt werden. Das Magnetfeld der Stärke $0,1\,B_0$ ist erneut senkrecht zur Molekülebene ausgerichtet. Abbildung 4.22(c) zeigt für Coronen eine mit dem Benzolmolekül vergleichbare Reaktion auf das externe Magnetfeld. Das Kerngerüst ist verhältnismäßig rigide, wird aber zu alternierenden Bindungsabständen deformiert. Eine kleine Verschiebung des Kerngerüsts zeigt jedoch drastische Auslenkungen für die äußeren Ringsegmente und somit eine signifikant unterschiedliche Struktur im Vergleich zur feldfreien Geometrie.

Dies veranschaulicht neben der starken Veränderung der Bindungssituation die technischen Schwierigkeiten, die bei Geometrieoptimierungen im Magnetfeld auftreten. Ein zentrales Problem besteht darin, dass eine geeignete Startgeometrie und die Symmetrie des Systems unbekannt sind, was dazu führt, dass, wenn beispielsweise die feldfreie Gleichgewichtsgeometrie als Startgeometrie verwendet wird, die Optimierungsalgorithmen in einer Position der Potentialhyperfläche starten, welche weit von dem Minimum entfernt sein kann. Solche Startgeometrien sind anspruchsvoll für die zugrundeliegenden Algorithmen und sorgen für Instabilitäten, insbesondere da die Implementierung innerhalb von CFOUR die Hessematrix zurzeit nicht berücksichtigt.^{XVI}

Perspektivisch soll weiterführend die Aufhebung dieser technischen Schwierigkeiten erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Berücksichtigung der schon erwähnten Hessematrix, um - besonders für sehr flache Potentialhyperflächen - die Schrittweite eines Optimierungszyklus zu kontrollieren. Die Referenzen 236 und 380 schlagen des Weiteren die Verwendung einer Konformerensuche vor. Diese generiert viele mögliche Strukturen, welche unabhängig von der feldfreien, chemischen Intuition erstellt werden können, um das globale Minimum der Potentialhyperfläche zu finden.

^{XIV}Testrechnungen weisen auf eine zunehmende Stabilisierung der C_{3h} -Geometrie in einem stärkeren Magnetfeld hin.

^{XV}Die Optimierung größerer Systeme ist durch die semi-empirischen Methoden von Cheng und Wibowo-Teale³⁸⁰ zugänglich.

^{XVI}Aufgrund dieser technischen Limitierung wurde entgegen oben genannter Punkte für Coronen eine C_{3h} -Punktgruppe vorgegeben. Es wurde geprüft, dass diese Lösung eine niedrigere Energie als eine Geometrieoptimierung innerhalb der C_{6h} -Punktgruppe liefert, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine stabilere Geometrie niedrigerer Symmetrie existiert.

Neben diesen Entwicklungen sind vor allem im Magnetfeld Korrelationseffekte von besonderer Bedeutung für die Geometrie, wie dies bereits in Abschnitt 4.1.1 oder durch Referenz 76 gezeigt wurde. Die Erweiterung der hier vorgestellten Methoden auf ff-CD-CC-Gradienten nach Schnack-Petersen et al.¹¹⁸ kann grundsätzlich ohne größere Schwierigkeiten vorgenommen werden und ist Teil geplanter, zukünftiger Arbeiten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Simulation von Absorptionsbanden von Atomen und Molekülen auf stark magnetischen weißen Zwergen ist eine sehr anspruchsvolle Aufgabe. Auf magnetischen weißen Zwergen können Magnetfelder einer Stärke von bis zu etwa 94000 T auftreten.^{5,10–12} Die für diese Simulationen erforderlichen Berechnungen benötigen unter der Verwendung von ff-Methoden einen großen Speicherbedarf und Rechenaufwand, sodass Rechnungen, die im feldfreien Fall routinemäßig durchgeführt werden können, unter Umständen im Magnetfeld nicht mehr umsetzbar sind. Das durch quantenchemische Rechnungen zugängliche Anwendungsgebiet ist insbesondere für die Simulation von Spektren magnetischer weißer Zwerge eingeschränkt, da hierzu aufgrund der benötigten Genauigkeit Coupled-Cluster-Rechnungen notwendig sind, welche ein steiles Skalenverhalten des Rechenaufwands aufweisen. Zusätzlich treten auf weißen Zwergen dichte Wasserstoff- oder Heliumatmosphären sowie sehr hohe Temperaturen auf.^{5–9} Die Simulation der Umgebung, also des Drucks, der Temperatur und des Magnetfelds, ist entscheidend, um die Lage und Form der Absorptionsspektren modellieren zu können.

Daher wurden in dieser Arbeit Methoden entwickelt, um die vorherrschenden speichertechnischen Restriktionen bei ff-CC-Berechnungen aufzuheben und somit die Vorhersage solcher Spektren auch für größere oder elektronenreichere Systeme zu ermöglichen. Die Aufhebung der rechentechnischen Limitationen wurde durch eine Reihe neuer Werkzeuge realisiert, d.h. durch algorithmische und technische Entwicklungen sowie Näherungen, welche dabei die Genauigkeit im wesentlichen unverändert lassen.

Zu diesen Entwicklungen zählt die Cholesky-Zerlegung der Zweielektronenintegrale über London-Orbitale, welche zugleich der zentrale Ansatz ist, der in dieser Arbeit verwendet wurde. Die Cholesky-Zerlegung besitzt den Vorteil, dass die Abspeicherung der vollen Zweielektronenintegrale sowohl in der AO- als auch der MO-Basis durch die Repräsentation der Integrale über die Cholesky-Vektoren umgangen werden kann. Da die Zweielektronenintegrale häufig einen Großteil des benötigten Speicherbedarfs beanspruchen, resultiert dies in einer drastischen Abnahme der Rechenanforderungen und einer Zunahme der potentiellen Anwendungsmöglichkeiten. Aufgrund der rigorosen Fehlerkontrolle und somit einer kontrollierbaren Genauigkeit der Näherung sowie der Flexibilität der *on-the-fly* bestimmten Cholesky-Basis, welche sich an die Veränderung der Zweielektronenintegralmatrix aufgrund des Magnetfeldes anpasst, bewies sich die Cholesky-Zerlegung als eine hervorragende Methode für die Anwendungen dieser Arbeit.

Um für die Spektrenvorhersage die Spektrallinien von Metallen oder sogar Molekülen zu berechnen, wurde eine Reihe an ff-CD-Methoden implementiert, darunter die *post*-HF-Methoden ff-EOM-CC2 und ff-EOM-CCSD,²⁰⁴ welche die korrelierte Beschreibung der Grundzustands- und Anregungsenergien sowie die Bestimmung von Moleküleigenschaften ermöglichen. Um eine optimale Rechenzeit und Speichernutzung der Berechnungen zu ermöglichen, wurden in Kombination mit der Cholesky-Zerlegung weitere technische Entwicklungen eingeführt:

- Die numerisch stabile und effiziente Integralberechnung konnte unter Verwendung der Hilfs-Boys-Funktion und durch die Einführung von Screening-Verfahren für Integrale über London-Orbitale sichergestellt werden.¹⁷⁷

-
- Die *Shared-Memory*-Parallelisierung der zeitaufwändigsten Rechenschritte, d.h. der Matrixmultiplikation und -transposition, sowie eine *Distributed-Memory*-Parallelisierung zur Lösung der EOM-Gleichungen wurde umgesetzt.
 - Zwei Methoden zur Konvergenzbeschleunigung der Coupled-Cluster-Gleichungen wurden durch Verwendung von CCSD-Subiterationen oder einer approximativen Jacobimatrix implementiert. Beide Methoden sind kompetitive Alternativen zu DIIS, bei denen die Abspeicherung mehrerer Sätze an Amplituden umgangen werden kann, was insbesondere für CD-Anwendungen vorteilhaft ist, da in diesem Fall die Amplituden die speicherlimitierenden Tensoren sind.
 - Die Lösung der CC-Amplitudengleichungen auf *single*- statt *double-precision*-Niveau wurde eingeführt. Dies ermöglicht es, ohne einen Verlust in der Genauigkeit, die Rechenzeit zur Lösung der CC-Gleichungen annähernd zu halbieren.
 - Zuletzt wurde die Ausnutzung der antisymmetrischen Tensorsymmetrie innerhalb des Programmpakets QCUMBRE realisiert.

Durch die hier vorgestellten Optimierungen wurde beispielsweise für eine Berechnung des Ethen-Moleküls auf dem unc-aug-cc-pVQZ/CCSD-Niveau gezeigt, dass der benötigte Arbeitsspeicher von 989 GB auf 300 GB reduziert werden konnte. Der Einsatz der Cholesky-Zerlegung senkte diese Speicheranforderungen weiter auf nur 16 GB. Durch diese Entwicklungen eröffnet sich die Möglichkeit in der Beantwortung vieler spannender Fragestellungen, welche bislang aufgrund der Limitationen in Rechenzeit und Speicherbedarf nicht für quantenchemische Simulationen zugänglich waren. Auf diese Weise wurde in dieser Arbeit die Anwendung spektroskopischer Methoden unter der Anwesenheit starker Magnetfelder, insbesondere die Simulation des Spektrums des Magnesiumatoms in einer dichten Heliumatmosphäre, ermöglicht:

- Die Untersuchung der Struktur der Heliumatmosphäre weißer Zwerge zeigt, dass für Magnetfeldstärken, die auf stark magnetischen weißen Zwergen auftreten, der Singulettzustand den Grundzustand des Heliumatoms darstellt. Für diesen Spinzustand traten durch die senkrechte paramagnetische Bindung stabilisierte hexagonale Schichten auf. Zudem wurde anhand der trigonalen Pyramide als Modellsystem für die hcp-Struktur gezeigt, dass Stapel dieser hexagonalen Schichten eine stabile dreidimensionale Struktur bilden. Hierbei zeigte sich, dass die hcp-Struktur im Magnetfeld stabiler ist als im feldfreien Fall, was mit entsprechenden Implikationen für die Struktur der Atmosphäre weißer Zwerge einhergeht: Es kann angenommen werden, dass aufgrund des Verschiebens der Phasengrenzen des Heliums dieses bei höheren Temperaturen und niedrigeren Drücken flüssig wird und deshalb die Atmosphären auf stark magnetischen weißen Zwergen eine erhöhte Nahordnung ausbilden.
- Das Verständnis über die Struktur der Atmosphäre zeigte sich als besonders relevant für die darauffolgende Diskussion der Druckverbreiterung der $^3P \rightarrow ^3S$ -Spektrallinie des Magnesiumatoms. Es konnte anhand des MgHe-Dimers eine starke Richtungsabhängigkeit der Druckeffekte bezüglich der Orientierung des Magnetfeldes beobachtet werden. In einer parallelen Orientierung resultierte eine Blauverschiebung, während bei der senkrechten Orientierung die Verschiebung annähernd verschwand. Die Untersuchung sehr dichter Atmosphären, für welche zusätzlich die Wechselwirkungen der Heliumatome untereinander berücksichtigt wurde, zeigte, dass für moderate Felder die Druckeffekte im feldfreien Fall mit den Effekten unter Anwesenheit des magnetischen Feldes vergleichbar sind. Diese Ähnlichkeit rechtfertigt die Einbeziehung von Druckeffekten aus dem feldfreien Fall als Näherung für Linienformen in magnetischen Feldern. Diese Näherung gilt jedoch nicht für starke Magnetfelder, bei welchen gezeigt wurde, dass die Größe des Druckeffekts auf die Anregungsenergien drastisch abnimmt.

Um diese dichten Atmosphären zu beschreiben, wurde das Magnesiumatom statisch in die zuvor motivierte hcp-Struktur eingebettet und die Verschiebung der Anregungsenergie als Funktion der Dichte der auf diese Weise konstruierten MgHe_{56} - und MgHe_{12} -Cluster ermittelt. Insbesondere wäre die Studie dieser Cluster aufgrund ihrer Größe ohne die in dieser Arbeit präsentierten Entwicklungen nicht realisierbar gewesen.

- Als weitere spektroskopische Methode wurde neben der UV/VIS-Spektroskopie auch die MCD-Spektroskopie in schwachen Magnetfeldern sowie in starken Magnetfeldern diskutiert. Mit den hier vorgestellten Entwicklungen der ff-CD-CC-Methoden wurden hochgenaue MCD-Spektren der Moleküle CH, Cyclopropan, Pyrazin, Pyrimidin, Tetrachlor-p-Benzochinon und 1,4-Naphthochinon vorgestellt.

Alle vorhergesagten Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Referenzspektren. Insbesondere das Spektrum des 1,4-Naphthochinons zeigte über den Unterschied zu den ff-DFT-Methoden^{138,149} die Bedeutung der genauen Beschreibung der Elektronenkorrelation und somit die Relevanz der ff-CC-Entwicklungen dieser Arbeit.

Die Beschreibung offenschaliger Moleküle in fast entarteten Grundzuständen benötigt die zusätzliche Berücksichtigung des $\mathcal{C}$ -Terms.^{306,368,378} Dies wurde anhand des CH-Radikals diskutiert, dessen Spektrum eine Temperaturabhängigkeit als Folge der unterschiedlichen Boltzmannbesetzung der Energieniveaus aufwies.

In der Astrophysik wird die Auswertung der Polarisationsseigenschaften des Lichts als Spektropolarimetrie bezeichnet und ist somit eng mit der MCD-Spektroskopie verwandt. Die in dieser Arbeit entwickelten MCD-Methoden ermöglichten somit die Reproduktion der CH-Banden eines astrophysikalischen Spektrums der zirkularen Polarisation eines magnetischen weißen Zwergs mit einem moderaten Feld von 750 T.

Innerhalb starker Felder konnte gezeigt werden, dass die Aufspaltung und Verschiebung der Energieniveaus, vermiedene Kreuzungen und das Mischen von Zuständen gleicher Symmetrie zu einem komplexen MCD-Spektrum führen. Die Beschreibung mithilfe eines ff-Ansatzes ermöglichte es, die Änderungen des Spektrums als Funktion der Magnetfeldstärke zu untersuchen.

In der Literatur wurde die Spektropolarimetrie bereits zum Nachweis von Metallen¹³⁴ sowie dem CH-Radikal als molekulare Spezies^{55,135,136} auf schwach magnetischen weißen Zwergen verwendet. Mit der hier vorgestellten Entwicklung der ff-CD-CC-Methoden wurde ein Grundstein gelegt, um Referenzspektren in starken Magnetfeldern zu generieren, die als Ergänzung zu den klassisch verwendeten Absorptionsspektren die Entdeckung von Atomen oder sogar Molekülen auf stark magnetischen weißen Zwergen unterstützen kann.

- Abschließend wurde die Gleichgewichtsgeometrie von Molekülen in starken Magnetfeldern anhand von Geometrieoptimierungen von Benzol und Coronen vorgestellt. Dies erfolgte über die in dieser Arbeit entwickelten ff-CD-HF-Gradienten. In der Beschreibung der beiden Moleküle zeigte sich die Leistungsfähigkeit der CD-Implementierung und ermöglichte eine der größten, bisher vorgestellten *ab-initio* Geometrieoptimierung innerhalb eines endlichen Magnetfeldes. In beiden Fällen wurde aufgrund der Destabilisierung des π -Elektronensystems eine bevorzugte Lokalisierung des aromatischen Systems zu drei isolierten Doppelbindungen beobachtet. Die starke Veränderung der Gleichgewichtsgeometrie veranschaulicht, dass die Veränderung der elektronischen Struktur im Magnetfeld zu Molekülstrukturen führen kann, die sich deutlich von den feldfreien Strukturen unterscheiden. Das Verständnis der Struktur innerhalb eines Magnetfeldes ist hierbei essentiell, um Spektren von Molekülen auf stark magnetischen weißen Zwergen vorherzusagen.

Die Anwendungen dieser Arbeit zeigen, dass die Beschreibung vorher nicht zugänglicher Systeme nun möglich ist. Gleichzeitig eröffnen sich interessante Perspektiven für zukünftige Untersuchungen, welche ihrerseits weitere Methodenentwicklungen begründen: Der Einfluss der Atmosphäre auf den $^3P \rightarrow ^3S$ -Übergang des Magnesiumatoms wurde in dieser Dissertation durch eine statische Einbettung in einen MgHe-Cluster untersucht. Die Beschreibung der Dynamik der Atmosphäre bei gegebener Temperatur und Dichte kann zukünftig mithilfe eines QM/MM-Ansatzes den hier vorgestellten statischen Ansatz erweitern. Über die molekulardynamische Beschreibung der Umgebung kann die Verteilung der Atmosphärenatome und deren Zusammenstöße mit dem Magnesiumatom realistisch beschrieben werden. Gleichzeitig kann durch die quantenchemische Berechnung eine hochgenaue Beschreibung des Übergangs im QM-Bereich gewährleistet werden.³⁶³

Weiterhin existieren viele noch unaufgeklärte Spektren von potentiell stark magnetischen weißen Zwergen. Der Nachweis unbekannter Spezies auf den entsprechenden stark magnetischen weißen Zwergen, darunter der Nachweis von schweren Elementen und Molekülen, ist Gegenstand aktueller Forschung. Für die Beschreibung schwerer Elemente gewinnen relativistische Effekte zunehmend an Bedeutung, sodass die Berücksichtigung dieser innerhalb der ff-Methoden essentiell für eine präzise Zuordnung wird. Zur Beschreibung molekularer Spezies ist Folgendes zu beachten: Einerseits entsteht eine Abhängigkeit von der Orientierung des Magnetfeldvektors relativ zum Molekül, welche bei der Simulation der Spektren beachtet werden muss. Andererseits erfordert jede dieser Orientierungen die Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie. Aufbauend auf den vorgestellten Entwicklungen können robuste Algorithmen für Geometrieoptimierungen durch die Berücksichtigung der Hessematrix zur Kontrolle der Schrittweite entlang des geometrischen Gradienten sowie die Einführung von Ansätzen zur Konformerensuche realisiert werden. Zudem ist eine Erweiterung des hier vorgestellten ff-CD-HF-Gradienten auf das CC-Niveau nach Schnack-Petersen et al.¹¹⁸ geplant, um Korrelationseffekte, welche im Magnetfeld von besonderer Bedeutung sind,⁷⁶ zu berücksichtigen. Des Weiteren kann mithilfe der Betrachtung der Schwingungs- und Rotationseffekte die Feinstruktur eines Spektrums beschrieben werden.

Die Beschreibung von Molekülen und schweren Elementen erfordert jedoch auch zunehmend mehr Rechenressourcen. Im Allgemeinen sind ff-CD-CC-Rechnungen trotz der eingeführten Optimierungen weiterhin speicher- und rechenintensiv, da sie die gleiche polynomiale Skalierung wie die kanonischen CC-Methoden aufweisen. Die Cholesky-Zerlegung erlaubt eine effizientere Faktorisierung von Coulomb-ähnlichen Beiträgen. Austauschbeiträge können jedoch nicht effizienter berechnet werden. Aufgrund dessen wird durch die Verwendung der Cholesky-Vektoren das Skalenverhalten im Allgemeinen nicht verändert. Um das Skalenverhalten zu verringern sind in der Literatur für feldfreie Rechnungen zwei Ansätze bekannt, welche auf das ff-Regime verallgemeinert werden können: (1) Eine Methode die aufbauend auf der Cholesky-Zerlegung die Zweielektronenintegrale durch Tensoren niedrigeren Rangs nähert, ist die *Tensor-Hypercontraction* (THC).^{323,381–384} Mithilfe dieser Methode können alle Orbitalindizes entkoppelt werden, sodass eine günstigere Faktorisierung auch für Austauschbeiträge erreicht werden kann. Auf diese Weise kann folglich auch das Skalenverhalten reduziert werden. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass der zusätzliche Fehler, welcher aus der Bestimmung der THC-Näherung der Integrale auf einem Gitter resultiert, gut kontrolliert werden muss. (2) Ein weiterer Ansatz basiert darauf die Amplitudengleichungen zu zerlegen, was in Kombinationen mit der Cholesky-Zerlegung der Integrale verwendet werden kann.^{385–390} Dieser Ansatz hat nicht nur das Potential das Skalierungsverhalten zu senken, sondern ermöglicht es auch den Speicherbedarf zu reduzieren. Für CD-CC-Methoden sind nicht die Cholesky-Vektoren sondern die Amplituden die speicherlimitierende Größe. Dies gilt insbesondere für CC-Methoden höherer Ordnung, welche für viele Anwendungen, wie beispielsweise die quantitative

Zuordnung von Spektrallinien auf wenige Ångström über Extrapolationsschemata⁷⁹ benötigt werden. Bei Coupled-Cluster-Methoden unter Berücksichtigung der Dreifachanregungen (CCSDT) oder deren Näherungen ist der Tensor der Amplituden größer als der Integraltensor. Daher wäre die zusätzliche Zerlegung der Amplituden vorteilhaft.^{391–394}

Insgesamt konnten durch die Entwicklungen dieser Dissertation zuvor rechentechnisch nicht umsetzbare Anwendungen, insbesondere die Simulation von Spektren auf stark magnetischen weißen Zwergen, ermöglicht werden. Unter Verwendung der eingeführten Methoden konnte das Verständnis des Forschungsgebiets der magnetischen weißen Zwerge erweitert sowie ein Grundstein für zukünftige Forschung gelegt werden, mit dem Ziel Moleküle auf stark magnetischen weißen Zwergen nachzuweisen. Diese Arbeit ist somit ein weiterer Schritt in Richtung des Verständnisses unseres Universums: „observation and theory advancing together toward the common goal of science, the structure and behavior of the physical universe in which we live“ - Dr. Edwin Hubble (1942).¹

Literaturverzeichnis

- ¹E. Hubble, „The problem of the expanding universe“, *Science* **95**, 212–215 (1942).
- ²D. Koester und G. Chanmugam, „Physics of white dwarf stars“, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 837–915 (1990).
- ³S. L. Shapiro und S. A. Teukolsky, *Black Holes, White Dwarfs, and Neutron Stars: The Physics of Compact Objects* (John Wiley & Sons, Nashville, 1983).
- ⁴D. Koester und V. Weidemann, „White dwarf constraints on mass loss rates and models of galactic evolution“, *Astron. Astrophys.* **81**, 145–151 (1980).
- ⁵L. Ferrario, D. de Martino und B. T. Gänsicke, „Magnetic white dwarfs“, *Space Sci. Rev.* **191**, 111–169 (2015).
- ⁶M. A. Hollands, B. T. Gänsicke und D. Koester, „The incidence of magnetic fields in cool DZ white dwarfs“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **450**, 681–690 (2015).
- ⁷M. A. Hollands, D. Koester, V. A. Alekseev, E. L. Herbert und B. T. Gänsicke, „Cool DZ white dwarfs I: Identification and spectral analysis“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **467**, 4970–5000 (2017).
- ⁸M. A. Hollands, B. T. Gänsicke und D. Koester, „Cool DZ white dwarfs II: Compositions and evolution of old remnant planetary systems“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **477**, 93–111 (2018).
- ⁹M. A. Hollands, S. Stopkowitz, M.-P. Kitsaras, F. Hampe, S. Blaschke und J. J. Hermes, „A DZ white dwarf with a 30 MG magnetic field“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **520**, 3560–3575 (2023).
- ¹⁰D. T. Wickramasinghe und L. Ferrario, „Magnetism in isolated and binary white dwarfs“, *Publ. Astron. Soc. Pac.* **112**, 873–924 (2000).
- ¹¹S. O. Kepler, I. Pelisoli, S. Jordan, S. J. Kleinman, D. Koester, B. Külebi, V. Peçanha, B. G. Castanheira, A. Nitta, J. E. S. Costa, D. E. Winget, A. Kanaan und L. Fraga, „Magnetic white dwarf stars in the sloan digital sky survey“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **429**, 2934–2944 (2013).
- ¹²J. Liebert, L. Ferrario, D. T. Wickramasinghe und P. S. Smith, „Enigmas from the sloan digital sky survey dr7 kleinman white dwarf catalog“, *Astrophys. J.* **804**, 93 (2015).
- ¹³J. Sims, A. Baca, G. Boebinger, H. Boenig, H. Coe, K. Kihara, M. Manzo, C. Mielke, J. Schillig, Y. Eyssa, B. Lesch, L. Li und H. Schneider-Muntau, „First 100 T non-destructive magnet“, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **10**, 510–513 (2000).
- ¹⁴M. Jaime, C. Corvalán Moya, F. Weickert, V. Zapf, F. Balakirev, M. Wartenbe, P. Rosa, J. Betts und Rodriguez, „Fiber bragg grating dilatometry in extreme magnetic field and cryogenic conditions“, *Sensors* **17**, 2572 (2017).
- ¹⁵R. H. Garstang, „Atoms in high magnetic fields (white dwarfs)“, *Rep. Prog. Phys.* **40**, 105–154 (1977).
- ¹⁶J. Gauss, „Molecular properties“, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Bd. 3, hrsg. von J. Grotendorst (John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000), S. 541–592.
- ¹⁷P. Schmelcher und L. S. Cederbaum, „Molecules in strong magnetic fields: Properties of atomic orbitals“, *Phy. Rev. A* **37**, 672–681 (1988).

-
- ¹⁸P. Schmelcher und L. S. Cederbaum, „On molecules and ions in strong magnetic fields“, *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 371–385 (1991).
- ¹⁹P. Schmelcher und L. S. Cederbaum, „Molecules in strong magnetic fields: Some perspectives and general aspects“, *Int. J. Quantum Chem.* **64**, 501 (1997).
- ²⁰P. Schmelcher, „Ground states of atoms and molecules in strong magnetic fields“, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 789 (1998).
- ²¹P. Schmelcher, „Molecule formation in ultrahigh magnetic fields“, *Science* **337**, 302–303 (2012).
- ²²K. K. Lange, E. I. Tellgren, M. R. Hoffmann und T. Helgaker, „A paramagnetic bonding mechanism for diatomics in strong magnetic fields“, *Science* **337**, 327 (2012).
- ²³J. C. Kemp, J. B. Swedlund, J. D. Landstreet und J. R. P. Angel, „Discovery of circularly polarized light from a white dwarf“, *Astrophys. J.* **161**, L77 (1970).
- ²⁴J. C. Kemp, „Circular polarization of thermal radiation in a magnetic field“, *Astrophys. J.* **162**, 169 (1970).
- ²⁵J. L. Greenstein, „The identification of hydrogen in GRW +708247“, *Astrophys. J.* **281**, L47 (1984).
- ²⁶J. L. Greenstein, R. J. W. Henry und R. F. O’connell, „Futher identifications of hydrogen in GRW +708247“, *Astrophys. J.* **289**, L25 (1985).
- ²⁷R. J. W. Henry und R. F. O’connell, „On the magnetic field in the white dwarf GRW + 708247“, *Astrophys. J.* **282**, L97 (1984).
- ²⁸R. J. W. Henry und R. F. O’connell, „Hydrogen spectrum in magnetic white dwarfs - H- α , H- β and H- γ transitions“, *Publ. Astron. Soc. Pac.* **97**, 333 (1985).
- ²⁹W. Rösner, G. Wunner, H. Herold und H. Ruder, „Hydrogen atoms in arbitrary magnetic fields. I. Energy levels and wavefunctions“, *J. Phys., B Proc. Phys. Soc., At. Mol. Phys.* **17**, 29–52 (1984).
- ³⁰H. Forster, W. Strupat, W. Rösner, G. Wunner, H. Ruder und H. Herold, „Hydrogen atoms in arbitrary magnetic fields. II. Bound-bound transitions“, *J. Phys., B Proc. Phys. Soc., At. Mol. Phys.* **17**, 1301–1319 (1984).
- ³¹G. D. Schmidt, R. G. Allen, P. S. Smith und J. Liebert, „Combined ultraviolet-optical spectropolarimetry of the magnetic white dwarf GD 229“, *Astrophys. J.* **463**, 320 (1996).
- ³²G. D. Schmidt, R. G. Allen, P. S. Smith und J. Liebert, „Erratum: “Combined ultraviolet-optical spectropolarimetry of the magnetic white dwarf GD 229” (ApJ, 463, 320 [1996])“, *Astrophys. J.* **473**, 569 (1996).
- ³³S. Jordan, P. Schmelcher, W. Becken und W. Schweizer, „Evidence for helium in the magnetic white dwarf GD 229“, *Astron. Astrophys.* **336**, L33–L36 (1998).
- ³⁴W. Becken, P. Schmelcher und F. K. Diakonov, „The helium atom in a strong magnetic field“, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 1557–1584 (1999).
- ³⁵W. Becken und P. Schmelcher, „Non-zero angular momentum states of the helium atom in a strong magnetic field“, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 545–568 (2000).
- ³⁶W. Becken und P. Schmelcher, „Higher-angular-momentum states of the helium atom in a strong magnetic field“, *Phys. Rev. A* **63**, 053412 (2001).
- ³⁷P. Schmelcher, L. S. Cederbaum und H. -J. Meyer, „On the validity of the Born-Oppenheimer approximation in magnetic fields“, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **21**, L445–L450 (1988).
-

-
- ³⁸P. Schmelcher, L. S. Cederbaum und H.-D. Meyer, „Electronic and nuclear motion and their couplings in the presence of a magnetic field“, *Phys. Rev. A* **38**, 6066–6079 (1988).
- ³⁹P. Schmelcher und L. S. Cederbaum, „Crossings of potential-energy surfaces in a magnetic field“, *Phys. Rev. A* **41**, 4936–4943 (1990).
- ⁴⁰N. F. Allard, T. Leininger, F. X. Gad  a, V. Brousseau-Couture und P. Dufour, „Asymmetry in the triplet 3p-4s Mg lines in cool DZ white dwarfs“, *Astron. Astrophys.* **588**, A142 (2016).
- ⁴¹D. Veras, „Planetary systems around white dwarfs“, in *Oxford Research Encyclopedia of Planetary Science* (Oxford University Press, Oxford, 2021).
- ⁴²N. F. Allard und J. F. Kielkopf, „The effect of neutral nonresonant collisions on atomic spectral lines“, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1103–1182 (1982).
- ⁴³N. F. Allard, J. F. Kielkopf, S. Blouin, P. Dufour, F. X. Gad  a, T. Leininger und G. Guillon, „Line shapes of the magnesium resonance lines in cool DZ white dwarf atmospheres“, *Astron. Astrophys.* **619**, A152 (2018).
- ⁴⁴N. F. Allard und V. A. Alekseev, „Collisional profiles of ionized calcium perturbed by helium“, *Adv. Space Res.* **54**, 1248–1253 (2014).
- ⁴⁵N. F. Allard, G. Guillon, V. A. Alekseev und J. F. Kielkopf, „Theoretical profiles of the Mg⁺ resonance lines perturbed by collisions with He“, *Astron. Astrophys.* **593**, A13 (2016).
- ⁴⁶N. F. Allard, K. Myneni, J. N. Blakely und G. Guillon, „Temperature and density dependence of line profiles of sodium perturbed by helium“, *Astron. Astrophys.* **674**, A171 (2023).
- ⁴⁷S. Blouin, P. Dufour und N. F. Allard, „A new generation of cool white dwarf atmosphere models. I. Theoretical framework and applications to DZ stars“, *Astrophys. J.* **863**, 184 (2018).
- ⁴⁸S. Blouin, „Magnesium abundances in cool metal-polluted white dwarfs“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **496**, 1881–1890 (2020).
- ⁴⁹P. Dufour, J. Liebert, G. Fontaine und N. Behara, „White dwarf stars with carbon atmospheres“, *Nature* **450**, 522–524 (2007).
- ⁵⁰S. O. Kepler, D. Koester und G. Ourique, „A white dwarf with an oxygen atmosphere“, *Science* **352**, 67–69 (2016).
- ⁵¹M. A. Barstow, J. K. Barstow, S. L. Casewell, J. B. Holberg und I. Hubeny, „Evidence for an external origin of heavy elements in hot DA white dwarfs“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **440**, 1607–1625 (2014).
- ⁵²P. M. Kowalski, „On the dissociation equilibrium of H₂ in very cool, helium-rich white dwarf atmospheres“, *Astrophys. J.* **641**, 488–493 (2006).
- ⁵³P. M. Kowalski, „The origin of peculiar molecular bands in cool DQ white dwarfs“, *Astron. Astrophys.* **519**, L8 (2010).
- ⁵⁴S. Xu, M. Jura, D. Koester, B. Klein und B. Zuckerman, „Discovery of molecular hydrogen in white dwarf atmospheres“, *Astrophys. J. Lett.* **766**, L18 (2013).
- ⁵⁵S. V. Berdyugina, A. V. Berdyugin und V. Piirola, „Molecular magnetic dichroism in spectra of white dwarfs“, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 091101 (2007).
- ⁵⁶S. Jordan, „Magnetic fields in white dwarfs and their direct progenitors“, *Proc. Int. Astron. Union* **4**, 369–378 (2008).
- ⁵⁷E. I. Tellgren, A. Soncini und T. Helgaker, „Nonperturbative ab initio calculations in strong magnetic fields using London orbitals“, *J. Chem. Phys.* **129**, 154114 (2008).
-

-
- ⁵⁸F. London, „Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques“, *J. Phys. Radium* **8**, 397–409 (1937).
- ⁵⁹E. I. Tellgren, S. S. Reine und T. Helgaker, „Analytical GIAO and hybrid-basis integral derivatives: Application to geometry optimization of molecules in strong magnetic fields“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9492 (2012).
- ⁶⁰J. W. Furness, J. Verbeke, E. I. Tellgren, S. Stopkowicz, U. Ekström, T. Helgaker und A. M. Teale, „Current density functional theory using meta-generalized gradient exchange-correlation functionals“, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 4169–4181 (2015).
- ⁶¹R. D. Reynolds und T. Shiozaki, „Fully relativistic self-consistent field under a magnetic field“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14280–14283 (2015).
- ⁶²S. Reimann, A. Borgoo, E. I. Tellgren, A. M. Teale und T. Helgaker, „Magnetic-field density-functional theory (BDFT): Lessons from the adiabatic connection“, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 4089–4100 (2017).
- ⁶³T. J. P. Irons, J. Zemen und A. M. Teale, „Efficient calculation of molecular integrals over London atomic orbitals“, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 3636–3649 (2017).
- ⁶⁴S. Reimann, A. Borgoo, J. Austad, E. I. Tellgren, A. M. Teale, T. Helgaker und S. Stopkowicz, „Kohn–Sham energy decomposition for molecules in a magnetic field“, *Mol. Phys.* **117**, 97–109 (2018).
- ⁶⁵R. D. Reynolds, T. Yanai und T. Shiozaki, „Large-scale relativistic complete active space self-consistent field with robust convergence“, *J. Chem. Phys.* **149**, 014106 (2018).
- ⁶⁶S. Sen und E. I. Tellgren, „Non-perturbative calculation of orbital and spin effects in molecules subject to non-uniform magnetic fields“, *J. Chem. Phys.* **148**, 184112 (2018).
- ⁶⁷S. Sun, D. B. Williams-Young, T. F. Stetina und X. Li, „Generalized Hartree-Fock with nonperturbative treatment of strong magnetic fields: Application to molecular spin phase transitions“, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 348–356 (2019).
- ⁶⁸S. Sen, K. K. Lange und E. I. Tellgren, „Excited states of molecules in strong uniform and nonuniform magnetic fields“, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 3974–3990 (2019).
- ⁶⁹S. Lehtola, M. Dimitrova und D. Sundholm, „Fully numerical electronic structure calculations on diatomic molecules in weak to strong magnetic fields“, *Mol. Phys.* **118**, e1597989 (2019).
- ⁷⁰S. Sun, D. Williams-Young und X. Li, „An ab initio linear response method for computing magnetic circular dichroism spectra with nonperturbative treatment of magnetic field“, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 3162–3169 (2019).
- ⁷¹F. A. Bischoff, „Structure of the H₃ molecule in a strong homogeneous magnetic field as computed by the Hartree-Fock method using multiresolution analysis“, *Phys. Rev. A* **101**, 053413 (2020).
- ⁷²A. Pausch und W. Klopper, „Efficient evaluation of three-centre two-electron integrals over London orbitals“, *Mol. Phys.* **118**, e1736675 (2020).
- ⁷³T. J. P. Irons, G. David und A. M. Teale, „Optimizing molecular geometries in strong magnetic fields“, *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 2166–2185 (2021).
- ⁷⁴T. Culpitt, L. D. M. Peters, E. I. Tellgren und T. Helgaker, „Ab initio molecular dynamics with screened Lorentz forces. I. Calculation and atomic charge interpretation of Berry curvature“, *J. Chem. Phys.* **155**, 024104 (2021).
-

-
- ⁷⁵L. D. M. Peters, T. Culpitt, L. Monzel, E. I. Tellgren und T. Helgaker, „Ab initio molecular dynamics with screened Lorentz forces. II. Efficient propagators and rovibrational spectra in strong magnetic fields“, J. Chem. Phys. **155**, 024105 (2021).
- ⁷⁶S. Stopkowicz, J. Gauss, K. K. Lange, E. I. Tellgren und T. Helgaker, „Coupled-cluster theory for atoms and molecules in strong magnetic fields“, J. Chem. Phys. **143**, 074110 (2015).
- ⁷⁷S. Stopkowicz, „Perspective: Coupled cluster theory for atoms and molecules in strong magnetic fields“, Int. J. Quantum Chem. **118**, e25391 (2018).
- ⁷⁸F. Hampe und S. Stopkowicz, „Equation-of-motion coupled-cluster methods for atoms and molecules in strong magnetic fields“, J. Chem. Phys. **146**, 154105 (2017).
- ⁷⁹F. Hampe und S. Stopkowicz, „Transition-dipole moments for electronic excitations in strong magnetic fields using equation-of-motion and linear response coupled-cluster theory“, J. Chem. Theory Comput. **15**, 4036–4043 (2019).
- ⁸⁰F. Hampe, N. Gross und S. Stopkowicz, „Full triples contribution in coupled-cluster and equation-of-motion coupled-cluster methods for atoms and molecules in strong magnetic fields“, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 23522–23529 (2020).
- ⁸¹S. Thomas, F. Hampe, S. Stopkowicz und J. Gauss, „Complex ground-state and excitation energies in coupled-cluster theory“, Mol. Phys. **119**, e1968056 (2021).
- ⁸²M.-P. Kitsaras und S. Stopkowicz, „Spin contamination in MP2 and CC2, a surprising issue“, J. Chem. Phys. **154**, 131101 (2021).
- ⁸³M.-P. Kitsaras, L. Grazioli und S. Stopkowicz, „The approximate coupled-cluster methods CC2 and CC3 in a finite magnetic field“, J. Chem. Phys. **160**, 094112 (2024).
- ⁸⁴*LONDON, a quantum-chemistry program for plane-wave/GTO hybrid basis sets and finite magnetic field calculations. By E. I. Tellgren (primary author), T. Helgaker, A. Soncini, K. K. Lange, A. M. Teale, U. Ekström, S. Stopkowicz, J. H. Austad, and S. Sen. See londonprogram.org for more information.*
- ⁸⁵F. Hampe, S. Stopkowicz, N. Groß, M.-P. Kitsaras, L. Grazioli, S. Blaschke, L. Monzel und Ü. P. Yergün, *QCUMBRE, quantum chemical utility enabling magnetic-field dependent investigations benefitting from rigorous electron-correlation treatment.*
- ⁸⁶I. Shavitt und R. J. Bartlett, *Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
- ⁸⁷T. D. Crawford und H. F. Schaefer, „An introduction to coupled cluster theory for computational chemists“, in *Reviews in Computational Chemistry*, Bd. 14, hrsg. von K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000), S. 33–136.
- ⁸⁸H. Åström und S. Lehtola, „Insight on Gaussian basis set truncation errors in weak to intermediate magnetic fields with an approximate hamiltonian“, J. Phys. Chem. A **127**, 10872–10888 (2023).
- ⁸⁹C. Aldrich und R. L. Greene, „Hydrogen-like systems in arbitrary magnetic fields - A variational approach“, Phys. Status Solidi B **93**, 343–350 (1979).
- ⁹⁰W. Zhu und S. B. Trickey, „Accurate and balanced anisotropic Gaussian type orbital basis sets for atoms in strong magnetic fields“, J. Chem. Phys. **147**, 244108 (2017).
- ⁹¹T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2013).
-

-
- ⁹²T. H. Dunning Jr., „Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen“, J. Chem. Phys. **90**, 1007–1023 (1989).
- ⁹³R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. und R. J. Harrison, „Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions“, J. Chem. Phys. **96**, 6796–6806 (1992).
- ⁹⁴H. Koch, A. M. J. Sánchez de Merás und T. B. Pedersen, „Reduced scaling in electronic structure calculations using Cholesky decompositions“, J. Chem. Phys. **118**, 9481–9484 (2003).
- ⁹⁵N. H. F. Beebe und J. Linderberg, „Simplifications in the generation and transformation of two-electron integrals in molecular calculations“, Int. J. Quantum Chem. **12**, 683–705 (1977).
- ⁹⁶F. Aquilante und T. B. Pedersen, „Quartic scaling evaluation of canonical scaled opposite spin second-order Møller–Plesset correlation energy using Cholesky decompositions“, Chem. Phys. Lett. **449**, 354–357 (2007).
- ⁹⁷F. Aquilante, T. B. Pedersen, R. Lindh, B. O. Roos, A. M. J. Sánchez de Merás und H. Koch, „Accurate ab initio density fitting for multiconfigurational self-consistent field methods“, J. Chem. Phys. **129**, 024113 (2008).
- ⁹⁸F. Aquilante, P.-Å. Malmqvist, T. B. Pedersen, A. Ghosh und B. O. Roos, „Cholesky decomposition-based multiconfiguration second-order perturbation theory (CD-CASPT2): Application to the spin-state energetics of Co^{III}(diiminato)(NPh)“, J. Chem. Theory Comput. **4**, 694–702 (2008).
- ⁹⁹F. Aquilante, R. Lindh und T. B. Pedersen, „Analytic derivatives for the Cholesky representation of the two-electron integrals“, J. Chem. Phys. **129**, 034106 (2008).
- ¹⁰⁰F. Aquilante, L. Boman, J. Boström, H. Koch, R. Lindh, A. M. J. Sánchez de Merás und T. B. Pedersen, „Cholesky decomposition techniques in electronic structure theory“, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics*, Bd. 13, hrsg. von R. Zalesny, M. G. Papadopoulos, P. G. Mezey und J. Leszczynski (Springer, Dordrecht, 2011) Kap. 13, S. 301–343.
- ¹⁰¹J. Boström, V. Veryazov, F. Aquilante, T. Bondo Pedersen und R. Lindh, „Analytical gradients of the second-order Møller-Plesset energy using Cholesky decompositions“, Int. J. Quantum Chem. **114**, 321–327 (2013).
- ¹⁰²M. G. Delcey, T. Bondo Pedersen, F. Aquilante und R. Lindh, „Analytical gradients of the state-average complete active space self-consistent field method with density fitting“, J. Chem. Phys. **143**, 044110 (2015).
- ¹⁰³S. D. Folkestad, E. F. Kjønsstad und H. Koch, „An efficient algorithm for Cholesky decomposition of electron repulsion integrals“, J. Chem. Phys. **150**, 194112 (2019).
- ¹⁰⁴T. Zhang, X. Liu, E. F. Valeev und X. Li, „Toward the minimal floating operation count cCholesky decomposition of electron repulsion integrals“, J. Phys. Chem. A **125**, 4258–4265 (2021).
- ¹⁰⁵S. Burger, F. Lipparini, J. Gauss und S. Stopkowicz, „NMR chemical shift computations at second-order Møller-Plesset perturbation theory using gauge-including atomic orbitals and Cholesky-decomposed two-electron integrals“, J. Chem. Phys. **155**, 074105 (2021).
- ¹⁰⁶S. Blaschke und S. Stopkowicz, „Cholesky decomposition of complex two-electron integrals over GIAOs: Efficient MP2 computations for large molecules in strong magnetic fields“, J. Chem. Phys. **156**, 044115 (2022).
- ¹⁰⁷J. Gauss, S. Blaschke, S. Burger, T. Nottoli, F. Lipparini und S. Stopkowicz, „Cholesky decomposition of two-electron integrals in quantum-chemical calculations with perturbative or finite magnetic fields using gauge-including atomic orbitals“, Mol. Phys. **121**, e2101562 (2023).

-
- ¹⁰⁸T. Nottoli, J. Gauss und F. Lipparini, „A black-box, general purpose quadratic self-consistent field code with and without Cholesky decomposition of the two-electron integrals“, *Mol. Phys.* **119**, e1974590 (2021).
- ¹⁰⁹T. Nottoli, J. Gauss und F. Lipparini, „Second-order CASSCF algorithm with the Cholesky decomposition of the two-electron repulsion integrals“, *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 6819–6831 (2021).
- ¹¹⁰A. Ünal und U. Bozkaya, „Efficient implementation of equation-of-motion coupled-cluster singles and doubles method with the density-fitting approximation: An enhanced algorithm for the particle–particle ladder term“, *J. Chem. Theory Comput.* **18**, 1489–1500 (2022).
- ¹¹¹T. Nottoli, S. Burger, S. Stopkowicz, J. Gauss und F. Lipparini, „Computation of NMR shieldings at the CASSCF level using gauge-including atomic orbitals and Cholesky decomposition“, *J. Chem. Phys.* **157**, 084122 (2022).
- ¹¹²E. Epifanovsky, D. Zuev, X. Feng, K. Khistyayev, Y. Shao und A. I. Krylov, „General implementation of the resolution-of-the-identity and Cholesky representations of electron repulsion integrals within coupled-cluster and equation-of-motion methods: Theory and benchmarks“, *J. Chem. Phys.* **139**, 134105 (2013).
- ¹¹³X. Feng, E. Epifanovsky, J. Gauss und A. I. Krylov, „Implementation of analytic gradients for CCSD and EOM-CCSD using Cholesky decomposition of the electron-repulsion integrals and their derivatives: Theory and benchmarks“, *J. Chem. Phys.* **151**, 014110 (2019).
- ¹¹⁴T. Nottoli, J. Gauss und F. Lipparini, „A novel coupled-cluster singles and doubles implementation that combines the exploitation of point-group symmetry and Cholesky decomposition of the two-electron integrals“, *J. Chem. Phys.* **159**, 231101 (2023).
- ¹¹⁵C. Zhang, F. Lipparini, S. Stopkowicz, J. Gauss und L. Cheng, „Cholesky decomposition-based implementation of relativistic two-component coupled-cluster methods for medium-sized molecules“, *J. Chem. Theory Comput.* **20**, 787–798 (2024).
- ¹¹⁶T. Uhlířová, D. Cianchino, T. Nottoli, F. Lipparini und J. Gauss, „Cholesky decomposition in spin-free Dirac-Coulomb coupled-cluster calculations“, *J. Phys. Chem. A* **128**, 8292–8303 (2024).
- ¹¹⁷T. B. Pedersen, A. M. J. Sánchez de Merás und H. Koch, „Polarizability and optical rotation calculated from the approximate coupled cluster singles and doubles CC2 linear response theory using Cholesky decompositions“, *J. Chem. Phys.* **120**, 8887–8897 (2004).
- ¹¹⁸A. K. Schnack-Petersen, H. Koch, S. Coriani und E. F. Kjørstad, „Efficient implementation of molecular CCSD gradients with cholesky-decomposed electron repulsion integrals“, *J. Chem. Phys.* **156**, 244111 (2022).
- ¹¹⁹T. B. Pedersen, F. Aquilante und R. Lindh, „Density fitting with auxiliary basis sets from Cholesky decompositions“, *Theor. Chem. Acc.* **124**, 1–10 (2009).
- ¹²⁰J. L. Whitten, „Coulombic potential energy integrals and approximations“, *J. Chem. Phys.* **58**, 4496–4501 (1973).
- ¹²¹O. Vahtras, J. Almlöf und M. W. Feyereisen, „Integral approximations for LCAO-SCF calculations“, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 514–518 (1993).
- ¹²²M. Feyereisen, G. Fitzgerald und A. Komornicki, „Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations“, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359–363 (1993).
- ¹²³F. Aquilante, R. Lindh und T. B. Pedersen, „Unbiased auxiliary basis sets for accurate two-electron integral approximations“, *J. Chem. Phys.* **127**, 114107 (2007).
-

-
- ¹²⁴F. Aquilante, L. Gagliardi, T. B. Pedersen und R. Lindh, „Atomic Cholesky decompositions: A route to unbiased auxiliary basis sets for density fitting approximation with tunable accuracy and efficiency“, *J. Chem. Phys.* **130**, 154107 (2009).
- ¹²⁵G. L. Stoychev, A. A. Auer und F. Neese, „Automatic generation of auxiliary basis sets“, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 554–562 (2017).
- ¹²⁶S. Lehtola, „Straightforward and accurate automatic auxiliary basis set generation for molecular calculations with atomic orbital basis sets“, *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 6886–6900 (2021).
- ¹²⁷S. Lehtola, „Automatic generation of accurate and cost-efficient auxiliary basis sets“, *J. Chem. Theory Comput.* **19**, 6242–6254 (2023).
- ¹²⁸E. Schrödinger, „An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules“, *Phys. Rev.* **28**, 1049–1070 (1926).
- ¹²⁹J. D. Landstreet, „Basics of spectropolarimetry“, *Proc. Int. Astron. Union* **9**, 311–320 (2014).
- ¹³⁰A. Kawka, S. Vennes, G. D. Schmidt, D. T. Wickramasinghe und R. Koch, „Spectropolarimetric survey of hydrogen-rich white dwarf stars“, *Astrophys. J.* **654**, 499–520 (2007).
- ¹³¹D. T. Wickramasinghe und B. Martin, „The magnetic DA white dwarfs“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **188**, 165–180 (1979).
- ¹³²D. T. Wickramasinghe und L. Ferrario, „A centered dipole model for the high field magnetic white dwarf GRW + 70°8247“, *Astrophys. J.* **327**, 222 (1988).
- ¹³³G. D. Schmidt, S. Vennes, D. Wickramasinghe und L. Ferrario, „Studies of magnetic and suspected-magnetic southern white dwarfs“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **328**, 203–210 (2001).
- ¹³⁴P. Dufour, P. Bergeron, G. D. Schmidt, J. Liebert, H. C. Harris, G. R. Knapp, S. F. Anderson und D. P. Schneider, „Model atmosphere analysis of the weakly magnetic DZ white dwarf G165-7“, *Astrophys. J.* **651**, 1112–1119 (2006).
- ¹³⁵T. Vornanen, S. V. Berdyugina, A. V. Berdyugin und V. Piirola, „GJ 841B - The second DQ white dwarf with polarized CH molecular bands“, *Astrophys. J. Lett.* **720**, L52–L55 (2010).
- ¹³⁶T. Vornanen, S. V. Berdyugina und A. Berdyugin, „Spectropolarimetric observations of cool DQ white dwarfs“, *Astron. Astrophys.* **557**, A38 (2013).
- ¹³⁷S. Sun, D. Williams-Young und X. Li, „An ab initio linear response method for computing magnetic circular dichroism spectra with nonperturbative treatment of magnetic field“, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 3162–3169 (2019).
- ¹³⁸S. Sun, R. A. Beck, D. Williams-Young und X. Li, „Simulating magnetic circular dichroism spectra with real-time time-dependent density functional theory in gauge including atomic orbitals“, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 6824–6831 (2019).
- ¹³⁹S. Sun und X. Li, „Relativistic effects in magnetic circular dichroism: Restricted magnetic balance and temperature dependence“, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 4533–4542 (2020).
- ¹⁴⁰L. Grazioli, S. Blaschke, M. Braun und S. Stopkiewicz, „Magnetic circular dichroism spectra via finite field coupled cluster techniques“, zu veröffentlichen (2024).
- ¹⁴¹S. Coriani, P. Jørgensen, A. Rizzo, K. Ruud und J. Olsen, „Ab initio determinations of magnetic circular dichroism“, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 61–68 (1999).
- ¹⁴²S. Coriani, C. Hättig, P. Jørgensen und T. Helgaker, „Gauge-origin independent magneto-optical activity within coupled cluster response theory“, *J. Chem. Phys.* **113**, 3561–3572 (2000).
-

-
- ¹⁴³Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, J. Downing und J. Michl, „Relativistic effects on magnetic circular dichroism studied by GUHF/SECI method“, Chem. Phys. Lett **355**, 219–225 (2002).
- ¹⁴⁴Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji und J. Michl, „Theoretical studies on magnetic circular dichroism by the finite perturbation method with relativistic corrections“, J. Chem. Phys. **123**, 164113 (2005).
- ¹⁴⁵M. Krykunov, M. Seth, T. Ziegler und J. Autschbach, „Calculation of the magnetic circular dichroism $\mathcal{B}$ term from the imaginary part of the verdet constant using damped time-dependent density functional theory“, J. Chem. Phys. **127**, 244102 (2007).
- ¹⁴⁶H. Solheim, K. Ruud, S. Coriani und P. Norman, „Complex polarization propagator calculations of magnetic circular dichroism spectra“, J. Chem. Phys. **128**, 094103 (2008).
- ¹⁴⁷H. Solheim, K. Ruud, S. Coriani und P. Norman, „The $\mathcal{A}$ and $\mathcal{B}$ terms of magnetic circular dichroism revisited“, J. Phys. Chem. A **112**, 9615–9618 (2008).
- ¹⁴⁸M. Seth und T. Ziegler, „Formulation of magnetically perturbed time-dependent density functional theory“, J. Chem. Phys. **127**, 134108 (2007).
- ¹⁴⁹M. Seth, M. Krykunov, T. Ziegler, J. Autschbach und A. Banerjee, „Application of magnetically perturbed time-dependent density functional theory to magnetic circular dichroism: Calculation of $\mathcal{B}$ terms“, J. Chem. Phys. **128**, 104105 (2008).
- ¹⁵⁰M. Seth, M. Krykunov, T. Ziegler und J. Autschbach, „Application of magnetically perturbed time-dependent density functional theory to magnetic circular dichroism. II. Calculation of $\mathcal{A}$ terms“, J. Chem. Phys. **128**, 234102 (2008).
- ¹⁵¹M. Seth, T. Ziegler und J. Autschbach, „Application of magnetically perturbed time-dependent density functional theory to magnetic circular dichroism. III. Temperature-dependent magnetic circular dichroism induced by spin-orbit coupling“, J. Chem. Phys. **129**, 104105 (2008).
- ¹⁵²R. Faber, S. Ghidinelli, C. Hättig und S. Coriani, „Magnetic circular dichroism spectra from resonant and damped coupled cluster response theory“, J. Chem. Phys. **153**, 114105 (2020).
- ¹⁵³M. Born und R. Oppenheimer, „Zur Quantentheorie der Molekeln“, Ann. Phys. **389**, 457–484 (1927).
- ¹⁵⁴J. C. Maxwell, „VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field“, Philos. Trans. R. Soc. Lond. **155**, 459–512 (1865).
- ¹⁵⁵T. Helgaker, „Molecular magnetic properties“, in *European Summerschool of Quantum Chemistry - Book 2*, Bd. 12, hrsg. von S. Reine und T. Saue (Fotograph S.R.L. , Stampatori Digitali, Palermo, 2017) Kap. 8, S. 463.
- ¹⁵⁶M. Tachikawa und M. Shiga, „Evaluation of atomic integrals for hybrid Gaussian type and plane-wave basis functions via the McMurchie-Davidson recursion formula“, Phys. Rev. E **64**, 056706 (2001).
- ¹⁵⁷S. F. Boys, „A general method of calculation for the stationary states of any molecular system“, Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A **200**, 542–554 (1950).
- ¹⁵⁸H. B. Schlegel und M. J. Frisch, „Transformation between cartesian and pure spherical harmonic Gaussians“, Int. J. Quantum Chem. **54**, 83–87 (1995).
- ¹⁵⁹A. Warshel und M. Karplus, „Calculation of ground and excited state potential surfaces of conjugated molecules. I. Formulation and parametrization“, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5612–5625 (1972).
- ¹⁶⁰A. Warshel und M. Levitt, „Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme“, J. Mol. Biol. **103**, 227–249 (1976).
-

-
- ¹⁶¹H. M. Senn und W. Thiel, „QM/MM methods for biomolecular systems“, *Angew. Chem. Int.* **48**, 1198–1229 (2009).
- ¹⁶²R. Zaleśny, M. G. Papadopoulos, P. G. Mezey und J. Leszczynski, Hrsg., *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics*, Bd. 13 (Springer, Dordrecht, 2011).
- ¹⁶³L. E. McMurchie und E. R. Davidson, „One- and two-electron integrals over cartesian Gaussian functions“, *J. Comput. Phys.* **26**, 218–231 (1978).
- ¹⁶⁴S. Obara und A. Saika, „Efficient recursive computation of molecular integrals over cartesian Gaussian functions“, *J. Chem. Phys.* **84**, 3963–3974 (1986).
- ¹⁶⁵S. Obara und A. Saika, „General recurrence formulas for molecular integrals over cartesian Gaussian functions“, *J. Chem. Phys.* **89**, 1540–1559 (1988).
- ¹⁶⁶M. Head-Gordon und J. A. Pople, „A method for two-electron Gaussian integral and integral derivative evaluation using recurrence relations“, *J. Chem. Phys.* **89**, 5777–5786 (1988).
- ¹⁶⁷P. M. W. Gill, M. Head-Gordon und J. A. Pople, „Efficient computation of two-electron - Repulsion integrals and their nth-order derivatives using contracted Gaussian basis sets“, *J. Phys. Chem.* **94**, 5564–5572 (1990).
- ¹⁶⁸M. Dupuis, J. Rys und H. F. King, „Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions“, *J. Chem. Phys.* **65**, 111–116 (1976).
- ¹⁶⁹J. A. Pople und W. J. Hehre, „Computation of electron repulsion integrals involving contracted Gaussian basis functions“, *J. Comput. Phys.* **27**, 161–168 (1978).
- ¹⁷⁰P. M. W. Gill und J. A. Pople, „The prism algorithm for two-electron integrals“, *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 753–772 (1991).
- ¹⁷¹P. M. Gill, „Molecular integrals over Gaussian basis functions“, in *Advances in Quantum Chemistry*, Bd. 25, hrsg. von J. R. Sabin und M. C. Zerner (Elsevier, Amsterdam, 1994), S. 141–205.
- ¹⁷²S. Reine, E. I. Tellgren und T. Helgaker, „A unified scheme for the calculation of differentiated and undifferentiated molecular integrals over solid-harmonic Gaussians“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4771 (2007).
- ¹⁷³S. Reine, T. Helgaker und R. Lindh, „Multi-electron integrals“, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 290–303 (2012).
- ¹⁷⁴T. N. Rescigno, C. W. McCurdy und V. McKoy, „Low-energy e^- -H₂, elastic cross sections using discrete basis functions“, *Phys. Rev. A* **11**, 825–829 (1975).
- ¹⁷⁵P. Čársky und M. Polášek, „Incomplete gamma $F_m(x)$ functions for real negative and complex arguments“, *J. Comput. Phys.* **143**, 259–265 (1998).
- ¹⁷⁶K. Ishida, „Accurate and fast algorithm of the molecular incomplete gamma function with a complex argument“, *J. Comput. Chem.* **25**, 739–748 (2004).
- ¹⁷⁷S. Blaschke, S. Stopkowicz und A. Pausch, „Efficient approximate screening techniques for integrals over London atomic orbitals“, *J. Chem. Phys.* **161**, 024117 (2024).
- ¹⁷⁸P. Hohenberg und W. Kohn, „Inhomogeneous electron gas“, *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- ¹⁷⁹W. Kohn und L. J. Sham, „Self-consistent equations including exchange and correlation effects“, *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- ¹⁸⁰H. S. Yu, S. L. Li und D. G. Truhlar, „Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase“, *J. Chem. Phys.* **145**, 130901 (2016).
-

-
- ¹⁸¹J. Almlöf, K. Fægri Jr und K. Korsell, „Principles for a direct SCF approach to LCAO–MO ab-initio calculations“, J. Comput. Chem. **3**, 385–399 (1982).
- ¹⁸²D. Cremer und J. Gauss, „An unconventional SCF method for calculations on large molecules“, J. Comput. Chem. **7**, 274–282 (1986).
- ¹⁸³M. Häser und R. Ahlrichs, „Improvements on the direct SCF method“, J. Comput. Chem. **10**, 104–111 (1989).
- ¹⁸⁴V. Dyczmons, „No N^4 -dependence in the calculation of large molecules“, Theor. Chim. Acta **28**, 307–310 (1973).
- ¹⁸⁵R. Ahlrichs, „Methods for efficient evaluation of integrals for Gaussian type basis sets“, Theoret. Chim. Acta **33**, 157–167 (1974).
- ¹⁸⁶N. Flocke und V. Lotrich, „Efficient electronic integrals and their generalized derivatives for object oriented implementations of electronic structure calculations“, J. Comp. Chem. **29**, 2722–2736 (2008).
- ¹⁸⁷D. S. Lambrecht und C. Ochsenfeld, „Multipole-based integral estimates for the rigorous description of distance dependence in two-electron integrals“, J. Chem. Phys. **123**, 184101 (2005).
- ¹⁸⁸D. S. Lambrecht und C. Ochsenfeld, „Erratum: "Multipole-based integral estimates for the rigorous description of distance dependence in two-electron integrals"[J. Chem. Phys. 123, 184101 (2005)]“, J. Chem. Phys. **136**, 149901 (2012).
- ¹⁸⁹T. H. Thompson und C. Ochsenfeld, „Distance-including rigorous upper bounds and tight estimates for two-electron integrals over long- and short-range operators“, J. Chem. Phys. **147**, 144101 (2017).
- ¹⁹⁰C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, „The continuous fast multipole method“, Chem. Phys. Lett. **230**, 8–16 (1994).
- ¹⁹¹L. Greengard und V. Rokhlin, „A fast algorithm for particle simulations“, J. Comput. Phys. **73**, 325–348 (1987).
- ¹⁹²R. C. Raffanetti, „General contraction of Gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; molecular integral evaluation“, J. Chem. Phys. **58**, 4452–4458 (1973).
- ¹⁹³F. Weigend und R. Ahlrichs, „Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy“, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297–3305 (2005).
- ¹⁹⁴R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, „Electronic structure calculations on workstation computers: The program system TURBOMOLE“, Chem. Phys. Lett. **162**, 165–169 (1989).
- ¹⁹⁵S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. Marefat Khah, S. Karbalaei Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodyński und J. M. Yu, „TURBOMOLE: Modular program suite for ab initio quantum-chemical and condensed-matter simulations“, J. Chem. Phys. **152**, 184107 (2020).

-
- ¹⁹⁶Y. J. Franzke, C. Holzer, J. H. Andersen, T. Begušić, F. Bruder, S. Coriani, F. Della Sala, E. Fabiano, D. A. Fedotov, S. Fürst, S. Gillhuber, R. Grotjahn, M. Kaupp, M. Kehry, M. Krstić, F. Mack, S. Majumdar, B. D. Nguyen, S. M. Parker, F. Pauly, A. Pausch, E. Perlt, G. S. Phun, A. Rajabi, D. Rappoport, B. Samal, T. Schrader, M. Sharma, E. Tapavicza, R. S. Treß, V. Voora, A. Wodyński, J. M. Yu, B. Zerulla, F. Furche und C. Hättig, „Turbomole: Today and tomorrow“, *J. Chem. Theory Comput.* **19**, 6859–6890 (2023).
- ¹⁹⁷Benoît Cdt, „Note sur une méthode de résolution des équations normales provenant de l’application de la méthode des moindres carrés a un système d’équations linéaires en nombre inférieur a celui des inconnues. - Application de la méthode a la résolution d’un système defini d’équations linéaires“, *Bull. Géodésique* **2**, 67–77 (1924).
- ¹⁹⁸O. Forster, *Analysis 3 - Integralrechnung im $\mathbb{R}^n$ mit Anwendungen* (Springer, Wiesbaden, 1981).
- ¹⁹⁹C. C. J. Roothaan, „New developments in molecular orbital theory“, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69–89 (1951).
- ²⁰⁰J. C. Slater, *Quantum theory of atomic structure: V.1* (McGraw-Hill, New York, 1960).
- ²⁰¹L. Boman, H. Koch und A. M. J. Sánchez de Merás, „Method specific Cholesky decomposition: Coulomb and exchange energies“, *J. Chem. Phys.* **129**, 134107 (2008).
- ²⁰²J. Boström, V. Veryazov, F. Aquilante, T. B. Pedersen und R. Lindh, „Analytical gradients of the second-order Møller-Plesset energy using Cholesky decompositions“, *Int. J. Quantum Chem.* **114**, 321–327 (2013).
- ²⁰³M. G. Delcey, T. B. Pedersen, F. Aquilante und R. Lindh, „Analytical gradients of the state-average complete active space self-consistent field method with density fitting“, *J. Chem. Phys.* **143**, 044110 (2015).
- ²⁰⁴S. Blaschke, M.-P. Kitsaras und S. Stopkowicz, „Finite-field Cholesky decomposed coupled-cluster techniques (ff-CD-CC): Theory and application to pressure broadening of Mg by a He atmosphere and a strong magnetic field“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**, 28828–28848 (2024).
- ²⁰⁵D. W. O’Neal und J. Simons, „Application of Cholesky-like matrix decomposition methods to the evaluation of atomic orbital integrals and integral derivatives“, *Int. J. Quantum Chem.* **36**, 673–688 (1989).
- ²⁰⁶S. Blaschke, „Berechnung der Elektronenstruktur von Atomen und Molekülen in starken Magnetfeldern mittels Cholesky-Zerlegung“, Masterarbeit (Mainz, 2020).
- ²⁰⁷E. Baerends, D. Ellis und P. Ros, „Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations I. The computational procedure“, *Chem. Phys.* **2**, 41–51 (1973).
- ²⁰⁸B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly und J. R. Sabin, „On some approximations in applications of $X\alpha$ theory“, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396–3402 (1979).
- ²⁰⁹O. Vahtras, J. Almlöf und M. W. Feyereisen, „Integral approximations for LCAO-SCF calculations“, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 514–518 (1993).
- ²¹⁰H.-J. Werner, F. R. Manby und P. J. Knowles, „Fast linear scaling second-order Møller- Plesset perturbation theory (MP2) using local and density fitting approximations“, *J. Chem. Phys.* **118**, 8149–8160 (2003).
- ²¹¹Y. Jung, A. Sodt, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, „Auxiliary basis expansions for large-scale electronic structure calculations“, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 6692–6697 (2005).
-

-
- ²¹²S. Reine, E. I. Tellgren, A. Krapp, T. Kjærgaard, T. Helgaker, B. Jansik, S. Høst und P. Salek, „Variational and robust density fitting of four-center two-electron integrals in local metrics“, J. Chem. Phys. **129**, 104101 (2008).
- ²¹³P. Merlot, T. Kjærgaard, T. Helgaker, R. Lindh, F. Aquilante, S. Reine und T. B. Pedersen, „Attractive electron-electron interactions within robust local fitting approximations“, J. Comput. Chem. **34**, 1486–1496 (2013).
- ²¹⁴B. Dunlap, „Robust variational fitting: Gáspár’s variational exchange can accurately be treated analytically“, J. Mol. Struct.: Theochem **501-502**, 221–228 (2000).
- ²¹⁵B. Dunlap, „Robust and variational fitting: Removing the four-center integrals from center stage in quantum chemistry“, J. Mol. Struct.: Theochem **529**, 37–40 (2000).
- ²¹⁶B. I. Dunlap, „Robust and variational fitting“, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 2113–2116 (2000).
- ²¹⁷B. I. Dunlap, „Analytic and variational $X\alpha$ in the Slater-Roothaan method“, J. Phys. Chem. A **107**, 10082–10089 (2003).
- ²¹⁸A. Komornicki und G. Fitzgerald, „Molecular gradients and Hessians implemented in density functional theory“, J. Chem. Phys. **98**, 1398–1421 (1993).
- ²¹⁹K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs, „Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials“, Chem. Phys. Lett. **240**, 283–290 (1995).
- ²²⁰K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs, „Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials“, Theor. Chem. Acc. **97**, 119–124 (1997).
- ²²¹F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, „RI-MP2: Optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency“, Chem. Phys. Lett. **294**, 143–152 (1998).
- ²²²F. Weigend, „Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn“, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1057–1065 (2006).
- ²²³F. Weigend, „A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency“, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 4285–4291 (2002).
- ²²⁴F. Weigend, „Hartree-Fock exchange fitting basis sets for H to Rn“, J. Comput. Chem. **29**, 167–175 (2007).
- ²²⁵F. Weigend, M. Kattannek und R. Ahlrichs, „Approximated electron repulsion integrals: Cholesky decomposition versus resolution of the identity methods“, J. Chem. Phys. **130**, 164106 (2009).
- ²²⁶S. Banerjee, T. Zhang, K. G. Dyall und X. Li, „Relativistic resolution-of-the-identity with Cholesky integral decomposition“, J. Chem. Phys. **159**, 114119 (2023).
- ²²⁷L. S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, I. Duff, S. Hammarling, G. Henry, M. Heroux, L. Kaufman, A. Lumsdaine, A. Petitet, R. Pozo, K. Remington und R. C. Whaley, „An updated set of basic linear algebra subprograms (BLAS)“, ACM Trans. Math. Soft. **28**, 135–151 (2002).
- ²²⁸D. R. Hartree, „The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods“, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. **24**, 89–110 (1928).
- ²²⁹V. Fock, „Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems“, Z. Phys. **61**, 126–148 (1930).
- ²³⁰A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1. Aufl., Dover Books on Chemistry (Dover Publications, Mineola, 1996).
-

-
- ²³¹J. A. Pople und R. K. Nesbet, „Self-consistent orbitals for radicals“, J. Chem. Phys. **22**, 571–572 (1954).
- ²³²C. C. J. Roothaan, „Self-consistent field theory for open shells of electronic systems“, Rev. Mod. Phys. **32**, 179–185 (1960).
- ²³³T. Tsuchimochi und G. E. Scuseria, „Communication: ROHF theory made simple“, J. Chem. Phys. **133**, 141102 (2010).
- ²³⁴G. G. Hall, „The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials“, Proc. R. Soc. Lond. **205**, 541–552 (1951).
- ²³⁵A. I. Pausch, „Development and Application of Efficient Computational Methods for Molecular Spectroscopy in Finite Magnetic Fields“, Diss. (Karlsruhe, 2022).
- ²³⁶M. J. Pemberton, T. J. Irons, T. Helgaker und A. M. Teale, „Revealing the exotic structure of molecules in strong magnetic fields“, J. Chem. Phys. **156**, 204113 (2022).
- ²³⁷M.-P. Kitsaras, „Finite magnetic-field Coupled-Cluster methods: Efficiency and Utilities“, Diss. (Mainz, 2023).
- ²³⁸J. Oswald, M.-P. Kitsaras und S. Stopkowicz, zu veröffentlichen.
- ²³⁹J. Gauss, F. Lipparini, S. Burger, S. Blaschke, M.-P. Kitsaras, T. Nottoli, J. Oswald, S. Stopkowicz und T. Uhlířová, *MINT, Mainz INTEGRal package*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, zu veröffentlichen, 2015-2024.
- ²⁴⁰J. F. Stanton, J. Gauss, L. Cheng, M. E. Harding, D. A. Matthews und P. G. Szalay, *CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package*, With contributions from A. Asthana, A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, S. Blaschke, Y. J. Bomble, S. Burger, O. Christiansen, D. Datta, F. Engel, R. Faber, J. Greiner, M. Heckert, O. Heun, M. Hilgenberg, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, T. Kirsch, M.-P. Kitsaras, K. Klein, G.M. Kopper, W.J. Lauderdale, F. Lipparini, J. Liu, T. Metzroth, L.A. Mück, D.P. O’Neill, T. Nottoli, J. Oswald, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowicz, A. Tajti, T. Uhlířová, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts, P. Yergün, C. Zhang, X. Zheng, and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- ²⁴¹D. A. Matthews, L. Cheng, M. E. Harding, F. Lipparini, S. Stopkowicz, T.-C. Jagau, P. G. Szalay, J. Gauss und J. F. Stanton, „Coupled-cluster techniques for computational chemistry: The CFOUR program package“, J. Chem. Phys. **152**, 214108 (2020).
- ²⁴²J. Oswald, T. Nottoli, S. Stopkowicz, J. Gauss und F. Lipparini, zu veröffentlichen.
- ²⁴³H. Hellman, *Einführung in die Quantenchemie* (Franz Deuticke, Leipzig, 1937).
- ²⁴⁴R. P. Feynman, „Forces in molecules“, Phys. Rev. **56**, 340–343 (1939).
- ²⁴⁵T. Helgaker und P. Jørgensen, „Configuration-interaction energy derivatives in a fully variational formulation“, Theoret. Chim. Acta **75**, 111–127 (1989).
- ²⁴⁶T. Helgaker, P. Jørgensen und N. C. Handy, „A numerically stable procedure for calculating Møller-Plesset energy derivatives, derived using the theory of Lagrangians“, Theoret. Chim. Acta **76**, 227–245 (1989).

-
- ²⁴⁷J. Olsen, „The method of second quantization“, in *European Summerschool of Quantum Chemistry - Book 1*, Bd. 12, hrsg. von S. Reine und T. Saue (Fotograph S.R.L. , Stampatori Digitali, Palermo, 2017) Kap. 2, S. 81.
- ²⁴⁸E. A. Hylleraas, „Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium“, *Z. Phys.* **54**, 347–366 (1929).
- ²⁴⁹W. Kutzelnigg, „ r_{12} -dependent terms in the wave function as closed sums of partial wave amplitudes for large l “, *Theoret. Chim. Acta* **68**, 445–469 (1985).
- ²⁵⁰S. Ten-no, „Initiation of explicitly correlated Slater-type geminal theory“, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 56–61 (2004).
- ²⁵¹S. Ten-no und J. Noga, „Explicitly correlated electronic structure theory from R12/F12 ansätze“, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 114–125 (2012).
- ²⁵²C. Møller und M. S. Plesset, „Note on an approximation treatment for many-electron systems“, *Phys. Rev.* **46**, 618–622 (1934).
- ²⁵³R. J. Bartlett und D. M. Silver, „Many-body perturbation theory applied to electron pair correlation energies. I. Closed-shell first-row diatomic hydrides“, *J. Chem. Phys.* **62**, 3258–3268 (1975).
- ²⁵⁴R. J. Bartlett und I. Shavitt, „Comparison of high-order many-body perturbation theory and configuration interaction for H_2O “, *Chem. Phys. Lett.* **50**, 190–198 (1977).
- ²⁵⁵H. Larsen, A. Halkier, J. Olsen und P. Jørgensen, „On the divergent behavior of Møller–Plesset perturbation theory for the molecular electric dipole moment“, *J. Chem. Phys.* **112**, 1107–1112 (2000).
- ²⁵⁶D. Cremer, „Møller–Plesset perturbation theory: From small molecule methods to methods for thousands of atoms“, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **1**, 509–530 (2011).
- ²⁵⁷E. A. Hylleraas, „Über den Grundzustand des Heliumatoms“, *Z. Phys.* **48**, 469–494 (1928).
- ²⁵⁸I. Shavitt, „The method of configuration interaction“, in *Methods of Electronic Structure Theory*, Bd. 3, hrsg. von H. F. Schaefer (Springer US, New York, 1977), S. 189–275.
- ²⁵⁹D. Cremer, „From configuration interaction to coupled cluster theory: The quadratic configuration interaction approach“, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **3**, 482–503 (2013).
- ²⁶⁰J. Čížek, „On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods“, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256–4266 (1966).
- ²⁶¹J. Čížek, „On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules“, in *Advances in Chemical Physics*, hrsg. von R. LeFebvre und C. Moser, *Advances in Chemical Physics* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2007), S. 35–89.
- ²⁶²J. Čížek und J. Paldus, „Correlation problems in atomic and molecular systems III. Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methods“, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 359–379 (1971).
- ²⁶³R. J. Bartlett und G. D. Purvis, „Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem“, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 561–581 (1978).
- ²⁶⁴G. D. Purvis und R. J. Bartlett, „A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples“, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910–1918 (1982).
-

-
- ²⁶⁵J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts und R. J. Bartlett, „A direct product decomposition approach for symmetry exploitation in many-body methods. I. Energy calculations“, J. Chem. Phys. **94**, 4334–4345 (1991).
- ²⁶⁶J. Noga und R. J. Bartlett, „The full CCSDT model for molecular electronic structure“, J. Chem. Phys. **86**, 7041–7050 (1987).
- ²⁶⁷J. Noga und R. J. Bartlett, „Erratum: The full CCSDT model for molecular electronic structure [J. Chem. Phys. 86, 7041 (1987)]“, J. Chem. Phys. **89**, 3401–3401 (1988).
- ²⁶⁸G. E. Scuseria und H. F. Schaefer, „A new implementation of the full CCSDT model for molecular electronic structure“, Chem. Phys. Lett. **152**, 382–386 (1988).
- ²⁶⁹J. D. Watts und R. J. Bartlett, „The coupled-cluster single, double, and triple excitation model for open-shell single reference functions“, J. Chem. Phys. **93**, 6104–6105 (1990).
- ²⁷⁰K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, „A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories“, Chem. Phys. Lett. **157**, 479–483 (1989).
- ²⁷¹R. J. Bartlett und M. Musiał, „Coupled-cluster theory in quantum chemistry“, Rev. Mod. Phys. **79**, 291 (2007).
- ²⁷²K. Snegov und O. Christiansen, „Excited state coupled cluster methods“, WIREs Comput. Mol. Sci. **2**, 566–584 (2011).
- ²⁷³E. F. Kjønsstad, S. D. Folkestad und H. Koch, „Accelerated multimodel Newton-type algorithms for faster convergence of ground and excited state coupled cluster equations“, J. Chem. Phys. **153**, 014104 (2020).
- ²⁷⁴O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, „The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2“, Chem. Phys. Lett. **243**, 409–418 (1995).
- ²⁷⁵O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, „Response functions in the CC3 iterative triple excitation model“, J. Chem. Phys. **103**, 7429–7441 (1995).
- ²⁷⁶H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, A. M. J. Sánchez de Merás und T. Helgaker, „The CC3 model: An iterative coupled cluster approach including connected triples“, J. Chem. Phys. **106**, 1808–1818 (1997).
- ²⁷⁷C. Hättig und F. Weigend, „CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation“, J. Chem. Phys. **113**, 5154–5161 (2000).
- ²⁷⁸C. Hättig, „Structure optimizations for excited states with correlated second-order methods: CC2 and ADC(2)“, in *Advances in Quantum Chemistry*, Bd. 50, hrsg. von H. Jensen (Elsevier, Amsterdam, 2005), S. 37–60.
- ²⁷⁹A. Köhn und A. Tajti, „Can coupled-cluster theory treat conical intersections?“, J. Chem. Phys. **127**, 044105 (2007).
- ²⁸⁰E. F. Kjønsstad, R. H. Myhre, T. J. Martínez und H. Koch, „Crossing conditions in coupled cluster theory“, J. Chem. Phys. **147**, 164105 (2017).
- ²⁸¹R. J. Bartlett und J. Noga, „The expectation value coupled-cluster method and analytical energy derivatives“, Chem. Phys. Lett. **150**, 29–36 (1988).
- ²⁸²W. Kutzelnigg, „Error analysis and improvements of coupled-cluster theory“, Theoret. Chim. Acta **80**, 349–386 (1991).

-
- ²⁸³G. Harsha, T. Shiozaki und G. E. Scuseria, „On the difference between variational and unitary coupled cluster theories“, *J. Chem. Phys.* **148**, 044107 (2018).
- ²⁸⁴A. Marie, F. Kossoski und P.-F. Loos, „Variational coupled cluster for ground and excited states“, *J. Chem. Phys.* **155**, 104105 (2021).
- ²⁸⁵R. J. Bartlett, S. A. Kucharski und J. Noga, „Alternative coupled-cluster ansätze II. The unitary coupled-cluster method“, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 133–140 (1989).
- ²⁸⁶J. D. Watts, G. W. Trucks und R. J. Bartlett, „The unitary coupled-cluster approach and molecular properties. Applications of the UCC(4) method“, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 359–366 (1989).
- ²⁸⁷J. Liu, A. Asthana, L. Cheng und D. Mukherjee, „Unitary coupled-cluster based self-consistent polarization propagator theory: A third-order formulation and pilot applications“, *J. Chem. Phys.* **148**, 244110 (2018).
- ²⁸⁸J. Liu, D. A. Matthews und L. Cheng, „Quadratic unitary coupled-cluster singles and doubles scheme: Efficient implementation, benchmark study, and formulation of an extended version“, *J. Chem. Theory Comput.* **18**, 2281–2291 (2022).
- ²⁸⁹T. Culpitt, E. I. Tellgren und F. Pavošević, „Unitary coupled-cluster for quantum computation of molecular properties in a strong magnetic field“, *J. Chem. Phys.* **159**, 204101 (2023).
- ²⁹⁰P. G. Todorov, „On the theory of the Bernoulli polynomials and numbers“, *J. Math. Anal. Appl.* **104**, 309–350 (1984).
- ²⁹¹J. Geertsen, M. Rittby und R. J. Bartlett, „The equation-of-motion coupled-cluster method: Excitation energies of Be and CO“, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 57–62 (1989).
- ²⁹²J. F. Stanton und R. J. Bartlett, „The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties“, *J. Chem. Phys.* **98**, 7029–7039 (1993).
- ²⁹³S. V. Levchenko und A. I. Krylov, „Equation-of-motion spin-flip coupled-cluster model with single and double substitutions: Theory and application to cyclobutadiene“, *J. Chem. Phys.* **120**, 175–185 (2004).
- ²⁹⁴A. I. Krylov, „Spin-flip equation-of-motion coupled-cluster electronic structure method for a description of excited states, bond breaking, diradicals, and triradicals“, *Acc. Chem. Res.* **39**, 83–91 (2005).
- ²⁹⁵J. F. Stanton und J. Gauss, „Analytic energy derivatives for ionized states described by the equation-of-motion coupled cluster method“, *J. Chem. Phys.* **101**, 8938–8944 (1994).
- ²⁹⁶M. Nooijen und R. J. Bartlett, „Equation of motion coupled cluster method for electron attachment“, *J. Chem. Phys.* **102**, 3629–3647 (1995).
- ²⁹⁷E. R. Davidson, „The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices“, *J. Comput. Phys.* **17**, 87–94 (1975).
- ²⁹⁸K. Hirao und H. Nakatsuji, „A generalization of the Davidson’s method to large nonsymmetric eigenvalue problems“, *J. Comput. Phys.* **45**, 246–254 (1982).
- ²⁹⁹M. Caricato, G. W. Trucks und M. J. Frisch, „A comparison of three variants of the generalized Davidson algorithm for the partial diagonalization of large non-hermitian matrices“, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 1966–1970 (2010).
- ³⁰⁰N. C. Handy und H. F. Schaefer, „On the evaluation of analytic energy derivatives for correlated wave functions“, *J. Chem. Phys.* **81**, 5031–5033 (1984).
-

-
- ³⁰¹J. F. Stanton und J. Gauss, „Analytic energy derivatives for the equation-of-motion coupled-cluster method: Algebraic expressions, implementation and application to the S_1 state of HFCO“, Theoret. Chim. Acta **91**, 267–289 (1995).
- ³⁰²J. F. Stanton, „Many-body methods for excited state potential energy surfaces. I. General theory of energy gradients for the equation-of-motion coupled-cluster method“, J. Chem. Phys. **99**, 8840–8847 (1993).
- ³⁰³J. F. Stanton und J. Gauss, „Analytic energy gradients for the equation-of-motion coupled-cluster method: Implementation and application to the HCN/HNC system“, J. Chem. Phys. **100**, 4695–4698 (1994).
- ³⁰⁴A. C. Scheiner, G. E. Scuseria, J. E. Rice, T. J. Lee und H. F. Schaefer, „Analytic evaluation of energy gradients for the single and double excitation coupled cluster (CCSD) wave function: Theory and application“, J. Chem. Phys. **87**, 5361–5373 (1987).
- ³⁰⁵J. Gauss, J. F. Stanton und R. J. Bartlett, „Coupled-cluster open-shell analytic gradients: Implementation of the direct product decomposition approach in energy gradient calculations“, J. Chem. Phys. **95**, 2623–2638 (1991).
- ³⁰⁶S. B. Piepho und P. N. Schatz, *Group theory in spectroscopy with applications to magnetic circular dichroism*, Monographs in Chemical Physics (John Wiley & Sons, Nashville, 1983).
- ³⁰⁷P. J. Stephens, „Theory of magnetic circular dichroism“, J. Chem. Phys. **52**, 3489–3516 (1970).
- ³⁰⁸P. J. Stephens, „Magnetic circular dichroism“, Annu. Rev. Phys. Chem. **25**, 201–232 (1974).
- ³⁰⁹M. Faraday, M. Faraday und W. Collin, *On the magnetization of light and the illumination of magnetic lines of force* (The Royal Society, 1846).
- ³¹⁰P. A. M. Dirac, „The quantum theory of the emission and absorption of radiation“, Proc. R. Soc. Lond. A **114**, 243–265 (1927).
- ³¹¹E. Fermi, *Nuclear Physics* (University of Chicago Press, Chicago, 1950).
- ³¹²A. Pausch, C. Holzer und W. Klopper, „Efficient calculation of magnetic circular dichroism spectra using spin-noncollinear linear-response time-dependent density functional theory in finite magnetic fields“, J. Chem. Theory Comput. **18**, 3747–3758 (2022).
- ³¹³F. Hampe, „Accurate treatment of the electronic structure of atoms and molecules in strong magnetic fields“, Diss. (2019).
- ³¹⁴M. Head-Gordon, J. A. Pople und M. J. Frisch, „MP2 energy evaluation by direct methods“, Chem. Phys. Lett. **153**, 503–506 (1988).
- ³¹⁵M. J. Frisch, M. Head-Gordon und J. A. Pople, „A direct MP2 gradient method“, Chem. Phys. Lett. **166**, 275–280 (1990).
- ³¹⁶F. Neese, „Some thoughts on the scope of linear scaling self-consistent field electronic structure methods“, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics*, Bd. 13, hrsg. von R. Zaleśny, M. G. Papadopoulos, P. G. Mezey und J. Leszczynski (Springer, Dordrecht, 2011) Kap. 11, S. 227–261.
- ³¹⁷J. Austad, A. Borgoo, E. I. Tellgren und T. Helgaker, „Bonding in the helium dimer in strong magnetic fields: The role of spin and angular momentum“, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 23502–23521 (2020).
- ³¹⁸F. Neese und E. F. Valeev, „Revisiting the atomic natural orbital approach for basis sets: Robust systematic basis sets for explicitly correlated and conventional correlated *ab initio* methods?“, J. Chem. Theory Comput. **7**, 33–43 (2010).
-

-
- ³¹⁹H. Koch, O. Christiansen, R. Kobayashi, P. Jørgensen und T. Helgaker, „A direct atomic orbital driven implementation of the coupled cluster singles and doubles (CCSD) model“, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 233–238 (1994).
- ³²⁰H. Koch, A. M. J. Sánchez de Merás, T. Helgaker und O. Christiansen, „The integral-direct coupled cluster singles and doubles model“, *J. Chem. Phys.* **104**, 4157–4165 (1996).
- ³²¹O. Christiansen, A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen und T. Helgaker, „Integral-direct coupled cluster calculations of frequency-dependent polarizabilities, transition probabilities and excited-state properties“, *J. Chem. Phys.* **108**, 2801–2816 (1998).
- ³²²J. Held, M. Hanrath und M. Dolg, „An efficient Hartree-Fock implementation based on the contraction of integrals in the primitive basis“, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 6197–6210 (2018).
- ³²³D. A. Matthews, „Improved grid optimization and fitting in least squares tensor hypercontraction“, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 1382–1385 (2020).
- ³²⁴B. Helmich-Paris, C. Hättig und C. van Wüllen, „Spin-free CC2 implementation of induced transitions between singlet ground and triplet excited states“, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 1892–1904 (2016).
- ³²⁵U. Bozkaya und C. D. Sherrill, „Analytic energy gradients for the coupled-cluster singles and doubles method with the density-fitting approximation“, *J. Chem. Phys.* **144**, 174103 (2016).
- ³²⁶J. A. Pople, „Nobel lecture: Quantum chemical models“, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1267–1274 (1999).
- ³²⁷Y. Shao, Z. Gan, E. Epifanovsky, A. T. B. Gilbert, M. Wormit, J. Kussmann, A. W. Lange, A. Behn, J. Deng, X. Feng, D. Ghosh, M. Goldey, P. R. Horn, L. D. Jacobson, I. Kaliman, R. Z. Khaliullin, T. Kuś, A. Landau, J. Liu, E. I. Proynov, Y. M. Rhee, R. M. Richard, M. A. Rohrdanz, R. P. Steele, E. J. Sundstrom, H. L. Woodcock, P. M. Zimmerman, D. Zuev, B. Albrecht, E. Alguire, B. Austin, G. J. O. Beran, Y. A. Bernard, E. Berquist, K. Brandhorst, K. B. Bravaya, S. T. Brown, D. Casanova, C.-M. Chang, Y. Chen, S. H. Chien, K. D. Closser, D. L. Crittenden, M. Diedenhofen, R. A. DiStasio, H. Do, A. D. Dutoi, R. G. Edgar, S. Fatehi, L. Fusti-Molnar, A. Ghysels, A. Golubeva-Zadorozhnaya, J. Gomes, M. W. Hanson-Heine, P. H. Harbach, A. W. Hauser, E. G. Hohenstein, Z. C. Holden, T.-C. Jagau, H. Ji, B. Kaduk, K. Khistyayev, J. Kim, J. Kim, R. A. King, P. Klunzinger, D. Kosenkov, T. Kowalczyk, C. M. Krauter, K. U. Lao, A. D. Laurent, K. V. Lawler, S. V. Levchenko, C. Y. Lin, F. Liu, E. Livshits, R. C. Lochan, A. Luenser, P. Manohar, S. F. Manzer, S.-P. Mao, N. Mardirossian, A. V. Marenich, S. A. Maurer, N. J. Mayhall, E. Neuscamman, C. M. Oana, R. Olivares-Amaya, D. P. O’Neill, J. A. Parkhill, T. M. Perrine, R. Peverati, A. Prociuk, D. R. Rehn, E. Rosta, N. J. Russ, S. M. Sharada, S. Sharma, D. W. Small, A. Sodt, T. Stein, D. Stück, Y.-C. Su, A. J. W. Thom, T. Tsuchimochi, V. Vanovschi, L. Vogt, O. Vydrov, T. Wang, M. A. Watson, J. Wenzel, A. White, C. F. Williams, J. Yang, S. Yeganeh, S. R. Yost, Z.-Q. You, I. Y. Zhang, X. Zhang, Y. Zhao, B. R. Brooks, G. K. Chan, D. M. Chipman, C. J. Cramer, W. A. Goddard, M. S. Gordon, W. J. Hehre, A. Klamt, H. F. Schaefer, M. W. Schmidt, C. D. Sherrill, D. G. Truhlar, A. Warshel, X. Xu, A. Aspuru-Guzik, R. Baer, A. T. Bell, N. A. Besley, J.-D. Chai, A. Dreuw, B. D. Dunietz, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, C.-P. Hsu, Y. Jung, J. Kong, D. S. Lambrecht, W. Liang, C. Ochsenfeld, V. A. Rassolov, L. V. Slipchenko, J. E. Subotnik, T. V. Voorhis, J. M. Herbert, A. I. Krylov, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, „Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package“, *Mol. Phys.* **113**, 184–215 (2014).
- ³²⁸V. P. Vysotskiy und L. S. Cederbaum, „Accurate quantum chemistry in single precision arithmetic: Correlation energy“, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 320–326 (2010).
- ³²⁹P. Pokhilko, E. Epifanovsky und A. I. Krylov, „Double precision is not needed for many-body calculations: Emergent conventional wisdom“, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 4088–4096 (2018).
-

-
- ³³⁰A. E. DePrince und J. R. Hammond, „Coupled cluster theory on graphics processing units I. The coupled cluster doubles method“, J. Chem. Theory Comput. **7**, 1287–1295 (2011).
- ³³¹P. Pulay, „Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration“, Chem. Phys. Lett. **73**, 393–398 (1980).
- ³³²P. Pulay, „Improved SCF convergence acceleration“, J. Comput. Chem. **3**, 556–560 (1982).
- ³³³D. A. Matthews und J. F. Stanton, „Accelerating the convergence of higher-order coupled cluster methods“, J. Chem. Phys. **143**, 204103 (2015).
- ³³⁴D. A. Matthews, „Accelerating the convergence of higher-order coupled-cluster methods II: Coupled-cluster Λ equations and dynamic damping“, Mol. Phys. **118**, e1757774 (2020).
- ³³⁵E. Solomonik, D. A. Matthews, J. R. Hammond, J. F. Stanton und J. Demmel, „A massively parallel tensor contraction framework for coupled-cluster computations“, J. Parallel Distrib. Comput. **74**, 3176–3190 (2014).
- ³³⁶E. Epifanovsky, M. Wormit, T. Kuś, A. Landau, D. Zuev, K. Khistyayev, P. Manohar, I. Kaliman, A. Dreuw und A. I. Krylov, „New implementation of high-level correlated methods using a general block tensor library for high-performance electronic structure calculations“, J. Comput. Chem. **34**, 2293–2309 (2013).
- ³³⁷S. Hirata, „Tensor Contraction Engine: Abstraction and automated parallel implementation of configuration-interaction, coupled-cluster, and many-body perturbation theories“, J. Phys. Chem. A **107**, 9887–9897 (2003).
- ³³⁸D. Datta und J. Gauss, „A non-antisymmetric tensor contraction engine for the automated implementation of spin-adapted coupled cluster approaches“, J. Chem. Theory Comput. **9**, 2639–2653 (2013).
- ³³⁹J. A. Calvin, C. Peng, V. Rishi, A. Kumar und E. F. Valeev, „Many-body quantum chemistry on massively parallel computers“, Chem. Rev. **121**, 1203–1231 (2020).
- ³⁴⁰OpenMP Architecture Review Board, OpenMP application program interface Version 4.5, <https://www.openmp.org/wp-content/uploads/OpenMP-4.5-1115-F-web.pdf>, (Zugriff am 3. November 2023), 2015.
- ³⁴¹G. M. Amdahl, „Validity of the single processor approach to achieving large scale computing capabilities“, in Proceedings of the April 18-20, 1967, Spring Joint Computer Conference, AFIPS ’67 (Spring) (1967), S. 483–485.
- ³⁴²M. D. Hill und M. R. Marty, „Amdahl’s law in the multicore era“, Computer **41**, 33–38 (2008).
- ³⁴³P. M. Kowalski und D. Saumon, „Radiative transfer in the refractive atmospheres of very cool white dwarfs“, Astrophys. J. **607**, 970–981 (2004).
- ³⁴⁴B. W. Carroll und D. A. Ostlie, *An Introduction to Modern Astrophysics*, 2. Aufl. (Cambridge University Press, Cambridge, 2017).
- ³⁴⁵W. Demtröder, *Laser Spectroscopy - Basic Concepts and Instrumentation*, 3. Aufl. (Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 2003).
- ³⁴⁶Doppler, Christian, *Ueber das farbige Licht der Doppelsterne und einiger anderer Gestirne des Himmels: Versuch einer das Bradley’sche Aberrations-Theorem als integrierenden Theil in sich schliessenden allgemeineren Theorie* (Borrosch & André, Prag, 1842).

-
- ³⁴⁷E. Hubble, „A relation between distance and radial velocity among extra-galactic nebulae“, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **15**, 168–173 (1929).
- ³⁴⁸G. Shajn und O. Struve, „On the rotation of the stars“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **89**, 222–239 (1929).
- ³⁴⁹I. Collins George W. und R. J. Truax, „Classical rotational broadening of spectral lines“, *Astrophys. J.* **439**, 860 (1995).
- ³⁵⁰R. Lambourne, „The Doppler effect in astronomy“, *Phys. Educ.* **32**, 34–40 (1997).
- ³⁵¹P. Bergeron, D. Saumon und F. Wesemael, „New model atmospheres for very cool white dwarfs with mixed H/He and pure He compositions“, *Astrophys. J.* **443**, 764 (1995).
- ³⁵²F. E. Simon und C. A. Swenson, „The liquid–solid transition in helium near absolute zero“, *Nature* **165**, 829–831 (1950).
- ³⁵³J. Beamish und S. Balibar, „Mechanical behavior of solid helium: Elasticity, plasticity, and defects“, *Rev. Mod. Phys.* **92**, 045002 (2020).
- ³⁵⁴F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt und J. H. van Lenthe, „State of the art in counterpoise theory“, *Chem. Rev.* **94**, 1873–1885 (1994).
- ³⁵⁵S. Boys und F. Bernardi, „The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors“, *Mol. Phys.* **19**, 553–566 (1970).
- ³⁵⁶M. Rittby und R. J. Bartlett, „An open-shell spin-restricted coupled cluster method: Application to ionization potentials in nitrogen“, *J. Phys. Chem.* **92**, 3033–3036 (1988).
- ³⁵⁷G. D. Purvis, H. Sekino und R. J. Bartlett, „Multiplicity of many-body wavefunctions using unrestricted Hartree-Fock reference functions“, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **53**, 2203–2213 (1988).
- ³⁵⁸Woon, D. E. und T. H. Dunning Jr., „Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties“, *J. Chem. Phys.* **100**, 2975–2988 (1994).
- ³⁵⁹R. Farhaz, S. Blaschke, S. Stopkowicz und F. A. Bischoff, „The behaviour of LCAO basis sets in strong magnetic fields“, in *Vorbereitung* (2025).
- ³⁶⁰D. E. Woon und T. H. Dunning, „Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon“, *J. Chem. Phys.* **103**, 4572–4585 (1995).
- ³⁶¹A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader und NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (Version 5.11), <https://physics.nist.gov/asd> (Zugriff am 13. März 2024) National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2023.
- ³⁶²S. Rosseland, „Note on the absorption of radiation within a star“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **84**, 525–528 (1924).
- ³⁶³M. Erichsen, S. Blaschke, S. Stopkowicz, G. Diezemann und J. Gauss, zu veröffentlichen.
- ³⁶⁴D. M. Dooley und J. H. Dawson, „Bioinorganic applications of magnetic circular dichroism spectroscopy: Copper, rare-earth ions, cobalt and non-heme iron systems“, *Coord. Chem. Rev.* **60**, 1–66 (1984).
- ³⁶⁵E. I. Solomon, E. G. Pavel, K. E. Loeb und C. Campochiaro, „Magnetic circular dichroism spectroscopy as a probe of the geometric and electronic structure of non-heme ferrous enzymes“, *Coord. Chem. Rev.* **144**, 369–460 (1995).
- ³⁶⁶N. Lehnert, S. D. George und E. I. Solomon, „Recent advances in bioinorganic spectroscopy“, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **5**, 176–187 (2001).
-

-
- ³⁶⁷R. R. Crichton und R. O. Louro, „Other spectroscopic methods for probing metal centres in biological systems“, in *Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry*, hrsg. von R. R. Crichton und R. O. Louro (Elsevier, Amsterdam, 2013) Kap. 7, S. 161–177.
- ³⁶⁸F. Neese und E. I. Solomon, „MCD $\mathcal{C}$ -term signs, saturation behavior, and determination of band polarizations in randomly oriented systems with spin $S \leq 1/2$. Applications to $S = 1/2$ and $S = 5/2$ “, *Inorganic Chemistry* **38**, 1847–1865 (1999).
- ³⁶⁹L. A. Andersson, „Magnetic circular dichroism, theory“, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, hrsg. von J. C. Lindon, 2. Aufl. (Elsevier, Academic Press, Amsterdam, 2010), S. 1400–1406.
- ³⁷⁰F. Neese, „Quantum chemical calculations of spectroscopic properties of metalloproteins and model compounds: EPR and mössbauer properties“, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **7**, 125–135 (2003).
- ³⁷¹A. Lund, M. Shiotani und S. Shimada, *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*, 1. Aufl. (Springer, Dordrecht, 2011).
- ³⁷²M. D. Dyar, D. G. Agresti, M. W. Schaefer, C. A. Grant und E. C. Sklute, „Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials“, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **34**, 83–125 (2006).
- ³⁷³D. Datta, M. Saitow, B. Sandhöfer und F. Neese, „ ^{57}Fe mössbauer parameters from domain based local pair-natural orbital coupled-cluster theory“, *J. Chem. Phys.* **153**, 204101 (2020).
- ³⁷⁴A. Kaito, M. Hatano und A. Tajiri, „CNDO treatment for Faraday $\mathcal{B}$ terms of some azaheterocycles“, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5241–5246 (1977).
- ³⁷⁵A. A. Meier und G. H. Wagnière, „The long-wavelength MCD of some quinones and its interpretation by semi-empirical MO methods“, *Chem. Phys.* **113**, 287–307 (1987).
- ³⁷⁶S. Ghidinelli, G. Longhi, S. Abbate, C. Hättig und S. Coriani, „Magnetic circular dichroism of naphthalene derivatives: A coupled cluster singles and approximate doubles and time-dependent density functional theory study“, *J. Phys. Chem. A* **125**, 243–250 (2020).
- ³⁷⁷S. K. Khani, R. Faber, F. Santoro, C. Hättig und S. Coriani, „UV absorption and magnetic circular dichroism spectra of purine, adenine, and guanine: A coupled cluster study in vacuo and in aqueous solution“, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 1242–1254 (2018).
- ³⁷⁸D. Ganyushin und F. Neese, „First-principles calculations of magnetic circular dichroism spectra“, *J. Chem. Phys.* **128**, 114117 (2008).
- ³⁷⁹R. Aznar Cuadrado, S. Jordan, R. Napiwotzki, H. M. Schmid, S. K. Solanki und G. Mathys, „Discovery of kilogauss magnetic fields in three DA white dwarfs“, *Astron. Astrophys.* **423**, 1081–1094 (2004).
- ³⁸⁰C. Y. Cheng und A. M. Wibowo-Teale, „Semiempirical methods for molecular systems in strong magnetic fields“, *J. Chem. Theory Comput.* **19**, 6226–6241 (2023).
- ³⁸¹E. G. Hohenstein, R. M. Parrish und T. J. Martínez, „Tensor hypercontraction density fitting. I. Quartic scaling second- and third-order Møller-Plesset perturbation theory“, *J. Chem. Phys.* **137**, 044103 (2012).
- ³⁸²R. M. Parrish, E. G. Hohenstein, T. J. Martínez und C. D. Sherrill, „Tensor hypercontraction. II. Least-squares renormalization“, *J. Chem. Phys.* **137**, 224106 (2012).
- ³⁸³R. M. Parrish, C. D. Sherrill, E. G. Hohenstein, S. I. L. Kakkila und T. J. Martínez, „Communication: Acceleration of coupled cluster singles and doubles via orbital-weighted least-squares tensor hypercontraction“, *J. Chem. Phys.* **140**, 181102 (2014).
-

-
- ³⁸⁴D. A. Matthews, „A critical analysis of least-squares tensor hypercontraction applied to MP3“, J. Chem. Phys. **154**, 134102 (2021).
- ³⁸⁵E. G. Hohenstein, R. M. Parrish, C. D. Sherrill und T. J. Martínez, „Communication: Tensor hypercontraction. III. Least-squares tensor hypercontraction for the determination of correlated wavefunctions“, J. Chem. Phys. **137**, 221101 (2012).
- ³⁸⁶E. G. Hohenstein, S. I. L. Kokkila, R. M. Parrish und T. J. Martínez, „Quartic scaling second-order approximate coupled cluster singles and doubles via tensor hypercontraction: THC-CC2“, J. Chem. Phys. **138**, 124111 (2013).
- ³⁸⁷E. G. Hohenstein, S. I. L. Kokkila, R. M. Parrish und T. J. Martínez, „Tensor hypercontraction equation-of-motion second-order approximate coupled cluster: electronic excitation energies in $O(N^4)$ time“, J. Phys. Chem. B **117**, 12972–12978 (2013).
- ³⁸⁸R. M. Parrish, Y. Zhao, E. G. Hohenstein und T. J. Martínez, „Rank reduced coupled cluster theory. I. Ground state energies and wavefunctions“, J. Chem. Phys. **150**, 164118 (2019).
- ³⁸⁹E. G. Hohenstein, Y. Zhao, R. M. Parrish und T. J. Martínez, „Rank reduced coupled cluster theory. II. Equation-of-motion coupled-cluster singles and doubles“, J. Chem. Phys. **151**, 164121 (2019).
- ³⁹⁰E. G. Hohenstein, B. S. Fales, R. M. Parrish und T. J. Martínez, „Rank-reduced coupled-cluster. III. Tensor hypercontraction of the doubles amplitudes“, J. Chem. Phys. **156**, 054102 (2022).
- ³⁹¹J. L. Cacheiro, T. B. Pedersen, B. Fernández, A. M. J. Sánchez de Merás und H. Koch, „The CCSD(T) model with Cholesky decomposition of orbital energy denominators“, Int. J. Quantum Chem. **111**, 349–355 (2010).
- ³⁹²O. Hino, T. Kinoshita und R. J. Bartlett, „Singular value decomposition applied to the compression of T_3 amplitude for the coupled cluster method“, J. Chem. Phys. **121**, 1206–1213 (2004).
- ³⁹³M. Lesiuk, „Efficient singular-value decomposition of the coupled-cluster triple excitation amplitudes“, J. Comput. Chem. **40**, 1319–1332 (2019).
- ³⁹⁴A. Jiang, J. M. Turney und H. F. Schaefer, „Tensor hypercontraction form of the perturbative triples energy in coupled-cluster theory“, J. Chem. Theory Comput. **19**, 1476–1486 (2023).

Publikationsliste

Diese Dissertation ist auf Basis der nachfolgenden Publikationen angefertigt worden.

- S. Blaschke und S. Stopkowicz, „Cholesky decomposition of complex two-electron integrals over GIAOs: Efficient MP2 computations for large molecules in strong magnetic fields“, *J. Chem. Phys.* **156**, 044115 (2022)
- J. Gauss, S. Blaschke, S. Burger, T. Nottoli, F. Lipparini und S. Stopkowicz, „Cholesky decomposition of two-electron integrals in quantum-chemical calculations with perturbative or finite magnetic fields using gauge-including atomic orbitals“, *Mol. Phys.* **121**, e2101562 (2023)
- M. A. Hollands, S. Stopkowicz, M.-P. Kitsaras, F. Hampe, S. Blaschke und J. J. Hermes, „A DZ white dwarf with a 30 MG magnetic field“, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **520**, 3560–3575 (2023)
- S. Blaschke, S. Stopkowicz und A. Pausch, „Efficient approximate screening techniques for integrals over London atomic orbitals“, *J. Chem. Phys.* **161**, 024117 (2024)
- S. Blaschke, M.-P. Kitsaras und S. Stopkowicz, „Finite-field Cholesky decomposed coupled-cluster techniques (ff-CD-CC): Theory and application to pressure broadening of Mg by a He atmosphere and a strong magnetic field“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**, 28828–28848 (2024)

Liste der Akronyme

aug	Augmentierte (<i>augmented</i>) Basis
BCH	Baker-Campbell-Hausdorff
BSSE	Basissatz-Superpositionsfehler (<i>Basis Set Superposition Error</i>)
CC	Coupled-Cluster
CC2	Coupled-Cluster <i>Singles and approximate Doubles</i>
CCSD	Coupled-Cluster <i>Singles and Doubles</i>
CCSD(T)	Coupled-Cluster <i>Singles, Doubles and perturbative Triples</i>
CCSDT	Coupled-Cluster <i>Singles, Doubles and Triples</i>
CD	Cholesky-Zerlegung (<i>Cholesky Decomposition</i>)
CI	Configuration-Interaction
DF	<i>Density-Fitting</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIIS	<i>Direct Inversion of the Iterative Subspace</i>
EOM	<i>Equation-of-Motion</i>
EOM-EA	EOM <i>Electron Attachment</i>
EOM-EE	EOM <i>Electronic Excitation</i>
EOM-IP	EOM <i>Ionization Potential</i>
EOM-SF	EOM <i>Spin Flip</i>
ESR	Elektronenspinresonanz (<i>Electron Spin Resonance</i>)
FCI	Full-Configuration-Interaction
ff	Endliches Feld (<i>finite field</i>)
GIAO	<i>Gauge Including Atomic Orbital</i>
GTO	<i>Gaussian-type Orbital</i>
hcp	Hexagonale dichteste Kugelpackung (<i>hexagonal close packed</i>)
HF	Hartree-Fock
HOMO	Höchstbesetztes Molekülorbital (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
I/O	Ein- und Ausgabe (<i>Input/Output</i>)
IR	Infrarot
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
MCD	Magnetischer zirkularer Dichroismus (<i>Magnetic Circular Dichroism</i>)
MM	Molekulare Mechanik (<i>Molecular Mechanics</i>)
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung
MPI	<i>Message Passing Interface</i>
NMR	Kernspinresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
OMP	<i>Open Multi-Processing</i>

QM	Quantenmechanik (<i>Quantum Mechanics</i>)
RHF	<i>Restricted</i> Hartree-Fock
RI	<i>Resolution-of-Identity</i>
ROHF	<i>Restricted Open-Shell</i> Hartree-Fock
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
STO	<i>Slater-type Orbital</i>
THC	<i>Tensor-Hypercontraction</i>
UCC	Unitäres Coupled-Cluster
UHF	<i>unrestricted</i> Hartree-Fock
unc	Unkontrahierte (<i>uncontracted</i>) Basis
UV	Ultraviolett
VCC	Variationelles Coupled-Cluster
VIS	Sichtbares Licht (<i>Visible</i>)

A. Anhang

A.1. Hamiltonoperator im Magnetfeld

Ersetzen des Impulsoperators $\hat{\mathbf{p}}$ durch den generalisierten Impulsoperator $\hat{\boldsymbol{\pi}} = \hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}$ im Hamiltonoperator erfordert die Bestimmung von

$$\frac{\hat{\boldsymbol{\pi}}^2}{2} = \frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \frac{1}{2}\mathbf{A}^2. \quad (\text{A.1})$$

Für das Vektorpotential wird $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}^O$ mit der Differenz $\mathbf{r}^O = \mathbf{r} - \mathbf{O}$ aus Elektronenkoordinate $\mathbf{r}$ und dem Eichursprung $\mathbf{O}$ verwendet. Dieser Ansatz für das Vektorpotential gilt hierbei für statische, homogene Magnetfelder und erfüllt die Bedingung der Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. Einsetzen liefert

$$\begin{aligned} \frac{\hat{\boldsymbol{\pi}}^2}{2} &= \frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}^O) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{8}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}^O)^2. \\ &= \frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{1}{2}\mathbf{B}\hat{\mathbf{l}} + \frac{1}{8}\left(\mathbf{B}^2\mathbf{r}^{O2} - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}^O)^2\right) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

und somit unter zusätzlicher Berücksichtigung des Spins $\mathbf{B}\hat{\mathbf{S}}$ den Ausdruck der Gleichung 2.14

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{1}{8}\sum_i^{N_e}\left(\mathbf{B}^2\mathbf{r}_i^{O2} - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_i^O)^2\right). \quad (\text{A.3})$$

Wird zusätzlich gefordert, dass das Magnetfeld in z -Richtung liegt, sodass $B_x = B_y = 0$ so vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{1}{2}B_z\hat{L}_z + B_z\hat{S}_z + \frac{1}{8}\sum_i^{N_e}B_z^2\left(x_i^{O2} + y_i^{O2}\right). \quad (\text{A.4})$$

Dieser Ausdruck verdeutlicht, dass der diamagnetische Term die Orientierungen senkrecht zur Magnetfeldachse (hier x und y) destabilisiert.

A.2. Numerische Algorithmen zur Berechnung der Boys-Funktion

In diesem Abschnitt werden die Gleichungen zur Berechnung der Boys-Funktion, welche in C_{FOUR} implementiert wurden, nach Vorlage von Ishida¹⁷⁶ in kompakter, komplexer Notation wiedergegeben. Der F_1 -Algorithmus basiert auf der asymptotischen Entwicklung

$$F_m(z) = \frac{(2m-1)!!}{(2z)^m} \times \left\{ \sqrt{\frac{\pi}{4z}} + \exp[-z] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n-1)!!}{(-2z)^{n+1}} \right\} - \exp[-z] \sum_{n=0}^{m-1} \frac{(2m-1)!!}{(2n+1)!!} \left[\frac{1}{2z} \right]^{m-n}. \quad (\text{A.5})$$

Hierzu wird in Kurzschreibweise

$$F_m(z) = f_m + b_m = \frac{(2m-1)!!}{(2z)^m} f_0 + b_m \quad (\text{A.6})$$

definiert. Diese wird durch simple Rekursionsbeziehungen aufgebaut. Die Lösung erfolgt mittels

$$a_n = -(2n-1) \left(\frac{1}{2z} a_{n-1} \right) \quad \text{mit} \quad a_0 = -\frac{1}{2z} e^{-z}, \quad (\text{A.7})$$

$$f_m = (2m-1) \left(\frac{1}{2z} f_{m-1} \right) \quad \text{mit} \quad f_0 = \sqrt{\frac{\pi}{4z}} + \sum_{n=0}^{N_F} a_n, \quad (\text{A.8})$$

$$b_m = -\frac{1}{2z} e^{-z} + (2m-1) \left(\frac{1}{2z} b_{m-1} \right) \quad \text{mit} \quad b_0 = 0. \quad (\text{A.9})$$

Der F_2 -Algorithmus ergibt sich durch den Quotient

$$F_m(z) = \frac{1}{2m+1} \frac{A_{m,n}}{B_n} \quad (\text{A.10})$$

der Polynome A und B . Diese werden, bis zur Konvergenz der Entwicklung bei $n = N_F$, durch

$$A_{m,n}(z) = B_n(z) + (2m+1)C_{m,n}(z), \quad (\text{A.11})$$

$$B_n(z) = \sum_{j=0}^n \frac{(2n-j)!}{(2n)!} \binom{n}{j} z^j, \quad (\text{A.12})$$

$$C_{m,n}(z) = \sum_{k=1}^n \frac{(-z)^k}{k!(2m+2k+1)} \sum_{j=0}^{n-k} \frac{(2n-j)!}{(2n)!} \binom{n}{j} z^j \quad (\text{A.13})$$

gegeben. Erneut ist die Implementierung durch Rekursionsbeziehungen möglich. Auf diese Weise wird das Polynom B über

$$B_n(z) = B_{n-1}(z) + \frac{z^2}{4(2n-1)(2n-3)} B_{n-2}(z), \quad (\text{A.14})$$

$$B_0(z) = 1, \quad (\text{A.15})$$

$$B_1(z) = 1 + \frac{1}{2}z \quad (\text{A.16})$$

und das Polynom A über

$$A_{m,n}(z) = (1 + F_1 z) A_{m,n-1}(z) + (E + F_2 z) z A_{m,n-2}(z) + F_3 z^3 A_{m,n-3}(z), \quad (\text{A.17})$$

$$A_{m,0}(z) = 1, \quad (\text{A.18})$$

$$A_{m,1}(z) = B_1(z) - \frac{2m+1}{2m+3}z, \quad (\text{A.19})$$

$$A_{m,2}(z) = B_2(z) - \frac{2m+1}{2m+3}z - \frac{2m+1}{(2m+3)(2m+5)}z^2 \quad (\text{A.20})$$

mit den Zwischengrößen

$$F_1 = \frac{2n-2m-5}{2(2n-3)(2n+2m+1)}, \quad (\text{A.21})$$

$$F_2 = \frac{1}{4(2n-1)(2n-3)}, \quad (\text{A.22})$$

$$F_3 = \frac{-F_1}{4(2n-3)(2n-5)} \quad (\text{A.23})$$

ausgewertet. Anstelle der direkten Berechnung mittels des F_2 -Algorithmus ist eine Berechnung auf einem Gitter möglich. Aufgrund der geringeren Anzahl an Rechenoperationen kann dadurch die Effizienz gesteigert werden. Hierzu muss jedoch das Gitter für feste Werte von z tabuliert sein. Die Boys-Funktion für beliebige Werte von z ergibt sich, wie schematisch in Abbildung 3.6 gezeigt, durch eine Interpolation der vier nächsten Gitterpunkte nach

$$F_m(z) = \sum_j w_j \sum_{n=0}^{N_T} \frac{(-\Delta z_j)^n}{n!} F_{m+n}(z_j) \quad \text{mit} \quad \Delta z_j = z - z_j. \quad (\text{A.24})$$

Die Faktoren w_j gewichten den Gitterpunkt in Abhängigkeit zum Abstand zu z . Insgesamt entspricht Gleichung A.24 dem F_3 -Algorithmus.

Für negative Werte des komplexen Arguments muss aufgrund der numerischen Stabilität die Berechnung der Hilfs-Boys-Funktion G_m herangezogen werden. Hierzu existieren entsprechend die analogen Algorithmen G_1 , G_2 und G_3 . Der G_1 -Algorithmus löst die Entwicklung

$$G_m(z) = \frac{(2m-1)!!}{(-2z)^m} \times \left\{ \sqrt{\frac{\pi}{-4z}} \exp[-z] + \sum_{n=0}^{N_G} \frac{(2n-1)!!}{(2z)^{n+1}} \right\} - \sum_{n=0}^{m-1} \frac{(2m-1)!!}{(2m-2n-1)!!} \left[-\frac{1}{2z} \right]^{n+1} \quad (\text{A.25})$$

mittels der Rekursionsbeziehungen

$$a_n = (2n-1) \left(\frac{1}{2z} a_{n-1} \right) \quad \text{mit} \quad a_0 = \frac{1}{2z}, \quad (\text{A.26})$$

$$g_m = (2m-1) \left(-\frac{1}{2z} g_{m-1} \right) \quad \text{mit} \quad f_0 = \sqrt{-\frac{\pi}{4z}} e^{-z} + \sum_{n=0}^{N_G} a_n, \quad (\text{A.27})$$

$$b_m = \frac{1}{2z} + (2m-1) \left(-\frac{1}{2z} b_{m-1} \right) \quad \text{mit} \quad b_0 = 0. \quad (\text{A.28})$$

Der G_2 -Algorithmus, anwendbar für kleine negative Werte von z , ergibt sich ebenfalls durch den Quotienten

$$G_m(z) = \frac{1}{2m+1} \frac{A_{m,n}}{B_{m,n}}. \quad (\text{A.29})$$

Hierzu werden die Polynome

$$A_{m,n}(z) = B_n(z) + \sum_{k=1}^n \frac{(2m+1)!!(-2z)^k}{(2m+2k+1)!!} \sum_{j=k}^n \frac{(2n+2m+2j+1)!!}{(4n+2m+1)!!} \binom{n}{j} (2z)^{n-j}, \quad (\text{A.30})$$

$$B_{m,n}(z) = \sum_{j=0}^n \frac{(2n+2m+2j+1)!!}{(4n+2m+1)!!} \binom{n}{j} (2z)^{n-j} \quad (\text{A.31})$$

benötigt, welche durch die Rekursionsbeziehungen für das Polynom B

$$B_{m,n}(z) = B_{m,n-1}(z)(1 - F_1 z) + B_{m,n-2}(z)F_2 z^2, \quad (\text{A.32})$$

$$B_{m,0}(z) = 1, \quad (\text{A.33})$$

$$B_{m,1}(z) = 1 + \frac{2}{2m+5}z \quad (\text{A.34})$$

und das Polynom A

$$A_{m,n}(z) = A_{m,n-1}(z)(1 - F_1 z) + A_{m,n-2}(z)F_2 z^2, \quad (\text{A.35})$$

$$A_{m,0}(z) = 1, \quad (\text{A.36})$$

$$A_{m,1}(z) = B_1(z) - \frac{2}{2m+3}z \quad (\text{A.37})$$

gelöst werden. Die an dieser Stelle auftretenden Zwischengrößen sind über

$$F_1 = \frac{2(2m+1)}{(4n+2m+1)(4n+2m-3)}, \quad (\text{A.38})$$

$$F_2 = \frac{8(n-1)(2n+2m-1)}{(4n+2m-1)(4n+2m-3)^2(4n+2m-5)} \quad (\text{A.39})$$

zugänglich. Schlussendlich kann auch dieser Bereich wahlweise auf einem Gitter berechnet werden. Dies geschieht in einem G_3 -Algorithmus analog zur Gleichung A.24.