

# Nichthermitesche Multireferenz-Störungstheorie zur Berechnung elektronischer Resonanzzustände in Molekülen

*Christian Buth, Robin Santra, Lorenz S. Cederbaum*



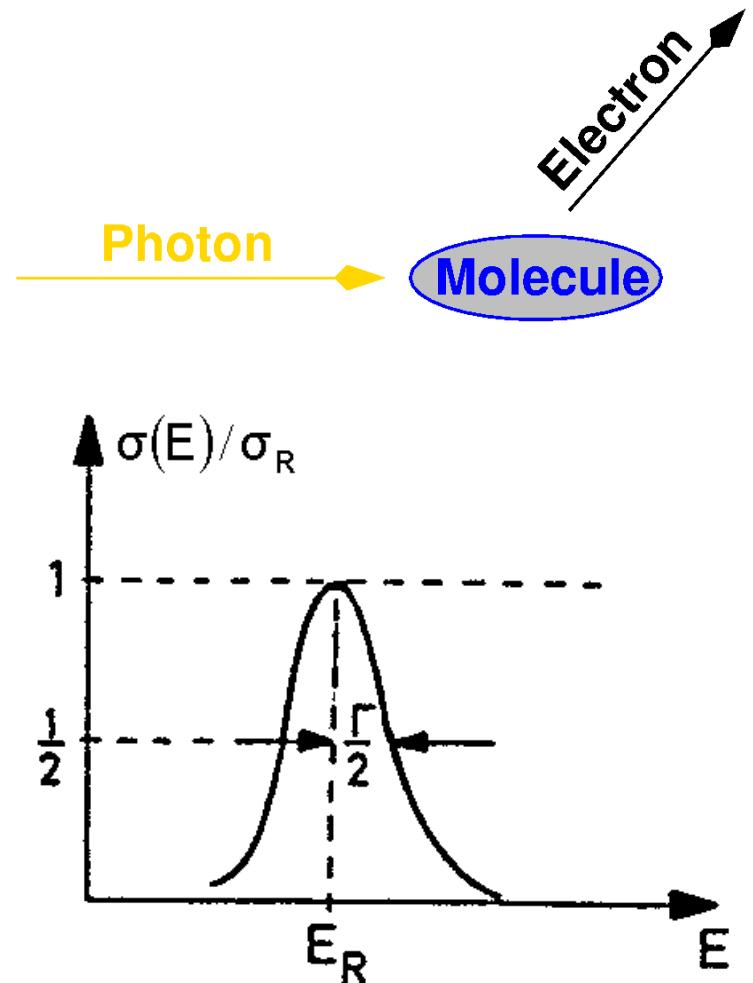
Theoretische Chemie, Physikalisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg, Deutschland

# Elektronische Resonanzen

- Eigenschaften
  - Definierte Quantenzahlen
  - Siegert Energie

$$E_{\text{Res}} = E_R - i \Gamma / 2$$

- Schwierigkeiten bei der Beschreibung
  - Kontinuumwellenfunktion für das Zerfallselektron
    - Nicht im Hilbertraum
    - *Ab initio* Methoden nicht möglich
  - Vielteilcheneffekte



# Komplexes absorbierendes Potential (CAP)

- System wird modifiziert

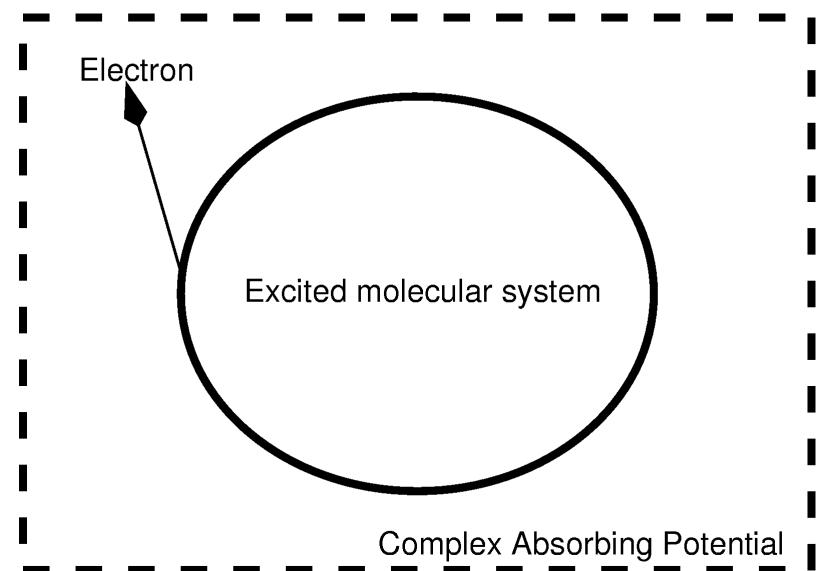
$$\hat{H}(\eta) = \hat{H} - i\eta \hat{W}$$

- Komplex-symmetrische Bilinearform

$$(\varphi | \psi ) := \int \varphi(\vec{x}) \psi(\vec{x}) d^3x$$

- Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}(\eta) |\psi(\eta)\rangle = E(\eta) |\psi(\eta)\rangle$$



- Optimierungsproblem für endliche Basen in  $\eta$ .

# Praktische Herausforderungen

- Systembeschreibung mittels Konfigurationsinteraktion (CI)  $\Rightarrow 10^5 \times 10^5$  Matrizen.
- Lösung von vielen *komplexen* Eigenwertproblemen für verschiedene  $\eta$ .
- Beim Neondimer wurden *zwei* Monate auf *sieben* PCs benötigt.
- Siehe auch „Electronic Decay of Valence Holes in Clusters,“ MO IV Fr. 11:00 HS 01/E01
- Für einen routinierten Einsatz von CAPs *müssen* die Rechnungen verkürzt werden.

# Multireferenz Störungstheorie 1

- Resonanzen in der Valenz werden durch **Teilchen-Loch Konfigurationen** approximiert, eine Untermenge dient als Referenzen.
- Projektionsoperatoren  
$$\hat{P} = \sum_{j=1}^n |\psi_j\rangle\langle\psi_j|, \quad \hat{Q} = \hat{1} - \hat{P}$$
- Anwenden auf den CAP-Hamiltonoperator

$$H(\eta) = \begin{pmatrix} PH(\eta)P & PH(\eta)Q \\ QH(\eta)P & QH(\eta)Q \end{pmatrix}$$

# Multireferenz Störungstheorie 2

- Diagonalisieren von  $PH(\eta)P$ ,  $\psi_j \rightarrow \tilde{\psi}_j$ ,  $\hat{P} \rightarrow \tilde{\hat{P}}$

- Zu lösendes Problem

$$\hat{H}_{\text{eff}}(\eta) = \tilde{\hat{P}}^T \hat{H}(\eta) \tilde{\hat{P}} + \tilde{\hat{P}}^T \hat{H}(\eta) \hat{Q} \cdot \hat{G}(\eta) \cdot \hat{Q} \hat{H}(\eta) \tilde{\hat{P}}$$

$$E_j(\eta) = (\tilde{\psi}_j | \hat{H}_{\text{eff}}(\eta) | \tilde{\psi}_j), \quad \hat{G}(\eta) := [E_j(\eta) \cdot \hat{1} - \hat{Q} \hat{H}(\eta) \hat{Q}]^{-1}$$

- Zweite Partitionierung für die Störungstheorie

$$H^{(\lambda)}(\eta) = \begin{pmatrix} * & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & * \end{pmatrix} + \lambda \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & * \\ 0 & \ddots & * \\ * & * & 0 \end{pmatrix}$$

# Multireferenz Störungstheorie 3

- Entwicklung

$$\tilde{\psi}_j = \tilde{\psi}_j^{(0)} + \lambda \cdot \tilde{\psi}_j^{(1)} + \dots, \quad E_j = E_j^{(0)} + \lambda \cdot E_j^{(1)} + \dots, \quad \hat{G} = \hat{G}^{(0)} + \lambda \cdot \hat{G}^{(1)} + \dots$$

- Komplexe Energien bis zur zweiten Ordnung

$$E_j^{(0)} = (\tilde{\psi}_j^{(0)} | \tilde{P}^T \hat{H}(\eta) \tilde{P} | \tilde{\psi}_j^{(0)}), \quad E_j^{(1)} = 0$$

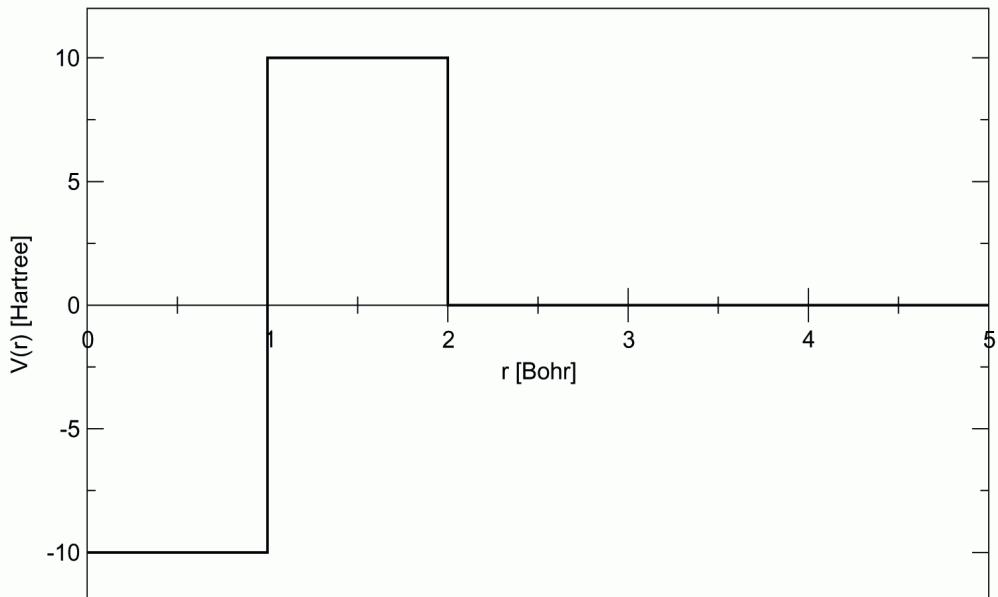
$$E_j^{(2)} = (\tilde{\psi}_j^{(0)} | \tilde{P}^T \hat{H}(\eta) \hat{Q} \cdot \hat{G}^{(0)} \cdot \hat{Q} \hat{H}(\eta) \tilde{P} | \tilde{\psi}_j^{(0)})$$

- Mit der Definition der Projektionsoperatoren

$$E_j = E_j^{(0)} + \lambda^2 \sum_{k=n+1}^N \frac{(\tilde{\psi}_j^{(0)} | \hat{H}(\eta) | \psi_k)^2}{E_j^{(0)}(\eta) - (QH(\eta)Q)_{k-n k-n}} + O(\lambda^3)$$

# Das Modellproblem 1

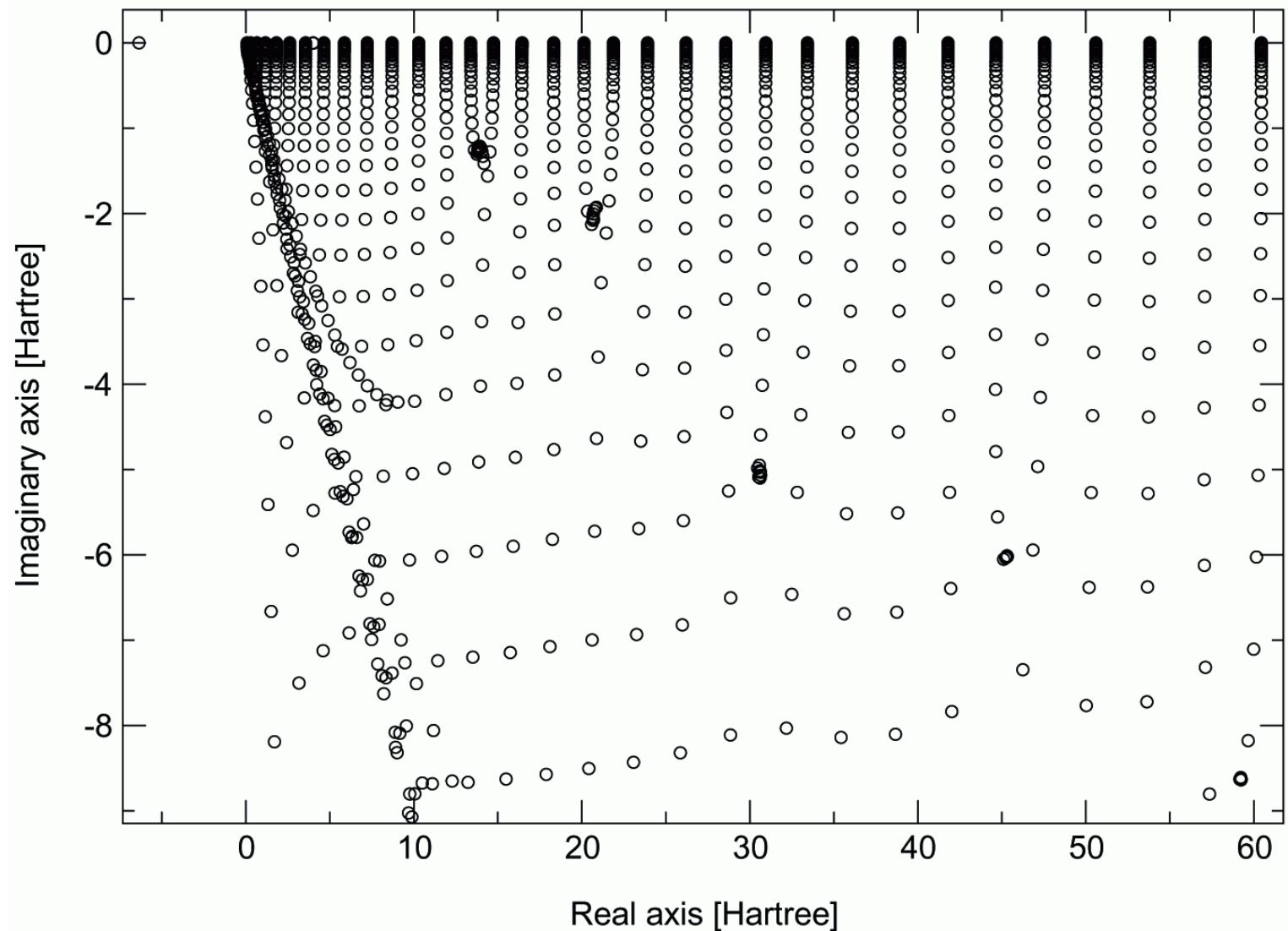
- Kugelsymmetrisches Potential
- Analytische Lösung
  - Gebundener Zustand
  - $-6,353803650$  Hartree
  - Erste Resonanz



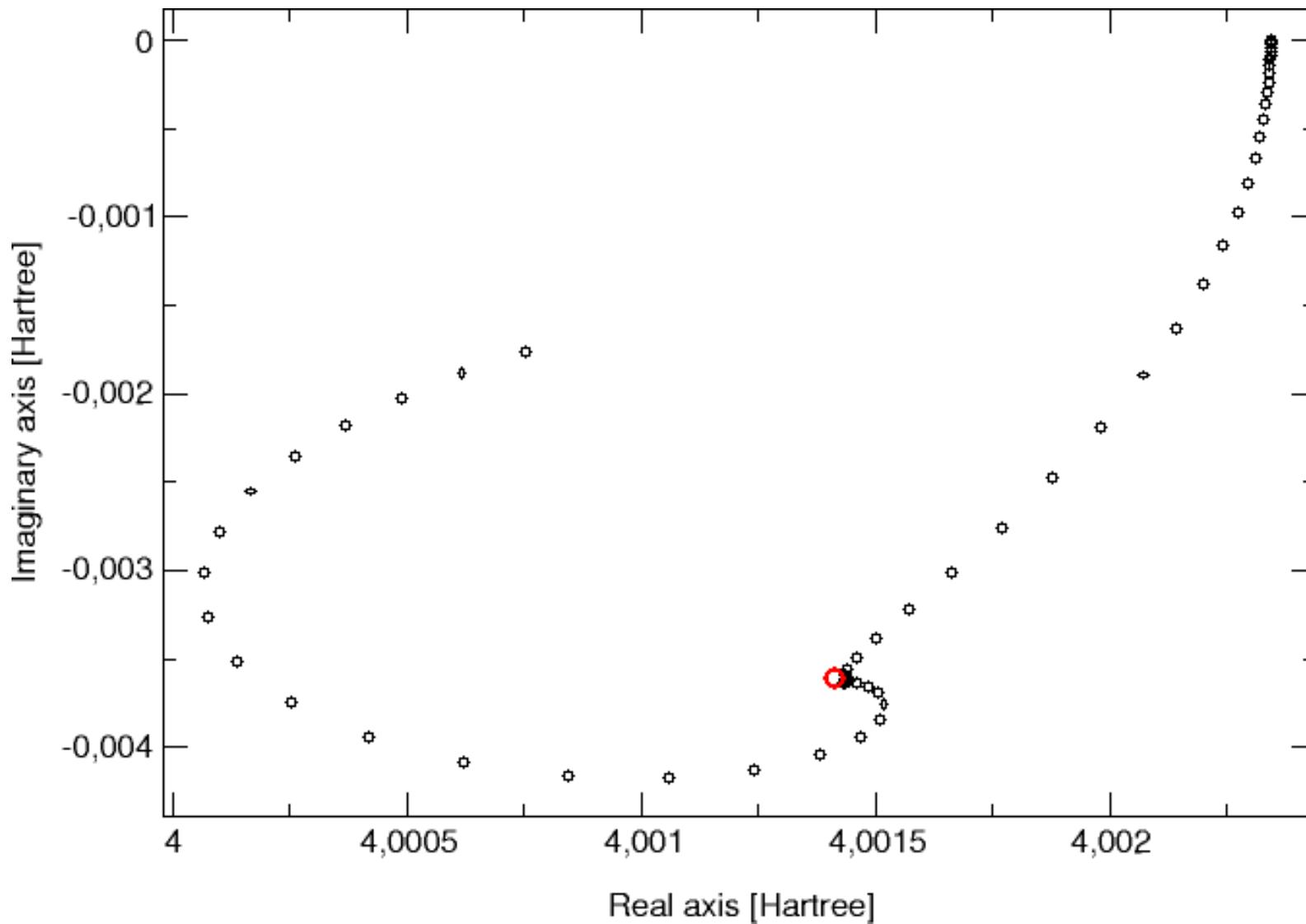
$$4,001414397 - 0,003616371 \cdot i \text{ Hartree}$$

# Das Modellproblem 2

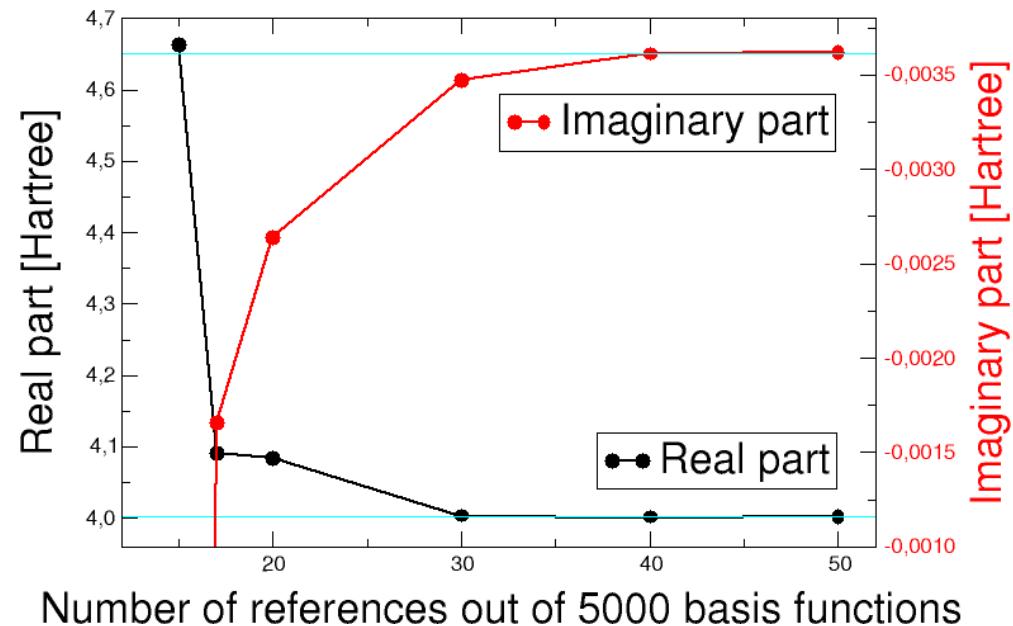
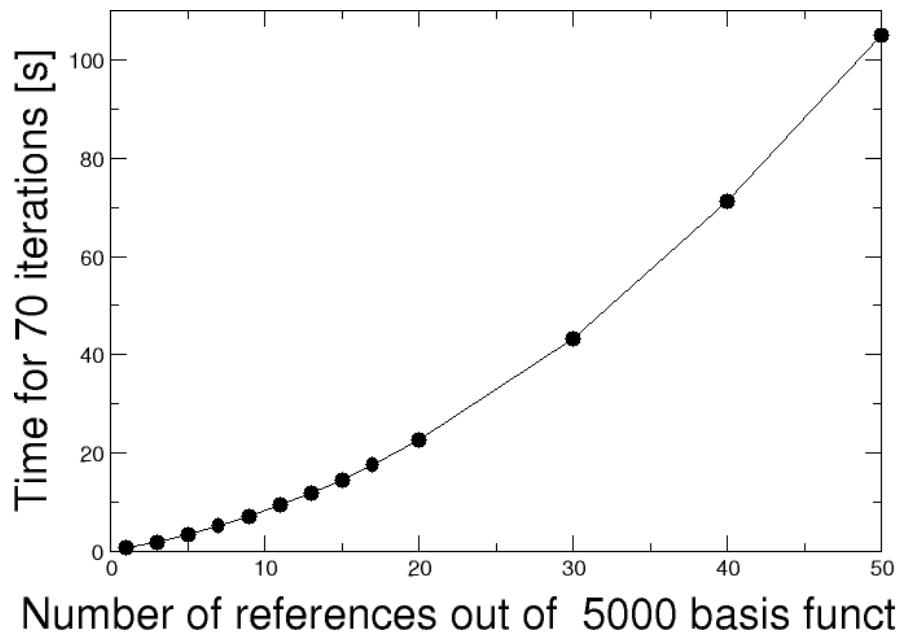
- Gebundener Zustand
- Stabilisierungspunkte der Trajektorie bei Resonanzen
- Indifferente Zustände



# Das Modellproblem 3



# Leistung der Störungstheorie



- Mit 20 Referenzen Genauigkeit von **5% nach 21s** Rechenzeit bei einer Matrixgröße von  $5000 \times 5000$ .
- Zeit für eine volle Diagonalisierung: **20 Tage**.

# Zusammenfassung

- Resonanzen lassen sich durch Hinzufügen eines CAP durch *ab initio* Methoden der Quantenchemie berechnen.
- Berechnungen sind sehr *aufwendig*. Abhilfe: **Multireferenz Störungstheorie**.
- Störungstheorie ist sehr schnell und liefert brauchbare Ergebnisse.
- Genauigkeit verbesserbar durch eine höhere Ordnung in der Störungstheorie.