

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Physik

Fachgebiet: Theoretische Physik

Betreuer: Prof. Dr. Oliver Kühn, PD Dr. Sergey Bokarev
Andy Kaiser
(e-mail: andy_kaiser94@yahoo.de)

Multiconfigurational Frenkel Exciton Protocol with Exchange Interactions Accounting for Wavefunction Overlap

Englische Zusammenfassung

Rapid advances in materials science and related experimental methods are constantly yielding new findings that require theoretical interpretation. The systems under investigation—particularly molecular aggregates—are often too large to be treated using wavefunction-based methods, which are reaching their capacity limits despite the use of modern high-performance computers. However, a thorough understanding of the intermolecular interactions in such aggregates is of central importance, both for the targeted development of new materials and for the efficient control of relevant processes. As part of this work, a Frenkel-exciton protocol was implemented in the `OpenMolcas` software package. The implementation not only allows for the description of systems at the level of Coulomb coupling, but also includes an approach that takes into account the overlap of the monomer wavefunctions in an approximate manner, thereby enabling the inclusion of exchange effects. The established strong-orthogonality approach, which considers only the Hartree–Fock exchange, was thus extended to include exchange terms proportional to the wavefunction overlap. The antisymmetrization of the entire system was limited to the exchange of a single electron pair, which offers computational advantages but does not achieve the accuracy of molecular orbital methods. As part of the validation process, the weaknesses of the dipole approximation compared to the consideration of full electron densities were highlighted, and the differences from the single-reference DFT method—which has known shortcomings in describing dissociation limits and strongly correlated systems—were demonstrated. It was also demonstrated that explicitly accounting for the additional terms resulting from the non-orthogonality of the basis leads to improved agreement with computationally intensive supermolecule calculations. The method developed thus not only enables the determination of intermolecular interactions, but is also suitable for interpreting experimental data and supporting further theoretical analyses.

Deutsche Zusammenfassung

Der rasante Fortschritt in der Materialwissenschaft und den damit verbundenen experimentellen Methoden erzeugt kontinuierlich neue Befunde, die einer theoretischen Interpretation bedürfen. Die dabei untersuchten Systeme – insbesondere molekulare Aggregate – sind häufig zu groß, um mit wellenfunktionsbasierten Methoden behandelt zu werden, die trotz moderner Hochleistungsrechner an ihre Kapazitätsgrenzen stoßen. Ein fundiertes Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen in solchen Aggregaten ist jedoch von zentraler Bedeutung, sowohl für die gezielte Entwicklung neuer Materialien als auch für die effiziente Steuerung relevanter Prozesse. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Frenkel-Exziton-Protokoll in das Programmpaket `OpenMolcas` implementiert. Die Implementierung ermöglicht nicht nur die Beschreibung von Systemen auf dem Niveau der Coulomb-Kopplung, sondern beinhaltet darüber hinaus einen Ansatz, der den Überlapp der Wellenfunktionen der Monomere auf approximative Weise berücksichtigt und damit die Einbeziehung von Austauscheffekten erlaubt. Der etablierte Strong-Orthogonality-Ansatz, bei dem ausschließlich der Hartree–Fock-Austausch berücksichtigt wird, wurde somit um Austauschsterme erweitert, die proportional zum Wellenfunktionsüberlapp sind. Die Antisymmetrisierung des Gesamtsystems wurde dabei auf den Austausch eines einzelnen Elektronenpaares beschränkt, was rechnerische Vorteile bietet, jedoch nicht die Genauigkeit molekularer Orbitalverfahren erreicht. Im Rahmen der Validierung wurden insbesondere die Schwächen der Dipol-Näherung gegenüber der Berücksichtigung der vollständigen Elektronendichten herausgearbeitet sowie die Unterschiede zur Einzelreferenzmethode DFT aufgezeigt, welche bekannte Defizite bei der Beschreibung von

Dissoziationslimits und stark korrelierten Systemen aufweist. Es konnte ferner gezeigt werden, dass die explizite Berücksichtigung der aus der Nichtorthogonalität der Basis resultierenden zusätzlichen Terme zu einer verbesserten Übereinstimmung mit aufwendigen Supermolekülrechnungen führt. Die entwickelte Methode ermöglicht damit nicht nur die Bestimmung intermolekularer Wechselwirkungen, sondern eignet sich ebenso zur Interpretation experimenteller Daten und zur Unterstützung weiterführender theoretischer Analysen.