

DISS. ETH NO. 16952

**Projection Techniques  
for  
Complexity Reduction  
and  
Information Extraction  
in  
Correlated Quantum Systems**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by

CARMEN HERRMANN

Diplom-Chemikerin, University of Erlangen

born 05/13/1980

citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Markus Reiher, examiner  
Prof. Dr. Beat Meier, co-examiner

2006

## I. Zusammenfassung

Um die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen interpretieren und sie zu Regeln verallgemeinern zu können, sind lokale Daten sehr hilfreich. Da die Bewegungen der Teilchen in molekularen Systemen jedoch korreliert erfolgt, ist es nicht trivial, solche Daten zu gewinnen. Ziel dieser Dissertation ist es daher, Methoden zur Extraktion chemisch relevanter Informationen über lokale Eigenschaften zu entwickeln, zu implementieren und anzuwenden. Lokale Größen können sowohl aus der Elektronenstruktur als auch aus den Bewegungsgleichungen des Kerngerüsts abgeleitet werden. Entsprechend gliedert sich diese Arbeit in zwei Teile, die wichtige Beispiele für beide Arten lokaler Größen behandeln: Die Analyse von Elektronenspins in hochkorrelierten Systemen, und die selektive Berechnung lokaler Molekülschwingungen und ihrer schwingungsspektroskopischen Intensitäten. Die gemeinsame Idee hinter beiden Bereichen der Arbeit ist die Projektion der gesamten Information über ein System auf bestimmte Subsysteme, die durch Zugehörigkeit zu bestimmten Molekülfragmenten oder lokalen Schwingungsmoden gekennzeichnet sind.

Im ersten Teil wird untersucht, wie Elektronenspins in offenschaligen Verbindungen, insbesondere in Übergangsmetallkomplexen, als lokale Eigenschaften von bestimmten Atomen oder Atomgruppen definiert werden können. Diese Fragestellung ist mit dem von Populationsanalysen bekannten Problem der Definition von Atomen in Molekülen verknüpft und kann mithilfe derselben lokalen Projektionsoperatoren formuliert werden. Mithilfe dieser Projektionstechniken können die Operatoren, deren Erwartungswerte den gesuchten Observablen (z.B. dem Elektronenspin) entsprechen, in lokale Operatoren zerlegt werden, die dann die Berechnung der gewünschten lokalen Daten ermöglichen. Spinanalysen sind jedoch komplexer als Populationsanalysen, da der Operator, der über die Elektronenzahl Auskunft gibt, ein Einelektronenoperator ist, der Elektronenspin eines Moleküls aber vollständig erst durch den Einelektronenoperator  $\hat{S}_z$  und den Zweielektronenoperator  $\hat{S}^2$  beschrieben wird. Bei der lokalen Zerlegung des  $\hat{S}^2$ -Operators erhält man neben rein lokalen Termen auch Kopplungsterme. Diese Kopplungsterme können mit dem Heisenberg-Operator verglichen werden, der die Kopplung von lokalen Elektronenspins rein phänomenologisch als die Kopplung zweier Drehimpulse beschreibt und oft zur Interpretation experimenteller Daten verwendet wird. Die lokale Zerlegung des  $\hat{S}_z$ -Operators dagegen liefert Informationen über die Verteilung der Spindichte auf die Atome eines Moleküls. Aufgrund der Größe der Systeme, die in dieser Arbeit untersucht werden, ist die Dichtefunktionaltheorie die einzig praktikable und hinreichend genaue

quantenchemische Methode, die zur Beschreibung herangezogen werden kann. Daher werden zusätzlich zu den oben angesprochenen grundlegenden Aspekten von Spinanalysen einige offene Fragen diskutiert, die sich ergeben, wenn molekulare Elektronenspins im Rahmen der Kohn–Sham-Dichtefunktionaltheorie beschrieben werden. Um diese Probleme zu erläutern und mögliche Lösungsansätze zu identifizieren, werden Energieaufspaltungen zwischen verschiedenen Spinzuständen und lokale Spins ein- und mehrkerniger Übergangsmetallsysteme von zunehmender Komplexität untersucht. Dabei wird gezeigt, dass das Dichtefunktional, insbesondere der Grad der Beimischung von exakten Hartree–Fock-artigen Austauschtermen, einen systematischen Einfluss auf lokale Spins und Energieaufspaltungen hat. Bei Systemen mit einem antiferromagnetisch gekoppelten Grundzustand nimmt die Energiedifferenz zum ferromagnetisch gekoppelten Zustand mit zunehmender Beimischung exakten Austauschs ab, während die Spindichte zunehmend auf den Metallzentren lokalisiert ist. Diese Abhängigkeit der Energieaufspaltung ist jedoch im Gegensatz zu einkernigen Komplexen nicht mehr streng linear.

Der zweite Teil dieser Arbeit zielt auf die effiziente Berechnung von molekularen Größen, die sich aus Ableitungen von Energien oder Eigenschaftstensoren nach Kernkoordinaten berechnen lassen. Dazu zählen molekulare Schwingungsmoden und -frequenzen ebenso wie ihre schwingungsspektroskopische Intensitäten, die mithilfe von IR- und Raman-Spektroskopie und ihren spezialisierten Varianten erhalten werden. Bei der quantenchemischen Berechnung dieser Spektren wird die Effizienz zum einen dadurch gesteigert, dass mithilfe des in der Arbeitsgruppe entwickelten und im Programm AKIRA implementierten Mode-Tracking-Verfahrens molekulare Schwingungsmoden, die von besonderem Interesse sind, gezielt berechnet werden können. Zum anderen können schwingungsspektroskopische Intensitäten durch direktes Ableiten von Moleküleigenschaftstensoren nach Normalmoden modenselektiv berechnet werden.

Im Mode-Tracking-Verfahren spielt ein kleiner Basissatz von Kernausslenkungsvektoren eine zentrale Rolle, der zunächst maßgeschneidert für das chemische Problem aufgestellt und dann iterativ solange vergrößert wird, bis die interessierenden Normalmoden in der kleinen Basis im Rahmen der numerischen Genauigkeit exakt ausgedrückt werden können. Der Mode-Tracking-Algorithmus wird in dieser Arbeit erstmals explizit als Projektion auf einen optimierten Satz von Basisvektoren formuliert. Es ist in diesem Verfahren nicht nötig, die vollständige Matrix der zweiten Ableitungen der Molekülenergie nach Kernkoordinaten zu berechnen, was in der konventionellen Vorgehensweise bei Verwendung genauer Elektronenstrukturmethoden der zeitbestimmende Schritt ist.

Die oben genannten Verfahren wurden zur effizienten Berechnung von Normalmoden, Schwingungsfrequenzen und -Intensitäten mehrerer molekularer Systeme verwendet, die aufgrund ihrer Größe Herausforderungen für die verfügbaren quantenchemischen Methoden darstellen. Dazu waren viele Erweiterungen der Schwingungsspektroskopieprogramme SNF und AKIRA notwendig. Diese Erweiterungen umfassen neue Schnittstellen zu zusätzlichen, für die untersuchten

Probleme jeweils optimal geeigneten Quantenchemieprogrammen, die Implementierung direkter Ableitungen molekularer Eigenschaftstensoren nach Normalmoden, sowie ein Programm zur Visualisierung lokaler Beiträge zu Raman und Raman Optical Activity (ROA)-Intensitäten.

Insbesondere konnten so das Raman- und das Resonanz-Ramanspektrum eines vierkernigen  $[\text{Ru}_2\text{Pd}_2]$  Modellkomplexes für künstliche lichtsammelnde Systeme und das ROA-Spektrum zweier Diastereomere von helikalem Dekalanin berechnet werden. Beide stellen die größten Berechnungen solcher Spektren dar, die bisher mit quantenchemischen First-Principles-Methoden unter Verwendung hinreichend großer Basissätze durchgeführt wurden.

## II. Abstract

Local data are a valuable means to interpret the results of quantum chemical calculations and to summarize them in form of rules. Since the motions of the particles in molecular systems are correlated, however, it is not a trivial task to obtain such data. The aim of this thesis is therefore to develop, implement and apply methods for the extraction of chemical relevant information on local properties.

Local quantities may be derived from the electronic structure as well as from the equations of motion of the atomic nuclei. Thus, this work is divided into two parts, which treat important examples of both types of local quantities: The analysis of electron spins in highly correlated systems, and the selective calculation of molecular vibrations and the associated vibrational spectroscopic intensities. The common idea of both parts is the projection of the total information available for a system onto certain subsystems which belong to particular molecular fragments or local vibrational modes.

Part I deals with the question of how electron spins of open-shell compounds, in particular of transition metal complexes, may be defined as local properties of certain atoms or groups of atoms. This question is closely related to the problem known from population analyses concerning the definition of atoms in molecules, and may be formulated employing the same local projection operators. Based on these projection techniques, operators whose expectation values correspond to the observables of interest (such as electron spin) may be decomposed into local operators, which may then be used in order to calculate the desired local data. However, spin analyses are more complex than population analyses, because the operator which yields information on the molecular electron number is a one-electron operator, while in order to entirely characterize molecular electron spin, the one-electron operator  $\hat{S}_z$  and the two-electron operator  $\hat{S}^2$  are required. When decomposing  $\hat{S}^2$  into local contributions, coupling terms are obtained in addition to purely local terms. These coupling terms may be compared to the Heisenberg operator, which describes the coupling of local electron spins on a purely phenomenological basis as a coupling of two angular momenta. This operator is often employed in order to interpret experimental data of polynuclear metal systems. The local decomposition of the  $\hat{S}_z$  operator, on the other hand, provides information on the spatial distribution of the spin density within a molecule.

Because of the size of the systems under study in this work, density functional theory is the only feasible and sufficiently accurate method for their description.

Therefore, in addition to the fundamental aspects of spin analyses discussed above, some open questions will be discussed which arise when molecular electron spin is described within Kohn–Sham density functional theory. In order to illustrate these problems and to identify possible ways to solve them, energy splittings between different spin states as well as local spins of one- and polynuclear transition metal systems of increasing complexity will be studied. It will be shown that the density functional, in particular the degree of Hartree–Fock-type exchange terms, has a systematic influence onto local spins and spin state energy splittings. In systems with an antiferromagnetically coupled ground state, the energy difference to the ferromagnetically coupled state decreases with increasing exact exchange admixture, while the spin density is more and more localized on the metal centers. However, in contrast to mononuclear complexes, the dependency of the spin state energy splittings is not strictly linear.

Part II of this work aims at an efficient description of molecular properties which may be calculated from derivatives of energies and property tensors with respect to nuclear coordinates. These properties comprise vibrational modes and frequencies as well as the associated vibrational spectroscopic intensities, which are obtained employing IR and Raman spectroscopy and their specialized variants. When calculating these spectra with means of quantum chemistry, the efficiency may be improved by employing the mode-tracking protocol, which has been developed and implemented into the AKIRA vibrational spectroscopy program in our group. Mode-tracking allows for a targeted calculation of molecular vibrational modes which are of particular interest. Subsequently, vibrational spectroscopic intensities may be obtained mode-selectively from directional derivatives of molecular property tensors with respect to normal modes.

In the mode-tracking algorithm, a small basis set of nuclear distortion vectors plays a central role. In a first step, a set of vectors tailored for the chemical problem of interest is constructed, which is then enlarged iteratively until the normal mode(s) of interest may be expanded in this basis set exactly within the given numerical accuracy. The mode-tracking algorithm is formulated in this work as a projection onto an optimized set of basis vectors for the first time. By applying mode-tracking, the calculation of the full matrix of the second derivatives of the molecular energy with respect to nuclear coordinates may be circumvented, which is the bottleneck in conventional vibrational analysis when employing accurate electronic structure methods.

The methods discussed above were used in order to calculate the vibrational normal modes, frequencies, and intensities of several molecular systems which, because of their size, pose a challenge for the currently available quantum chemical methodology. This required several extensions of the vibrational spectroscopy programs developed in our group, SNF and AKIRA. The extensions comprise interfaces to additional quantum chemical program packages which are optimally suited for each of the chemical problems to be studied, the implementation of directional derivatives of molecular property tensors with respect to normal modes, as well as a program for the visualization of local contributions

to Raman and Raman Optical Activity (ROA) intensities.

With this methodology, the Raman and resonance Raman spectra of a tetranuclear  $[\text{Ru}_2\text{Pd}_2]$  model complex for artificial light-harvesting systems and the ROA spectrum of two diastereomers of helical deca-alanine were calculated. Both are the largest calculations of such spectra which have ever been carried out with sufficiently accurate quantum chemical methods and basis sets.