

Entwicklung akkurater und effizienter Schwingungskorrelationsverfahren zur Simulation anharmonischer Schwingungsspektren für größere Moleküle und molekulare Cluster

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dominik Oschetzki

geboren am 11. Juni 1986 in Ludwigsburg

Prüfungsausschussvorsitzender: Prof. Dr. Joris van Slageren

Hauptberichter: apl. Prof. Dr. Guntram Rauhut

Mitberichter: Prof. Dr. Johannes Kästner

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 2016

Institut für Theoretische Chemie – Universität Stuttgart

Stuttgart 2016

Danksagung

Nach fast fünf Jahren, in denen ich mich intensiv meiner Promotion gewidmet habe, ist es nun an der Zeit, „DANKE“ zu sagen an all diejenigen, die mich in dieser Zeit unterstützt haben und immer für mich da waren – sei es auf fachlicher oder persönlicher Ebene.

Mein Dank gilt an erster Stelle Prof. Dr. Guntram Rauhut, der es mir ermöglichte, diese Arbeit anzufertigen und mir eine sehr freie Themenwahl lies. Ich möchte mich für die Freiheit bedanken, dass ich viele meiner eigenen Ideen umsetzen durfte und auch für das in dieser Hinsicht entgegengebrachte Vertrauen. Außerdem möchte ich mich für die stets offene Tür bei allerlei Fragen bedanken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Dr. Johannes Kästner für die Übernahme des Mitberichts und die freundliche Aufnahme am Institut schon während meines Forschungspraktikums. Danken möchte ich auch Prof. Dr. Joris van Slageren, der sich nach der angenehmen gemeinsamen Zusammenarbeit in der GDCh bereit erklärt hat die Funktion des Prüfungsausschussvorsitzenden zu übernehmen.

Ich bin außerdem dankbar für die erhaltenen CPU-Zeiten am HLRS und am bwForCluster JUSTUS, sowie für den guten Support der Mitarbeiter vor Ort.

Es gibt Kollegen, mit denen man zusammen arbeitet und es gibt Kollegen, die über die Jahre hinweg zu engen Freunden und Vertrauten werden. Ich bin glücklich darüber, in der Arbeitsgruppe Rauhut einige davon gefunden zu haben. Besonders bedanken möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen beiden Bürokollegen Patrick Meier und Benjamin Ziegler. Danke für die tolle gemeinsame Zeit, danke für die inspirierenden und anregenden Diskussionen über die Arbeit und das Leben und danke, dass ich mich stets auf euch verlassen konnte.

Mein Dank gilt auch Michael Neff für die Hilfe bei der Einarbeitung und allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Rauhut (Florian Pfeiffer, Taras Petrenko, Sandra Heislbetz), sowie Christoph Köppl und Jan Meisner für die tolle Zeit inner- und außerhalb des Institutes. Bedanken möchte ich mich auch bei allen anderen Institutsmitgliedern für die interessanten Diskussionen.

Während meiner Zeit als Sprecher des JCF Stuttgart habe ich viele Erfahrungen dazu gewonnen und konnte mich weiterentwickeln. Ich bin sehr dankbar für die schöne und produktive gemeinsame Zeit mit allen jetzigen und ehemaligen aktiven Mitgliedern des JCF. Ohne die Mithilfe aller aktiven Mitglieder wäre es nicht möglich gewesen, all unsere Projekte zu stemmen, deshalb ein Dankeschön dafür.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz herzlich auch bei meinen Eltern und meinem Bruder bedanken für die unzählige Unterstützung während der ganzen Zeit. Danke, dass ihr immer für mich da wart.

Zur Familie zählt auch meine Freundin Anja, die mich gerade in der Endphase sehr stark dabei unterstützt hat, diese Arbeit fertig zu stellen. Danke für deine Geduld und dein Verständnis während dieser Zeit, die viele Unterstützung und das Korrektur-Lesen. Es hat mich besonders gefreut, dass selbst jemand, der nicht vom Fach ist, im Groben verstanden hat, worum es in dieser Arbeit geht.

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- P. Meier, D. Oschetzki, F. Pfeiffer, G. Rauhut: Towards an automated and efficient calculation of resonating vibrational states based on state-averaged multiconfigurational approaches, *J. Chem. Phys.*, **2015**, 143, 244111
- D. Oschetzki, G. Rauhut: Pushing the limits in accurate vibrational structure calculations: anharmonic frequencies of lithium fluoride clusters $(\text{LiF})_n$, $n = 2-10$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 16426–16435
- P. Meier, D. Oschetzki, R. Berger, G. Rauhut: Transformation of potential energy surfaces for estimating isotopic shifts in anharmonic vibrational frequency calculations, *J. Chem. Phys.*, **2014**, 140, 184111
- D. Oschetzki, X. Zeng, H. Beckers, K. Banert, G. Rauhut: Azidoacetylene – interpretation of gas phase infrared spectra based on high-level vibrational configuration interaction calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 6719–6725
- M. Neff, D. Oschetzki, Y. Yudin, Y. Dorozhko, N. Currle-Linde, M. Resch, G. Rauhut: Efficient Calculation of Multi-dimensional Potential Energy Surfaces of Molecules and Molecular Clusters, *High Performance Computing in Science and Engineering '13*, **2013**
- D. Oschetzki, M. Neff, P. Meier, F. Pfeiffer, G. Rauhut: Selected Aspects Concerning the Efficient Calculation of Vibrational Spectra beyond the Harmonic Approximation, *Croat. Chem. Acta*, **2012**, 85, 379–390

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	9
1 Einleitung	11
2 Theorie	15
2.1 Einführung in die Quantenmechanik	15
2.1.1 Die Schrödinger-Gleichung	16
2.1.2 Der molekulare Hamilton-Operator	17
2.2 Die Born-Oppenheimer Näherung	17
2.3 Die Wahl des Koordinatensystems	20
2.3.1 Die Eckart-Bedingungen	22
2.4 Die Normalkoordinaten und der harmonische Oszillator	24
2.5 Das Schwingungsproblem	26
2.5.1 Der Watson-Operator	26
2.6 Die Bestimmung von Potentialenergieflächen	27
2.6.1 Effiziente Ansätze zur Potentialflächengenerierung	30
2.6.2 Darstellung der Potentialfläche durch Polynome	37
2.7 Die Koordinatentransformation von Potentialenergieflächen	39
2.8 Die Schwingungs-Self-Consistent-Field-Theorie (VSCF)	41
2.9 Die Schwingungs-Møller-Plesset-Störungstheorie (VMP2)	46
2.10 Das Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren (VCI)	48
2.10.1 Die Konfigurationsselektion	50
2.10.2 Die Vibrational-Angular-Momentum-Terme	52
3 Motivation	55
4 Ergebnisse	57
4.1 Erweiterung der Anwendungsbreite des VCI-Verfahrens	57
4.1.1 Höhere Schwingungszustände	57
4.1.2 Konfigurationsselektion für multiple Zustände	58
4.1.3 Bestimmung von Raman Aktivitäten	63

4.1.4	Schwingungsgemittelte Rotationskonstanten	73
4.2	Lithiumfluorid-Cluster	85
4.2.1	Chemische Eigenschaften und Darstellung	85
4.2.2	Generierung der Potentialflächen	86
4.2.3	Infrarotspektren	96
4.3	Der Konfigurationsraum	106
4.3.1	Wahl der Referenz des Konfigurationsraumes	108
4.3.2	Partitionierung des VCI-Konfigurationsraumes	111
4.3.3	Slater-Condon Subräume	117
4.3.4	Erkenntnisse	120
4.4	Die Beschleunigung des Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungs- Verfahrens	122
4.4.1	Beschleunigung der Integralberechnung	124
4.4.2	Linear skalierende Konfigurationsselektion	126
4.4.3	Aufbau der VCI-Matrix und Eigenwertberechnung	133
4.4.4	Rechenzeiten für das beschleunigte VCI-Verfahren	148
5	Zusammenfassung	151
6	Summary	155
Anhänge		
A	Ergebnisse für C₂H₂ für die Partitionierung des VCI-Konfigurationsraumes	159
B	Zusätzliche Ergebnisse zum VCI-Verfahren	161
B.1	Explizite Slater-Condens Integrale	161
B.2	Lineare Skalierung der Konfigurationsselektion	165
B.3	Jacobi-Davidson-Verfahren mit Cholesky-Zerlegung	167
C	Zusätzliche Ergebnisse der Lithiumfluorid-Cluster	169
C.1	Zusätzliche Infrarotspektren	169
C.2	Anharmonische Frequenzen und IR-Intensitäten	170
C.3	Gleichgewichtsstrukturen und schwingungsgemittelte Strukturen	174
	Literaturverzeichnis	185

Abkürzungen

AO	Atomorbital
CABS	<i>complementary auxiliary basis set</i>
CC	Coupled-Cluster
CI	<i>configuration interaction</i> / Konfigurationswechselwirkung
CPU	<i>Central Processing Unit</i> / Prozessor
DF	<i>density fitting</i> / Dichtefitting
DFT	Dichtefunktionaltheorie
HF	Hartree-Fock
HLRS	Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart
IR	Infrarot
LDA	<i>local density approximation</i>
LMO	lokalisiertes Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
MPI	<i>Message Passing Interface</i>
OLED	<i>organic light emitting diode</i> / organische Leuchtdiode
ONV	<i>Occupation Number Vector</i> / Besetzungszahlenvektor
OpenMP	<i>Open Multi-Processing</i>
PAO	projiziertes Atomorbital
PES	Potentialenergiefläche
QFF	<i>quartic force field</i> / quartisches Kraftfeld
RI	<i>resolution of identity</i>
RMSD	<i>root-mean-square deviation</i>
SQM	<i>Scaled quantum mechanical force field</i>
VAM	<i>Vibrational Angular Momentum</i>
VCC	Schwingungs-Coupled-Cluster
VCI	Schwingungs-Konfigurationswechselwirkung
VFCI	Volle-Schwingungs-Konfigurationswechselwirkung
VMP2	Schwingungs-Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
VPT2	Schwingungsstörungstheorie zweiter Ordnung
VMCSCF	<i>Vibrational Multiconfiguration Self-Consistent-Field</i>

Abkürzungen

VMRCI	<i>Vibrational Multireference configuration interaction</i>
VSCF	Schwingungs-Self-Consistent-Field
ZPVE	Nullpunktsschwingungsenergie

1 Einleitung

Die Analyse chemischer Substanzen spielt seit jeher eine zentrale Rolle in der Chemie. Heutzutage werden zur Identifikation häufig spektrometrische und spektroskopische Methoden verwendet. Vielen dieser Verfahren liegen quantenmechanische Effekte zugrunde, die sehr spezifische Signale für verschiedene chemische Substanzen liefern. Die Auswertung und Interpretation der Spektren beruht auf verschiedenen Konzepten und Erfahrungswerten. Verschiedene quantenmechanische Effekte können jedoch dazu führen, dass die Interpretation der Spektren nur schwer oder überhaupt nicht möglich ist. Die Theoretische Chemie beschäftigt sich unter anderem damit, Methoden zu entwickeln, die diese quantenmechanischen Effekte berücksichtigen können und somit die Simulation dieser Spektren erlauben. Mit Hilfe dieser simulierter Spektren können auch Substanzen analysiert werden, bei denen die herkömmlichen Interpretationskonzepte versagen.

Im Fokus dieser Arbeit steht die Schwingungsspektroskopie, welche in Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie unterschieden werden kann. Die Schwingungsspektroskopie ist eine schnelle und genaue Methode zur Analyse chemischer Substanzen. Die Schwingungsspektren von Molekülen oder molekularen Clustern lassen häufig eine eindeutige Identifikation der molekularen Struktur zu. Die Interpretation dieser Spektren ist jedoch nicht trivial und beruht hauptsächlich auf der Identifikation markanter Schwingungsbanden von funktionellen Gruppen. Oftmals werden auch Vergleichsspektren herangezogen, sofern diese existieren. Sind keine Vergleichsspektren vorhanden oder fehlen der molekularen Struktur die nötigen funktionellen Gruppen, wie dies z. B. bei anorganischen Clustern der Fall ist, so werden quantenchemische Methoden benötigt, die bei der Interpretation helfen können.

Eine erste Möglichkeit zur Berechnung von molekularen Schwingungen stellt die harmonische Näherung¹⁻⁴ dar. Dabei wird das Potential, in dem sich die Kerne bewegen, durch dessen quadratische Terme genähert. Die Genauigkeit der harmonischen Näherung ist dabei stark von der Wahl der Elektronenstrukturmethode abhängig. Im Vergleich zu experimentellen Schwingungsfrequenzen sind die harmonischen Schwingungsfrequenzen im Spektrum häufig stark verschoben. Dies kommt durch die nicht berücksichtigten anharmonischen Effekte zustande.

Eine einfache Möglichkeit zur Berücksichtigung anharmonischer Effekte stellt die *Scaled quantum mechanical force field* (SQM) Methode⁵⁻⁷ dar. Hierbei werden empirisch bestimmte Skalierungsfaktoren verwendet, um die Anharmonizität zu beschreiben. Diese empirischen Skalierungsfaktoren werden hauptsächlich über experimentelle Daten bestimmt, welche Messfehlern oder Fehlinterpretationen unterliegen können. Außerdem stehen nicht für alle Fälle genaue empirische Skalierungsfaktoren zur Verfügung. Des Weiteren können spezielle quantenmechanische Effekte, wie Fermi-Resonanzen oder Tunnelaufspaltungen, nicht durch die harmonische Näherung oder die SQM-Methode berücksichtigt werden. Aus diesen Gründen werden *ab initio* Methoden benötigt, die diese Effekte beschreiben können.

Für genauere anharmonische Simulationen wird eine bessere Beschreibung der Potentialenergiefläche (PES) benötigt, welche in einer Reihenentwicklung dargestellt werden kann. Diese hoch-dimensionale Fläche kann beispielsweise in einer Taylor- oder Mehrmoden-Entwicklung dargestellt werden. Bricht man die Taylor-Reihe nach dem Term vierter Ordnung ab, so wird ein quartisches Kraftfeld (QFF) erhalten, welches typischerweise in Kombination mit der Schwingungsstörungstheorie zweiter Ordnung (VPT2)⁸⁻¹² verwendet wird. Das VPT2-Verfahren liefert für die meisten Fälle eine sehr gute Übereinstimmung der Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment. Die gute Übereinstimmung mit dem Experiment kommt jedoch durch Fehlerkompensationen zustande, die nicht unbedingt immer gegeben sein müssen. Resonanzen oder Tunnelaufspaltungen sind jedoch auch mit dem VPT2-Verfahren nicht einfach bis überhaupt nicht zu beschreiben.

Die Mehrmoden-Entwicklung wird für gewöhnlich in Kombination mit variationellen Methoden verwendet, die auf der Schwingungs-Self-Consistent-Field-Theorie (VSCF)¹³⁻¹⁹ aufbauen. In der VSCF-Theorie wird das Potential nur gemittelt betrachtet, um eine Optimierung der Einmodenwellenfunktionen zu erreichen. Darauf aufbauende Korrelationsverfahren, wie die Schwingungs-Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (VMP2),^{20,21} das Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren (VCI)^{13,19,22-24} oder das Schwingungs-Coupled-Cluster-Verfahren (VCC),^{25,26} können dann genutzt werden, um die exakte Wechselwirkung der Schwingungszustände untereinander zu berücksichtigen. Für spezielle Resonanzprobleme können auch Multireferenz-Verfahren (VMCSCF,²⁷⁻³² VMRCI^{32,33}) verwendet werden. Insbesondere das VCI-Verfahren liefert eine sehr gute Übereinstimmung der simulierten Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment. Wird die volle Wechselwirkung (VFCI) betrachtet, so liefert dieses Verfahren für die verwendete PES exakte Ergebnisse. Dies ist jedoch nur für sehr kleine

Moleküle möglich. Für größere Systeme müssen Einschränkungen getroffen werden. Um die Rechenzeiten für das VCI-Verfahren für größere Moleküle in handhabbaren Grenzen zu halten, können beispielsweise konfigurationsselektive Ansätze³⁴⁻³⁸ genutzt werden. Doch selbst mit diesem Ansatz war das VCI-Verfahren in bisherigen Implementierungen auf Systeme mit zwölf Atomen limitiert.

Da sich die Chemie und damit auch die Anwendung der Schwingungsspektroskopie nicht nur im Bereich von zwölf Atomen oder weniger abspielt, werden auch für größere Systeme zuverlässige und genaue theoretische Methoden zur Bestimmung von Schwingungsspektren benötigt. Außerdem sollen diese Spektren auch für größere Moleküle innerhalb einer akzeptablen Rechenzeit (Stunden bis wenige Tage) zugänglich sein. Das konfigurationsselektive VCI-Verfahren, basierend auf zustandsspezifischen VSCF-Wellenfunktionen, liefert bereits die gewünschte Genauigkeit. Basierend auf diesem Verfahren lag der Fokus dieser Arbeit darauf, Ansätze zu finden, um dieses Verfahren zu beschleunigen ohne die Genauigkeit zu verringern, sowie neue Funktionalitäten hinzuzufügen. Außerdem sollte die Anwendbarkeit der Schwingungsspektroskopie auf anorganische Cluster (im Speziellen Lithiumfluorid-Cluster) untersucht werden. Alle in dieser Arbeit entwickelten Algorithmen wurden innerhalb des Programmpaketes MOLPRO³⁹ implementiert.

2 Theorie

In diesem Kapitel wird auf die Theorien eingegangen, die dieser Arbeit zugrunde liegen und benötigt werden, um die in dieser Arbeit entwickelten Methoden nachzuvollziehen. Zuerst soll jedoch ein grundlegender Blick auf die Quantenmechanik geworfen werden, da sich diese von der klassischen Mechanik in einigen Punkten unterscheidet.

2.1 Einführung in die Quantenmechanik

Die Grundlagen der Quantenmechanik können heutzutage in vielen Büchern und Skripten nachgelesen werden. Als Grundlage für dieses Kapitel diene das Lehrbuch von ATKINS und FRIEDMAN,⁴⁰ sowie das Skript von WERNER⁴¹ und das Skript von JENSEN.³

Verschiedene experimentelle Befunde warfen zu Beginn des 20. Jahrhunderts Fragestellungen auf, die durch die klassische Physik nicht zu beschreiben waren. Die Untersuchung der Schwarzkörperstrahlung führte zu der historischen Annahme von PLANCK, dass die Energie quantisiert ist und nur ein ganzzahliges Vielfaches einer kleinsten Energieeinheit sein kann. Mit Hilfe dieses Modells ließen sich sowohl die Schwarzkörperstrahlung, als auch die Wärmekapazität von Festkörpern bei niedrigen Temperaturen erklären. Der photoelektrische Effekt und der Compton-Effekt führten zu der Erkenntnis, dass sowohl Elektronen, als auch Photonen, sich zugleich wie ein Teilchen und eine Welle verhalten können. Dieser Welle-Teilchen-Dualismus führte zu der Heisenbergschen Unschärferelation, welche besagt, dass Ort und Impuls eines Quantenteilchens nicht gleichzeitig exakt bestimmt werden können. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass diese Unschärfe auch für andere Paare von Observablen gilt. All diese Erkenntnisse standen im Widerspruch zur klassischen Physik und führten zur Formulierung der Quantenmechanik.

2.1.1 Die Schrödinger-Gleichung

Die Grundlage der Quantenchemie bildet die nicht-relativistische, zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{x}, t) \quad (2.1)$$

In dieser partiellen Differentialgleichung ist Ψ die Wellenfunktion des Systems und \hat{H} der Hamilton-Operator, welcher die Gesamtenergie des Systems beschreibt. Die Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ ist abhängig von den Raum- und Spinkoordinaten \vec{x} der Teilchen und der Zeit t . Bei Kenntnis der Wellenfunktion Ψ können alle möglichen Observablen mit dem zugehörigen Operator \hat{O} über Erwartungswerte $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle^a$ berechnet werden. Für die meisten Fälle^b kann der zeitabhängige Anteil der Schrödinger-Gleichung absepariert werden. Der Separationsansatz für die Wellenfunktion Ψ ist in Gl. 2.2 dargestellt:

$$\Psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x}) \theta(t) \quad (2.2)$$

Durch Einsetzen des Separationsansatzes in die Schrödinger-Gleichung und Umformen, wird der Ausdruck in Gl. 2.3 erhalten:

$$i\hbar \frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = \frac{\hat{H} \psi(\vec{x})}{\psi(\vec{x})} \theta(t) \quad (2.3)$$

Da beide Seiten dieser Gleichung vollkommen unabhängig voneinander sind, ist diese nur erfüllt, wenn beide Ausdrücke einer Konstante E entsprechen. Aus dieser Erkenntnis resultiert die gewöhnliche Differentialgleichung in Gl. 2.4 für den zeitabhängigen Anteil, mit der Lösung $\theta(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ und die Eigenwertgleichung in Gl. 2.5 für den zeitlich stationären Zustand.

$$i\hbar \frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = E \theta(t) \quad (2.4)$$

$$\hat{H} \psi(\vec{x}) = E \psi(\vec{x}) \quad (2.5)$$

Sobald die Lösung der Eigenwertgleichung (Gl. 2.5) bekannt ist, ist auch die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung bekannt. Die in dieser Arbeit verwendeten Theorien können allesamt zeitunabhängig beschrieben werden, wodurch die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung im Folgenden geschrieben wird als:

$$\hat{H} \Psi(\vec{x}) = E \Psi(\vec{x}) \quad (2.6)$$

^aDie Wellenfunktion Ψ ist in diesem Fall normiert.

^bDies gilt für alle Fälle, in denen die potentielle Energie unabhängig von der Zeit ist.⁴⁰ Ein Beispiel für zeitabhängige Phänomene ist der Zerfall eines elektronisch angeregten Zustandes durch Emission von Strahlung oder durch Dissoziation.⁴¹

2.1.2 Der molekulare Hamilton-Operator

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung wird noch die Form des Hamilton-Operators benötigt. In der Quantenmechanik gibt es verschiedene Darstellungsarten der Operatoren, wobei in dieser Arbeit in der Ortsdarstellung gearbeitet wird. Der Orts-Operator wird in diesem Fall durch eine Multiplikation $\hat{x} = \vec{x}$ repräsentiert und der Impuls-Operator durch Differentiation nach dem Ort, $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$. Diese Darstellung hat gegenüber der Impulsdarstellung den Vorteil, dass eine Potentialenergiefläche durch einfache Energiepunkte beschrieben werden kann. In Gl. 2.7 ist der molekulare Hamilton-Operator in atomaren Einheiten^c angegeben. Dieser beschreibt die kinetische und potentielle Energie der M Kerne (K, L) und N Elektronen (i, j). Dabei sind die Koordinaten des Kerns K mit \vec{R}_K und die des Elektrons i mit \vec{x}_i ^d in einem raumfesten Koordinatensystem dargestellt. Die Masse des Kerns K wird durch m_K beschrieben und die Kernladung durch z_K .

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{K=1}^M \frac{1}{2m_K} \vec{\nabla}_K^2}_{\hat{T}_N} \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_{el}} \underbrace{-\sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{z_K}{|\vec{x}_i - \vec{R}_K|}}_{\hat{V}_{el,N}} + \underbrace{\sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}}_{\hat{V}_{el,el}} + \underbrace{\sum_{K<L}^M \frac{z_K z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}}_{\hat{V}_{N,N}} \quad (2.7)$$

Der molekulare Hamilton-Operator beinhaltet die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_N , die kinetische Energie der Elektronen \hat{T}_{el} , die Elektron-Kern Anziehung $\hat{V}_{el,N}$, die Elektron-Elektron Abstoßung $\hat{V}_{el,el}$ und die Kern-Kern Abstoßung $\hat{V}_{N,N}$.

2.2 Die Born-Oppenheimer Näherung

Zur Lösung dieses Vielteilchenproblems müssen jedoch weitere Näherungen getroffen werden. Eine der wichtigsten Näherungen ist die Born-Oppenheimer Näherung,^{4,41-43} bei welcher die Kern- und Elektronenbewegung getrennt wird. Dabei wird hauptsächlich der große Massenunterschied, von mehr als drei Größenordnungen, zwischen Protonen und

^cIn atomaren Einheiten nimmt die Elementarladung, die Elektronenmasse, das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und die elektrische Feldkonstante multipliziert mit 4π jeweils den Wert 1 an. Die Energieeinheit wird als Hartree bezeichnet.

^dUnter Vernachlässigung des Spins der Elektronen.

Elektronen ausgenutzt. Aufgrund dessen bewegen sich die Elektronen viel schneller als die trägen Kerne. Der molekulare Hamilton-Operator wird dabei in zwei Anteile zerlegt: Die kinetische Energie der Kerne und den elektronischen Hamilton-Operator.

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_{el} \quad (2.8)$$

Dabei kann der elektronische Hamilton-Operator so definiert werden, dass dieser die kinetische Energie der Elektronen, sowie alle Coulomb Wechselwirkungen enthält.

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,N} + \hat{V}_{el,el} + \hat{V}_{N,N} \quad (2.9)$$

Die elektronische Schrödinger-Gleichung für einen bestimmten elektronischen Zustand n wird entsprechend geschrieben als:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}^n(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) = E_n(\vec{\mathbf{R}})\psi_{el}^n(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \quad (2.10)$$

Aufgrund der Vernachlässigung der Kernbewegung ($\hat{T}_N = 0$) sind die elektronischen Wellenfunktionen $\psi_{el}^n(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}})$ parametrisch von den Kernkoordinaten abhängig, wodurch die elektronische Schrödinger-Gleichung für jede Kernanordnung erneut gelöst werden muss. Die parametrischen Größen werden zur Veranschaulichung in den Gleichungen fett gedruckt dargestellt. Die Eigenwerte $E_n(\vec{\mathbf{R}})$ sind somit Funktionen der Kerngeometrien. Aufgrund dieses parametrischen Charakters kann, wie in Gl. (2.9) bereits gezeigt, die Kern-Kern Abstoßung $\hat{V}_{N,N}$ formell in den elektronischen Hamilton-Operator integriert werden, auch wenn dieser nicht auf die elektronische Wellenfunktion wirkt. Da die elektronischen Wellenfunktionen eine Orthonormalbasis ($\langle \psi_{el}^m | \psi_{el}^n \rangle = \delta_{mn}$) bilden, kann die molekulare Wellenfunktion $\Psi^k(\vec{x}, \vec{R})$ für den Quantenzustand k in dieser Basis entwickelt werden.

$$\Psi^k(\vec{x}, \vec{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_{el}^n(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \chi^{n,k}(\vec{R}) \quad (2.11)$$

Dabei entspricht $\chi^{n,k}(\vec{R})$ den Kernwellenfunktionen. Setzt man diesen Ansatz für die Wellenfunktion nun in der Schrödinger-Gleichung (Gl. 2.6) ein, so wird folgender Ausdruck erhalten:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\hat{T}_N + \hat{H}_{el} \right) \psi_{el}^n(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \chi^{n,k}(\vec{R}) \right] = E_k \sum_{n=1}^{\infty} \psi_{el}^n(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \chi^{n,k}(\vec{R}) \quad (2.12)$$

Durch Multiplizieren von links mit der elektronischen Wellenfunktion ψ_{el}^m eines beliebigen elektronischen Zustandes m und anschließender Integration über alle Elektronenkoordinaten, unter Ausnutzung der Orthonormalität, wird Gl. 2.13 erhalten. Dabei wurde die

Gleichung so sortiert, dass die linke Seite alle Terme beinhaltet, die nur von dem elektronischen Zustand m abhängen und die rechte Seite alle Kopplungen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen enthält.

$$\left[\hat{T}_N + T''_{mm} + E_m(\mathbf{R}) - E_k \right] \chi^{m,k}(\vec{R}) = - \sum_{n \neq m} \left[2\hat{T}'_{mn} + T''_{mn} \right] \chi^{n,k}(\vec{R}) \quad (2.13)$$

Die Größen \hat{T}' und T'' sind die entsprechenden Kopplungsterme zwischen Kern- und Elektronenbewegung, wobei die speziellen Terme \hat{T}'_{mn} und T''_{mn} noch die Kopplungen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen enthalten. Diese nicht-adiabatischen Kopplungsterme haben folgende Form:

$$\hat{T}'_{mn} = - \sum_{K=1}^M \frac{1}{2m_K} \langle \psi_{el}^m(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) | \vec{\nabla}_K | \psi_{el}^n(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \rangle \vec{\nabla}_K \quad (2.14)$$

$$T''_{mn} = - \sum_{K=1}^M \frac{1}{2m_K} \langle \psi_{el}^m(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) | \vec{\nabla}_K^2 | \psi_{el}^n(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \rangle \quad (2.15)$$

Bis zu dieser Stelle wurden noch keinerlei Näherungen eingeführt. Da elektronische Grundzustände nahe der Gleichgewichtslage meistens stark separiert sind von anderen elektronischen Zuständen, können diese beiden Terme vernachlässigt werden. Es wird die adiabatische Näherung der molekularen Schrödinger-Gleichung erhalten:

$$\left[\hat{T}_N + T''_{mm} + E_m(\mathbf{R}) \right] \chi^{m,k}(\vec{R}) = E_k \chi^{m,k}(\vec{R}) \quad (2.16)$$

Dabei wirkt $E_m(\mathbf{R})$ als Potentialenergiefläche, in der sich die Kerne bewegen. Innerhalb der Born-Oppenheimer Näherung wird außerdem noch der adiabatische Kopplungsterm T''_{mm} vernachlässigt. Dieser potentialartige Term ist im Vergleich zu $E_m(\mathbf{R})$ um mehr als drei Größenordnungen kleiner und ändert sich nur schwach mit der Kerngeometrie.⁴ Somit reduziert sich die molekulare Schrödinger-Gleichung zu:

$$\left[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R}) \right] \chi^{m,k}(\vec{R}) = E_k \chi^{m,k}(\vec{R}) \quad (2.17)$$

Der Hamilton-Operator für die Kernbewegungen innerhalb der Born-Oppenheimer Näherung besteht somit aus der kinetischen Energie der Kerne und der Potentialenergiefläche, die durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung erhalten wird. Die Generierung einer solchen Potentialfläche spielt eine zentrale Rolle bei der Simulation von molekularen Schwingungen, worauf im späteren Verlauf noch genauer eingegangen wird. Auf die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung kann jedoch nicht genauer eingegangen werden, da dies nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit steht und somit den Rahmen dieser

Arbeit sprengen würde. Es sei aber auf weiterführende Literatur^{4,44,45} hierzu verwiesen und an entsprechenden Stellen werden wichtige Aspekte genauer erläutert. Eine wichtige Eigenschaft der Potentialfläche ist, dass diese unabhängig von der Kernmasse ist. Diese Eigenschaft wird im späteren Verlauf (s. Kapitel 2.7) noch aufgegriffen. Auf die Trennung der verschiedenen Kernbewegungen wird nun im nächsten Kapitel eingegangen.

2.3 Die Wahl des Koordinatensystems

In diesem Kapitel soll auf die Trennung der molekularen Bewegungen eingegangen werden, welche durch die entsprechende Wahl des Koordinatensystems erreicht wird. Diverse Literatur^{1-3,42} diente als Grundlage für dieses Kapitel. In jedem Molekül gibt es $3M$ Freiheitsgrade, wobei M die Anzahl der Atome ist. Dabei gibt es drei Freiheitsgrade der Translation und drei der Rotation. Die restlichen $3M - 6$ Freiheitsgrade entsprechen den molekularen Schwingungen. Lineare Moleküle haben dabei eine Sonderstellung, da diese nur zwei Rotationsfreiheitsgrade besitzen und entsprechend $3M - 5$ Schwingungsfreiheitsgrade. Im Folgenden sollen jedoch immer gewinkelte Moleküle mit $3M - 6$ Schwingungsfreiheitsgraden betrachtet werden. Jeder Freiheitsgrad entspricht einer Koordinate des gewählten Koordinatensystems.^e Die Trennung dieser drei Bewegungsformen kann somit durch die entsprechende Wahl des Koordinatensystems erreicht werden. Im Folgenden sind verschiedene Koordinatensysteme aufgelistet, die verschiedene Separationen erlauben. Dabei orientiert sich die Auflistung der Koordinatensysteme an der Dissertation von MEIER,⁴² da diese deutlich darstellt, wie die verschiedenen Koordinatensysteme aufeinander aufbauen.

I Raumfestes Koordinatensystem (XYZ) Dieses Koordinatensystem dient als Referenzsystem zu allen folgenden Koordinatensystemen. Da dieses Koordinatensystem ein Inertialsystem ist und keinerlei Bezug zu dem betrachteten Molekül besteht, ist entsprechend auch keine Trennung der Bewegungsformen vorhanden.

II Massenschwerpunktzentriertes Koordinatensystem (XYZ) In einem ersten Schritt soll die Translationsbewegung von den anderen Bewegungsformen separiert werden. Dies wird erreicht, indem sich der Molekülschwerpunkt jederzeit im Ursprung des Koordinatensystems befindet. Die Definitionen zur Transformation der

^eSofern die Koordinaten unabhängig voneinander sind.

molekularen Schrödinger-Gleichung (Gl. 2.17) in das massenschwerpunktzentrierte Koordinatensystem sind folgendermaßen:

$$\sum_{K=1}^M m_K X_K = 0 \quad \sum_{K=1}^M m_K Y_K = 0 \quad \sum_{K=1}^M m_K Z_K = 0 \quad (2.18)$$

Die Achsen (XYZ) des massenschwerpunktzentrierten Koordinatensystems sind weiterhin parallel zu den Achsen (XYZ) des raumfesten Koordinatensystems. Da sich die Translationsbewegung auf alle Atome eines Moleküls gleichermaßen auswirkt, kann durch diese Wahl des Koordinatensystems die Translation vollständig von der Rotation und Schwingung getrennt werden.

III Molekülfestes Koordinatensystem (xyz) Um nun die Rotation von der Schwingung zu separieren, muss das Koordinatensystem der Rotation des Moleküls folgen. Dazu werden die sogenannten Eulerwinkel ($\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$) definiert, die diese Bewegung des Koordinatensystems ermöglichen. Aufbauend auf dem massenschwerpunktzentrierten Koordinatensystem werden diese Rotationswinkel relativ zu den Achsen XYZ definiert. Da die Achsen XYZ des raumfesten Koordinatensystems parallel zu den Achsen XYZ sind, ist die Definition der Eulerwinkel in beiden Koordinatensystemen identisch. Zur Bestimmung des rotierenden Achsensystems werden drei weitere Bestimmungsgleichungen benötigt. Diese werden üblicherweise über die Eckart-Bedingungen erhalten, die in Kapitel 2.3.1 genauer erläutert werden. Im Gegensatz zur Translation lassen sich die Rotationsbewegungen nicht vollständig von der Schwingung separieren, da nicht-verschwindende Beiträge im kinetischen Energieoperator auftreten. Diese Beiträge können nicht vollständig eliminiert, sondern nur minimiert werden.

IV Normalkoordinaten (Geradlinige interne Koordinaten) Da die Schwingungen durch das molekülfeste Koordinatensystem nun bestmöglich von den Translations- und Rotationsbewegungen getrennt sind, können nun weiterhin die Kopplungen zwischen den einzelnen Schwingungen reduziert werden. Dies kann durch Normalkoordinaten, welche auch als geradlinige interne Koordinaten bezeichnet werden können, erreicht werden. Mit Hilfe dieser Koordinaten können die Kopplungsbeiträge der Schwingungen innerhalb des kinetischen Energieoperators eliminiert werden. Jedoch entstehen höhere Kopplungsbeiträge innerhalb des Potentials. Auf die Definition und Herleitung dieser Normalkoordinaten wird in Kapitel 2.4 genauer eingegangen. Ein entscheidender Vorteil der Normalkoordinaten im Vergleich

zu krummlinigen internen Koordinaten ist, dass sie eindeutig für jedes Molekül definiert sind, weshalb sie in dieser Arbeit Verwendung finden.

V **Krummlinige interne Koordinaten**⁴² Krummlinige interne Koordinaten werden typischerweise über Bindungsabstände und -winkel definiert und bauen somit nicht auf den vorherigen Koordinatensystemen auf. Durch diese Definition können auch die Translations- und Rotationsbewegungen weitestgehend entkoppelt werden, jedoch ist bei komplexeren Molekülen die Wahl dieser Koordinaten nicht mehr eindeutig. Dies kann unter Umständen auch zu Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Koordinaten führen. Im Vergleich zu den Normalkoordinaten sind die Kopplungen innerhalb des Potentials sehr gering, wenn die Wahl der internen Koordinaten sinnvoll getroffen wurde. Allerdings kommt es zu sehr großen Kopplungen innerhalb des kinetischen Energieoperators, wodurch dessen exakte Beschreibung nicht mehr trivial ist. Diese Koordinaten werden in dieser Arbeit nicht weiter verwendet.

2.3.1 Die Eckart-Bedingungen

Die beiden Eckart-Bedingungen liefern sechs Bestimmungsgleichungen, um das Koordinatensystem so zu wählen, dass die jeweils drei Translations- und Rotationsfreiheitsgrade von den $3M$ Freiheitsgraden bestmöglich separiert werden können. In dem resultierenden Koordinatensystem werden nur noch interne Bewegungen des Moleküls berücksichtigt, welche den $3M - 6$ Schwingungsfreiheitsgraden entsprechen. Diese internen Bewegungen können durch einen Verschiebevektor $\vec{\Delta}_K$ beschrieben werden, welcher die Bewegung eines Kerns K von seiner Gleichgewichtslage $\vec{r}_{K,0}$ zu seiner momentanen Position \vec{r}_K ausdrückt. Dabei enthält jeder Vektor die Komponenten xyz des jeweiligen Kerns.

$$\vec{\Delta}_K = \vec{r}_K - \vec{r}_{K,0} \quad (2.19)$$

Die erste Eckart-Bedingung ist bereits aus dem massenschwerpunktzentrierten Koordinatensystem bekannt. Um die Translation abzutrennen, wird gefordert, dass der Massenschwerpunkt zu jedem Zeitpunkt im Ursprung des Koordinatensystems liegt:

$$\sum_{K=1}^M m_K \vec{\Delta}_K = \vec{0} \quad (2.20)$$

Um die Rotation von der Schwingung bestmöglich zu trennen, muss die kinetische Energie T der Kerne betrachtet werden, damit die Kopplung der beiden Bewegungsformen

deutlich wird. Dazu muss zuerst die Geschwindigkeit eines Kerns im raumfesten Koordinatensystem definiert werden. Diese entspricht der zeitlichen Ableitung der raumfesten Kernkoordinaten \vec{R}_K :

$$\vec{R}_K = \underbrace{\vec{R}_{K,0}}_{\text{trans}} + \underbrace{\vec{\omega} \times \vec{r}_K}_{\text{rot}} + \underbrace{\dot{\vec{r}}_K}_{\text{vib}} \quad (2.21)$$

Dabei lassen sich die einzelnen Beiträge der Geschwindigkeit eines Kerns direkt in die drei Bewegungsformen unterteilen. Die zeitliche Änderung der Gleichgewichtsgeometrie, welche der Translation (trans) entspricht, kann unter Verwendung der ersten Eckart-Bedingung in Gl. 2.20 vernachlässigt werden. Somit gehen in die nun folgende kinetische Energie nur die Rotations- (rot) und Schwingungsbewegung (vib) ein, wobei die Basisvektoren des molekülfesten Koordinatensystems mit der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$ im raumfesten Koordinatensystem rotieren.

$$2T = \underbrace{\sum_{K=1}^M m_K (\vec{\omega} \times \vec{r}_K) \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_K)}_{\text{rot (vib)}} + \underbrace{\sum_{K=1}^M m_K \dot{\vec{r}}_K \cdot \dot{\vec{r}}_K}_{\text{vib}} + 2\vec{\omega} \cdot \underbrace{\sum_{K=1}^M m_K \vec{r}_K \times \dot{\vec{r}}_K}_{\text{rot-vib}} \quad (2.22)$$

Der erste Term (rot(vib)) in der kinetischen Energie ist der Rotationsbeitrag, welcher jedoch von der momentanen Position der Kerne abhängt und somit auch von der Schwingung. Der zweite Term (vib) entspricht der reinen Schwingungsbewegung. Der dritte und letzte Term (rot-vib) beinhaltet sowohl die Rotations- als auch die Schwingungsgeschwindigkeit und stellt somit die Kopplung zwischen diesen beiden Bewegungsformen dar. Dieser Term wird auch als Coriolis-Kopplungsterm bezeichnet. Der Wunschtraum des Spektroskopikers nach JENSEN³ wäre, dass dieser Term verschwindet, wodurch die Schwingung von der Rotation vollständig entkoppelt wäre.

$$\sum_{K=1}^M m_K \vec{r}_K \times \dot{\vec{r}}_K = \vec{0} \quad (2.23)$$

Da sich jedoch kein Koordinatensystem definieren lässt, in welchem der klassische Drehimpuls an allen Stellen null ist,³ kann die Kopplung zwischen Rotation und Schwingung nur minimiert werden. Deshalb wird die zweite Eckart-Bedingung so gewählt, dass dies an der Referenzstruktur der Fall ist:

$$\sum_{K=1}^M m_K \vec{r}_{K,0} \times \vec{\Delta}_K = \vec{0} \quad (2.24)$$

Durch diese Bedingung ist die Schwingung von der Rotation an der Gleichgewichtsgeometrie vollständig entkoppelt. Bei Auslenkungen aus der Gleichgewichtsstruktur entstehen Kopplungsterme in der kinetischen Energie, die für eine exakte Betrachtung berücksichtigt werden müssen. Solange nur kleine Auslenkungen gemacht werden, bleiben diese Kopplungsbeiträge jedoch recht klein. Bei der Betrachtung des Watson-Operators in Kapitel 2.5.1 bzw. in Kapitel 2.10.2 wird noch genauer auf die Form dieser Kopplungsbeiträge eingegangen.

2.4 Die Normalkoordinaten und der harmonische Oszillator

Nachdem nun durch die Eckart-Bedingungen die Translation und Rotation maximal von der Schwingung entkoppelt sind, können nun die Kopplungen der Schwingungen untereinander reduziert werden. Dies geschieht über das Normalkoordinatensystem, welches in Kapitel 2.3 bereits erwähnt wurde und geht einher mit der Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen. Verschiedene Literatur^{1-4,42} wurde verwendet, um dieses Kapitel zu erstellen, wobei sich die Herleitung am meisten an dem Buch von JENSEN⁴ orientiert. Die molekulare Schrödinger-Gleichung aus Gl. 2.17 wird nun geschrieben als:

$$\left[- \sum_{K=1}^M \frac{1}{2m_K} \vec{\nabla}_K^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.25)$$

Die Kerne bewegen sich dabei auf der Potentialenergiefläche V , welche von der momentanen Position \vec{r} aller Kerne abhängig ist. Das Potential wird nun durch eine mehrdimensionale Taylor-Entwicklung ausgedrückt.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r}_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial \vec{r}} \right)_0^t (\vec{r} - \vec{r}_0) + \frac{1}{2} (\vec{r} - \vec{r}_0)^t \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \vec{r}^2} \right)_0 (\vec{r} - \vec{r}_0) + \dots \quad (2.26)$$

Als Entwicklungspunkt des Potentials dient die Gleichgewichtsstruktur \vec{r}_0 , deren Energie $V(\vec{r}_0)$ in der Entwicklung als null definiert werden kann, da im Folgenden nur noch Energiedifferenzen relativ dazu betrachtet werden. Der zweite Term der Taylor-Entwicklung enthält die ersten Ableitungen des Potentials nach den Kernkoordinaten, welche null sein müssen, da der Entwicklungspunkt ein Extrempunkt der Potentialfläche ist. Somit ist der erste nicht verschwindende Term, der quadratische Term der Taylor-Entwicklung. Bricht man die Entwicklung nach diesem Term ab, so erhält man die sogenannte harmonische

Näherung. Mit der Definition des Verschiebevektors aus Gl. 2.19 und der Matrix der zweiten Ableitungen \mathbf{F} (Hesse-Matrix) ergibt sich das Potential zu:

$$V(\vec{\Delta}) = \frac{1}{2} \vec{\Delta}^t \mathbf{F} \vec{\Delta} \quad (2.27)$$

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung wird diese in massegewichtete Normalkoordinaten \vec{q} transformiert.

$$\vec{q} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{L}^t \vec{\Delta} \quad (2.28)$$

Die Matrix \mathbf{M} ist eine Diagonalmatrix der Dimension $3M \times 3M$, die die Atommassen enthält. Dabei enthalten je drei aufeinanderfolgende Diagonalelemente die gleichen Atommassen.^f Die Matrix \mathbf{L} ist eine unitäre Transformationsmatrix, die die massegewichtete Hesse-Matrix $\mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{M}^{-1/2}$ diagonalisiert und die Auslenkungsvektoren der Normalschwingungen enthält. In Gl. 2.29 ist die Schrödinger-Gleichung in massegewichteten Normalkoordinaten dargestellt.

$$\left[- \sum_{i=1}^{3M} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \vec{q}_i^2} + \frac{1}{2} \vec{q}^t \underbrace{\mathbf{L}^t \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{L}}_{\mathbf{\Lambda}} \vec{q} \right] \Psi = E \Psi \quad (2.29)$$

Die massegewichtete Hesse-Matrix reduziert sich dabei zu der Diagonalmatrix $\mathbf{\Lambda}$, die die Eigenwerte der Hesse-Matrix enthält, welche den klassischen Kraftkonstanten λ_i entsprechen. Somit reduziert sich die Schrödinger-Gleichung zu:

$$\sum_{i=1}^{3M} \left[- \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \vec{q}_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i \vec{q}_i^2 \right] \Psi = E \Psi \quad (2.30)$$

An dieser Form der Schrödinger-Gleichung lässt sich leicht erkennen, dass sich das gekoppelte $3M$ -dimensionale Anfangsproblem, durch die entsprechende Wahl der Normalkoordinaten, zu $3M$ eindimensionalen Schrödinger-Gleichungen mit dem eindimensionalen Hamilton-Operator \hat{h}_i reduziert hat.

$$\sum_{i=1}^{3M} \hat{h}_i \Psi = E \Psi \quad (2.31)$$

Über diese Gleichung lassen sich einfach die harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnen.

^fHauptdiagonale von \mathbf{M} : $\left(m_K \ m_K \ m_K \ m_L \ m_L \ m_L \ \dots \right)$

2.5 Das Schwingungsproblem

Durch die Wahl des Normalkoordinatensystems sind die einzelnen Normalschwingungen nun bestmöglich voneinander separiert. Außerdem sind die Translationsbewegungen von denen der Schwingung abgetrennt und die Rotations-Schwingungs-Kopplung minimiert. Dadurch können im Folgenden nun Theorien hergeleitet werden, die sich ausschließlich mit der Beschreibung der Schwingungen beschäftigen, weshalb die $3M - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade von nun an als N Schwingungen bezeichnet werden. Durch die harmonische Näherung ist auch schon eine erste Näherung für die Schwingungsfrequenzen bekannt. Diese Schwingungsfrequenzen können jedoch noch stark von experimentellen Schwingungsspektren abweichen. Insbesondere können starke Kopplungen zwischen verschiedenen Schwingungszuständen oder gar Fermi-Resonanzen dazu führen, dass die harmonischen Schwingungsfrequenzen keine adäquate Beschreibung mehr für das Problem liefern. Des Weiteren werden höhere Schwingungszustände im Allgemeinen schlecht durch die harmonische Näherung beschrieben, welche jedoch z. B. bei der Simulation von Photoelektronenspektren von Bedeutung sind.⁴² Außerdem besitzen Obertöne, sowie Kombinationsbanden in dieser Näherung keinerlei Intensität.² Spezielle Moleküle mit Doppelminimumpotentialen, wie beispielsweise NH_3 , weisen Tunnelaufspaltungen auf. Diese lassen sich durch die harmonische Näherung auch nicht beschreiben, da diese immer nur ein Potentialminimum berücksichtigt. Um all diese Einschränkungen zu beheben und eine bessere Beschreibung der Schwingungszustände zu bekommen, müssen anharmonische Effekte berücksichtigt werden.

2.5.1 Der Watson-Operator

Der sogenannte Watson-Operator ist eine spezielle Form des molekularen Hamilton-Operators für Schwingungen in Normalkoordinaten unter Berücksichtigung der Eckart-Bedingungen. Da die Rotations-Schwingungs-Kopplung nur minimiert wurde und nicht vollständig verschwunden ist, treten bei der quantenmechanischen Beschreibung der kinetischen Energie in Normalkoordinaten, welche ursprünglich von WILSON⁴⁶ durchgeführt wurde, zusätzliche Kopplungsterme auf. WATSON^{47,48} vereinfachte den Ausdruck von WILSON durch Anwendung des Podolsky-Tricks.⁴⁹ Der Watson-Operator für

nicht-lineare,[§] nicht-rotierende Moleküle, wie er in dieser Arbeit Verwendung findet, hat folgende Form:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta - \frac{1}{8} \sum_{\alpha}^3 \mu_{\alpha\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V(q_1, \dots, q_N) \quad (2.32)$$

Der erste Term des Watson-Operators ist der sogenannte *Vibrational-Angular-Momentum*-Term oder kurz VAM-Term. Dieser beschreibt den nicht-verschwindenden Beitrag der Rotations-Schwingungs-Kopplung. Der zweite Term ist der Watson-Korrekturterm, der aus dem Podolsky-Trick⁴⁹ resultiert und für den es kein klassisches Analogon gibt. Auf die genaue Form dieser beiden Terme, soll in Kapitel 2.10.2 genauer eingegangen werden. Der dritte Term ist die kinetische Energie der Schwingungen. Der vierte und letzte Term des Watson-Operators ist der Beitrag der potentiellen Energie. Dieser wird durch die Potentialenergiefläche dargestellt, die für jedes Molekül zuerst bestimmt werden muss, bevor die eigentlichen Schwingungsfrequenzen bestimmt werden können. Die Bestimmung der Potentialenergiefläche kann sehr zeitaufwendig sein und beeinflusst maßgeblich die Genauigkeit der darauf aufbauenden Simulationen. Da dies ein zentraler Schritt bei der Bestimmung anharmonischer Schwingungsfrequenzen ist, wird im nächsten Kapitel darauf detaillierter eingegangen. Die genaue Herleitung des Watson-Operators kann in dem Buch von ALIEV¹ nachvollzogen werden.

2.6 Die Bestimmung von Potentialenergieflächen

Die Bestimmung von Potentialenergieflächen (PES) ist sehr aufwendig und kann nur für sehr kleine Moleküle vollständig durchgeführt werden. Für den praktischen Gebrauch wird die Potentialfläche immer in einer Reihe entwickelt und nach einer bestimmten Ordnung abgebrochen. Dabei gibt es zwei Entwicklungen, die in der Schwingungstheorie bevorzugt zum Einsatz kommen. Wie schon in Kapitel 2.4 gezeigt, kann die Potentialfläche in einer Taylor-Entwicklung dargestellt werden. Für die Beschreibung von harmonischen Schwingungen wurde diese nach dem quadratischen Term abgebrochen. Um nun anharmonische Effekte zu berücksichtigen, müssen zumindest die quartischen Terme enthalten sein. Oftmals wird die Taylor-Entwicklung nach dem Term 4. Ordnung abgebrochen, wodurch ein sogenanntes *quartic force field* (QFF) mit den Kraftkonstanten 4. Ordnung

[§]Auf lineare Moleküle wird in dieser Arbeit nicht genauer eingegangen. In Ref. 1 findet sich eine Beschreibung des Operators für lineare Moleküle.

erhalten wird. Dieser Ansatz findet üblicherweise innerhalb der Schwingungsstörun-
 gtheorie Anwendung. Bei wellenfunktionsbasierten Methoden wird häufig die sogenannte
 Mehrmoden-Entwicklung verwendet, welche von BOWMAN und CARTER^{13,14} eingeführt
 wurde. Im Vergleich zu einer Taylor-Entwicklung sind höher dimensionale Beiträge der
 Potentialfläche, die noch einen wichtigen Beitrag zur Genauigkeit liefern, in niedrigere Di-
 mensionen verschoben. Ein detaillierter Vergleich der beiden Entwicklungen wird in Ka-
 pitel 2.6.2 gezeigt, sobald die Mehrmoden-Entwicklung in einer analytischen Darstellung
 vorliegt. Da in dieser Arbeit der Fokus auf wellenfunktionsbasierten Methoden liegt, wird
 im Folgenden hauptsächlich auf die Mehrmoden-Entwicklung, welche in Gl. 2.33 gezeigt
 ist, eingegangen. Die Mehrmoden-Entwicklung kann meistens schon nach den 3D-Termen
 abgebrochen werden, um genaue Ergebnisse für die Schwingungsfrequenzen zu erhalten.
 Für manche Moleküle können auch die 4D-Terme wichtig werden. Ein Beispiel dafür ist
 Methan, das aufgrund seiner vier äquivalenten CH Bindungen große Kopplungsbeiträge
 in den 4D-Flächen aufweist.

$$V(q_1, \dots, q_N) = \underbrace{\sum_i V_i(q_i)}_{1D} + \underbrace{\sum_{i<j} V_{ij}(q_i, q_j)}_{2D} + \underbrace{\sum_{i<j<k} V_{ijk}(q_i, q_j, q_k)}_{3D} + \dots \quad (2.33)$$

Wie auch schon bei der Taylor-Entwicklung wird in der Mehrmoden-Entwicklung die
 Energie des Entwicklungspunktes (Gleichgewichtsstruktur) $V(\vec{0})$ als null definiert, da nur
 Energiedifferenzen relativ zum Entwicklungspunkt betrachtet werden. Somit beinhaltet
 der erste Term der Entwicklung die eindimensionalen Potentiale. Die höher dimensionalen
 Flächen sind nur Korrekturflächen zu den niedriger dimensionalen Termen der Entwick-
 lung, damit die Summe aller Terme die gesamte Potentialfläche ergibt und keine Beiträge
 doppelt gezählt werden. Die einzelnen Terme der Mehrmoden-Entwicklung werden des-
 halb als Differenzflächen beschrieben:

$$V_i(q_i) = V_i^{el}(q_i) - V^{el}(\vec{0}) \quad (2.34)$$

$$V_{ij}(q_i, q_j) = V_{ij}^{el}(q_i, q_j) - \sum_{r \in \{i,j\}} V_r(q_r) - V^{el}(\vec{0}) \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) &= V_{ijk}^{el}(q_i, q_j, q_k) - \sum_{r < s; r, s \in \{i,j,k\}} V_{rs}(q_r, q_s) \\ &\quad - \sum_{r \in \{i,j,k\}} V_r(q_r) - V^{el}(\vec{0}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Von den Potentialenergieflächen mit dem Suffix *el*, die durch Elektronenstrukturechnun-
 gen erhalten werden, werden die jeweils niedriger dimensionalen Flächen und die Energie

des Entwicklungspunktes $V^{el}(\vec{0})$ der Potentialfläche abgezogen. Darüber werden die Differenzflächen der Mehrmoden-Entwicklung erhalten.

Die Potentialenergiefläche wird durch diskrete Gitterpunkte aufgespannt, die durch Auslenkung der Molekülgeometrie aus dem Entwicklungspunkt entlang der Normalkoordinaten erhalten werden. Die Energien der Gitterpunkte werden dabei durch einzelne Elektronenstrukturrechnungen bestimmt. Die Anzahl der Gitterpunkte P innerhalb der Mehrmoden-Entwicklung bis zur Dimension N_{dim} ist durch Gl. 2.37 gegeben.

$$P = \sum_l^{N_{dim}} \binom{N}{l} g^l \quad (2.37)$$

Die Anzahl der Gitterpunkte ist außerdem abhängig von der Anzahl N der Schwingungen des Moleküls und der Anzahl g an Gitterpunkten entlang einer Normalkoordinate. In Tabelle 2.1 ist die Anzahl an Gitterpunkten der Mehrmoden-Entwicklung für verschiedene Molekülgrößen gegeben. Dabei wurde die Entwicklung nach den 3D-Termen abgebrochen und es wurden 16 Gitterpunkte pro Normalkoordinate verwendet, da dies der Standardwert des Flächengenerators in MOLPRO³⁹ ist. Es ist leicht zu erkennen, dass

Tabelle 2.1: Anzahl an Gitterpunkten P bis zu den 3D-Termen der Mehrmoden-Entwicklung in Abhängigkeit von der Molekülgröße mit 16 Gitterpunkten pro Normalkoordinate.

Molekülgröße	1D	2D	3D	Summe
3 Atome	48	768	4 096	4 912
6 Atome	192	16 896	901 120	918 208
10 Atome	384	70 656	8 290 304	8 361 344
12 Atome	480	111 360	16 629 760	16 741 600
16 Atome	672	220 416	47 022 080	47 243 168
20 Atome	864	366 336	101 597 184	101 964 384

die Anzahl der Gitterpunkte, trotz der abgebrochenen Entwicklung, sehr schnell mit der Molekülgröße ansteigt. Der Großteil der Gitterpunkte resultiert natürlich aus den 3D-Termen der Mehrmoden-Entwicklung. Bereits bei einer Verdopplung von zehn auf zwanzig Atome steigt die Gesamtzahl an Gitterpunkten für eine 3D-PES von 8 Millionen auf 102 Millionen Gitterpunkte an. Selbst bei einem 6 atomigen Molekül beträgt die Summe der Gitterpunkte schon fast eine Million. Je nach Elektronenanzahl eines Moleküls und der gewählten Elektronenstrukturmethode kann die Bestimmung der Energie eines

Gitterpunktes bis zu mehreren Stunden dauern, wodurch die Rechenzeiten selbst für kleine Moleküle immens sind. Deshalb sind weitere effiziente Ansätze und Näherungen zur Generierung von Potentialenergieflächen notwendig, die die Genauigkeit möglichst nicht verringern.

2.6.1 Effiziente Ansätze zur Potentialflächengenerierung

In diesem Kapitel werden verschiedene Ansätze vorgestellt, die es ermöglichen, effizient Potentialenergieflächen für größere chemische Systeme zu bestimmen. Diese Ansätze wurden teils in der Literatur^{18,50} oder auch in voran gegangenen Dissertationen^{42,51} der Arbeitsgruppe RAUHUT beschrieben. Alle diese Ansätze fanden auch Anwendung in dieser Arbeit. In Kapitel 4.2 wird anhand einer Anwendung genauer darauf eingegangen in wie weit die Potentialflächengenerierung von diesen Ansätzen profitiert. All diese Ansätze sind in dem Flächengenerator (SURF) des Programmpaketes MOLPRO³⁹ implementiert.

Iterativer Aufbau der Potentialflächen

Der wohl wichtigste Ansatz für die Reduktion der Gitterpunkte ist der iterative Aufbau der Potentialflächen. In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung dieses Verfahrens für eine 1D-Potentialfläche mit 8 Gitterpunkten entlang der Normalkoordinate gezeigt. Normalerweise werden allerdings mindestens 16 Gitterpunkte entlang einer Normalkoordinate verwendet, um die Potentialflächen ausreichend genau zu beschreiben. Dabei wird in dem Verfahren zwischen Stützpunkten (schwarz) und feinen Gitterpunkten (blau) unterschieden. Die Stützpunkte der Fläche werden mittels Elektronenstrukturrechnung bestimmt, wohingegen die feinen Gitterpunkte über Polynome bestimmt werden, die durch Ausgleichsrechnung aus den Stützpunkten erhalten werden. Diese analytische Darstellung der Fläche erlaubt es, beliebige Gitterpunkte zu erzeugen. Genaueres zur Bestimmung dieser Polynome findet sich in Kapitel 2.6.2 oder in Ref. 51. Ein entscheidender Unterschied zwischen Stützpunkten und feinen Gitterpunkten ist auch, dass diese nicht an denselben Positionen auf der Potentialfläche liegen. Der Hintergrund ist, dass innerhalb des Verfahrens mehr Stützpunkte in der Nähe des Entwicklungspunktes bestimmt werden, als am Rand der Potentialfläche. Die feinen Gitterpunkte sind jedoch äquidistant über die Fläche verteilt, da dies bei späteren numerischen Integrationen von Vorteil ist. Da der Bereich des Minimums der Potentialfläche jedoch eine wichtigere Rolle bei der

Simulation von niedrig liegenden Schwingungszuständen spielt, werden in diesem Bereich mehr Stützpunkte berechnet als am Rand der Fläche. Dadurch wird eine hohe Genauigkeit im Bereich des Minimums erreicht, da dies von besonderer Wichtigkeit ist um genaue Schwingungsspektren zu simulieren. Der iterative Ablauf des Verfahrens ist folgendermaßen:

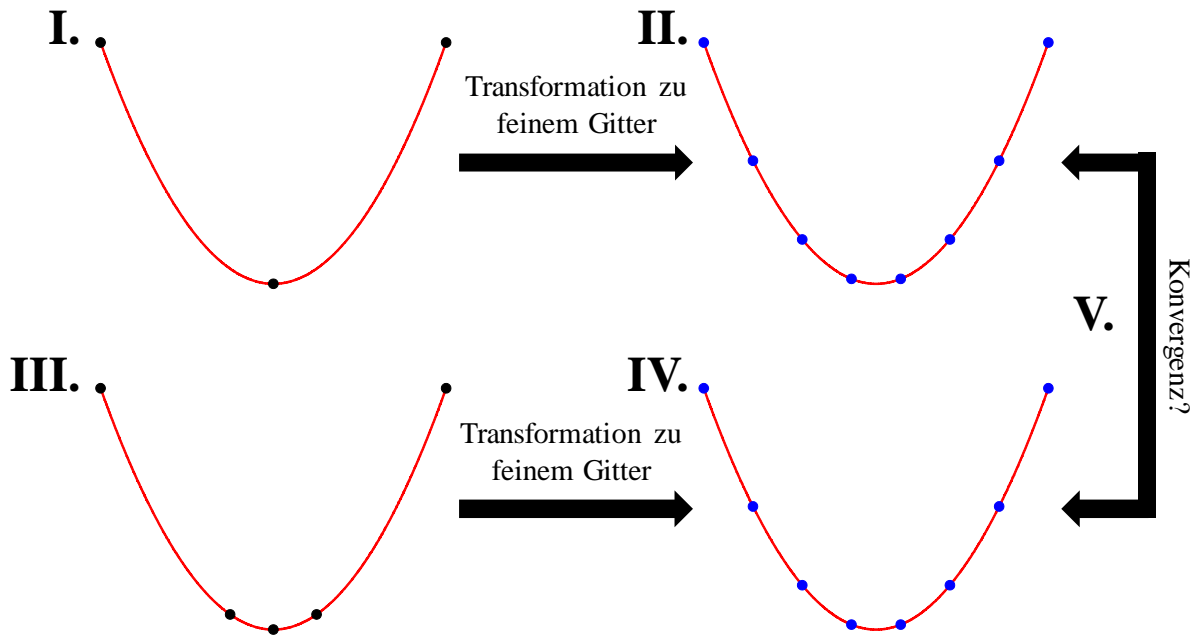


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des iterativen Aufbaus einer 1D-Potentialfläche mit 8 Gitterpunkten entlang einer Normalkoordinate. Stützpunkte (schwarz), feine Gitterpunkte (blau).

- I Zu Beginn werden zwei Stützpunkte am Rand der Potentialfläche bestimmt. Mit dem Entwicklungspunkt sind insgesamt drei Punkte der Fläche vorhanden, die durch eine Ausgleichsrechnung in die Polynomdarstellung überführt werden.
- II Aus der Polynomdarstellung wird ein feines Potentialgitter mit acht äquidistanten Punkten erzeugt.
- III Es werden zwei weitere Stützpunkte in der Nähe des Entwicklungspunktes bestimmt. Diese fünf Punkte werden wiederum in die Polynombasis überführt.
- IV Aus den neuen Polynomen der fünf Stützpunkte wird ein zweites feines Gitter mit acht Punkten erzeugt.

V Nun werden beide feinen Gitter aus Schritt II und IV verglichen. Ist der Unterschied gering, so ist das Verfahren konvergiert und es kann mit der nächsten Fläche fortgeföhren werden. Ist dies nicht der Fall, werden zwei weitere Stützpunkte berechnet und wiederum auf Konvergenz zum vorherigen Schritt überprüf.

Der iterative Aufbau von mehrdimensionalen Potentialflächen funktioniert sehr ähnlich. Der Unterschied liegt hauptsächlich darin, dass keine vollen mehrdimensionalen Polynomfits gemacht werden, sondern eindimensionale Schnitte. Die Grund dafür ist, dass die eindimensionalen Fits stabiler sind als die mehrdimensionalen, wodurch kleinere Abweichungen entstehen. Im Folgenden soll nun dieses Fitting-Verfahren anhand der zweidimensionalen Fläche in Abbildung 2.2 verdeutlicht werden.

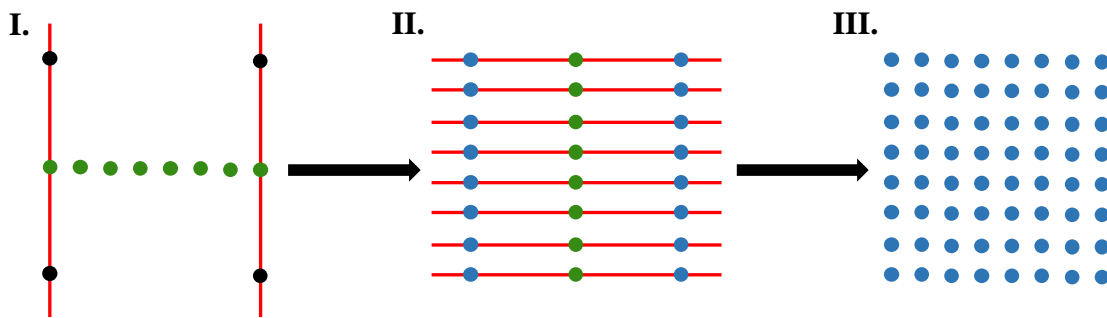


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Fitting-Verfahrens beim iterativen Aufbau einer 2D-Potentialfläche mit 8 Gitterpunkten pro Normalkoordinate. Stützpunkte (schwarz), feine Gitterpunkte (blau), 1D-Gitterpunkte (grün), 1D-Polynome (rot).

I Wie im eindimensionalen Fall werden zuerst zwei Stützpunkte entlang jeder Normalkoordinate am Rand der Potentialfläche bestimmt. Hier entsprechend 2^2 Punkte. Da die 1D-Gitterflächen (grün) bereits bekannt sind, können die Stützpunkte entlang einer Richtung in eine eindimensionale Polynomdarstellung (rot) überführt werden.

II Mit Hilfe der 1D-Gitterflächen entlang der anderen Normalkoordinate (grün) können die beiden eindimensionalen feinen Gitter (blau) am Rand der Fläche durch eindimensionale Polynomfits (rot) in eine volle 2D-Potentialgitterfläche überführt werden.

III Bevor das 2D-Gitter nun vollständig ist, wird ein zweites 2D-Gitter erzeugt, wobei in Schritt I die eindimensionalen Fits entlang der anderen Normalkoordinate durchgeführt werden. Die Gitterpunkte dieser beiden feinen 2D-Gitter werden dann gemittelt. Anschließend können, wie bereits in Abbildung 2.1 beschrieben, weitere Stützpunkte bestimmt werden, gefittet und auf Konvergenz überprüft werden.

Durch diesen iterativen Aufbau der Potentialflächen können sehr viele Elektronenstrukturechnungen eingespart werden, da für die meisten Flächen nur 4 bis 6 Stützpunkte pro Dimension berechnet werden müssen und nicht alle 16 Gitterpunkte. Dies macht sich vor allem bei den höher dimensionalen Potentialflächen sehr bemerkbar.

Vernachlässigung höherer Kopplungsterme mit kleinem Beitrag

Die Anzahl der höher dimensionalen Potentialflächen (3D, 4D) und damit auch die Anzahl der Gitterpunkte nimmt mit der Molekülgröße stark zu, wie in Tabelle 2.1 leicht zu erkennen ist. Deshalb ist es naheliegend, zu überprüfen, ob alle diese Flächen benötigt werden. Insbesondere flache Flächen liefern nur einen geringen Kopplungsbeitrag und können ohne merkbaren Genauigkeitsverlust in den Schwingungsrechnungen vernachlässigt werden. Die Vernachlässigung dieser flachen Kopplungsflächen wird anhand der niedriger dimensionalen Flächen entschieden. Um zu entscheiden, ob eine 3D-Fläche ijk vernachlässigt wird, werden die darunter liegenden 2D-Flächen ij , ik und jk betrachtet. Sind alle diese 2D-Flächen sehr flach, so wird angenommen, dass die dazugehörige 3D-Kopplungsfläche flach sein wird. Die Vernachlässigung dieser Flächen hat sich in der Praxis bewährt. Analog kann mit den 4D-Kopplungsflächen verfahren werden. Zu beachten ist jedoch, dass eine 4D-Kopplungsfläche nicht berechnet werden kann, sobald eine der darunter liegenden 3D-Flächen fehlt, da in diesem Fall keine Differenzflächen für die Mehrmoden-Entwicklung gebildet werden können. Für größere Moleküle mit vielen Schwingungsmoden sind viele der höher dimensionalen Kopplungsflächen sehr flach, wodurch mit diesem Ansatz schnell bis zu 50% der höher dimensionalen Flächen vernachlässigt werden können.

Ausnutzung der Molekülsymmetrie

Die Molekülsymmetrie kann auf zwei Arten ausgenutzt werden. Zum einen kann die Symmetrie in der Elektronenstrukturechnung für jeden einzelnen Gitterpunkt genutzt

werden, um diese zu beschleunigen. Zum anderen kann die Symmetrie bei der Bestimmung der Potentialenergiefläche genutzt werden. Jede Normalkoordinate gehört zu einer irreduziblen Darstellung der Punktgruppe des jeweiligen Moleküls. Bei symmetrischen 1D-Potentialen kann dadurch bereits die Hälfte der Punkte gespart werden. Für höhere dimensionale Flächen kann die Einsparung an Punkten bis $2^{N_{dim}}$ betragen.

Multi-Level Ansatz

Der Multi-Level Ansatz nutzt die Tatsache aus, dass der energetische Einfluss der Potentialflächen auf die Schwingungsfrequenzen mit steigender Dimensionalität abnimmt. So liefern die 1D-Flächen einen größeren Beitrag als die 2D-Flächen und diese wiederum als die 3D-Flächen. Beim Multi-Level Ansatz werden die verschiedenen dimensional Flächen auf unterschiedlichen Elektronenstrukturniveaus beschrieben. In Tabelle 2.2 ist ein Beispiel für einen möglichen Multi-Level Ansatz gegeben. Der Aufbau des Potentials durch

Tabelle 2.2: Ein Beispiel für einen möglichen Multi-Level Ansatz.

Fläche	Elektronenstrukturmethode
1D	CCSD(T)/cc-pVTZ
2D	CCSD(T)/cc-pVDZ
3D	MP2/cc-pVDZ

Differenzen in der Mehrmoden-Entwicklung ermöglicht diesen Ansatz. Der Multi-Level Ansatz kann auf vielseitige Art und Weise genutzt werden und wurde in der Literatur^{18,52} bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen auf seinen Einfluss untersucht. Wichtig ist es, dass die 1D- und 2D-Flächen auf einem hohen Elektronenstrukturniveau beschrieben werden. Die Abweichungen durch den Multi-Level Ansatz bei Verwendung eines niedrigen Elektronenstrukturniveaus für die höher dimensional Flächen fallen dabei geringer aus als die komplette Vernachlässigung der höher dimensional Flächen.

Modellierung höherer Kopplungsterme

Durch den Multi-Level Ansatz können auch Modellierungen für die höheren Kopplungsterme der Potentialfläche verwendet werden. Insbesondere für 3D- und 4D-Flächen sind solche Verfahren interessant, da die Anzahl der Gitterpunkte für diese Kopplungsflächen

sehr groß ist. Deshalb möchte man zur Bestimmung dieser Flächen möglichst günstige Elektronenstrukturmethoden verwenden. Eine Möglichkeit der Modellierung, wie sie auch in dieser Arbeit Anwendung findet, ist die von RAUHUT und HARTKE⁵³ entwickelte Optimierung der Parameter der semi-empirischen MO-Theorie. Als Grundlage der Optimierung der semi-empirischen Parameter werden die 1D- und 2D-Flächen verwendet, die auf einem hohen Elektronenstrukturniveau bestimmt wurden. Die Parameter werden so optimiert, dass diese Flächen durch die semi-empirische MO-Theorie passend wiedergegeben werden. Somit werden molekülspezifische Parameter erzeugt, die eine gute Beschreibung der Elektronenstruktur dieses Moleküls durch die semi-empirische MO-Theorie ermöglichen. In Kapitel 4.2 wird gezeigt werden, wie hervorragend diese Näherung funktioniert. Eine weitere Möglichkeit zur Modellierung der höher dimensional Flächen bietet zum Beispiel die RGHF-Methode von MANBY,⁵⁴ welche für diesen Zweck in einer Veröffentlichung⁵⁵ und der Dissertation⁴² von MEIER genauer betrachtet wurde.

Automatisiertes Skalieren und Verschieben der Potentialflächen

Bei der Bestimmung der Potentialflächen kann es dazu kommen, dass die Randpunkte der Flächen zu niedrig gewählt wurden oder die Flächen nicht gut ausbalanciert sind. Dadurch können zwei unterschiedliche Probleme auftreten. Zum einen kann es dazu kommen, dass der Rand der Potentialfläche nicht hoch genug ist, um eine Begrenzung für die Wellenfunktionen höherer Schwingungsniveaus zu liefern. Zum anderen kann der relative Fehler des Polynomfits nahe des Minimums durch sehr große Potentialwerte an den Rändern stark ansteigen, wodurch der wichtige Bereich des Potentials fehlerbehafteter ist. In dem ADGA-Verfahren von CHRISTIANSEN *et al.*^{56,57} wird die Potentialhöhe anhand der Dichte der Schwingungswellenfunktion bestimmt. Ein sehr ähnliches Verfahren wird auch von RICHTER⁵⁸ verwendet. Das automatisierte Skalieren und Verschieben der Potentialflächen in dem Programmpaket MOLPRO³⁹ wurde während der Dissertation von NEFF⁵¹ implementiert und basiert auch auf der Analyse der Dichte der Schwingungswellenfunktion. Dabei wird während des iterativen Aufbaus der 1D-Potentialflächen, anhand von eindimensionalen VSCF-Rechnungen (s. Kapitel 2.8), die Schwingungsdichte bestimmt und entschieden, ob die Fläche skaliert oder verschoben werden muss. Dies geschieht wiederum iterativ, wodurch ohne großen Mehraufwand die beiden oben angesprochenen Probleme behoben werden können. Abbildung 2.3 zeigt die eindimensionale Potentialfläche der symmetrischen Streckschwingung von Wasser. Dabei wurde die linke Potentialfläche (A) weder skaliert noch verschoben. Wie deutlich zu erkennen ist, ist diese

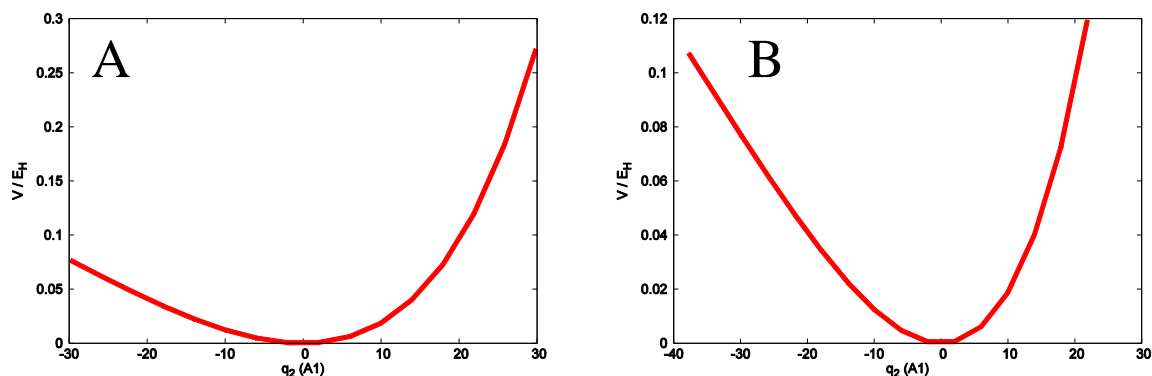


Abbildung 2.3: 1D-Potentialfläche der symmetrischen Streckschwingung von H_2O ohne (A) und mit (B) Verwendung des automatisierten Skalieren und Verschiebens der Potentialflächen.

Potentialfläche nicht gut ausbalanciert. Wird nun das automatisierte Skalieren und Verschieben der Flächen verwendet (B), so resultiert eine gut ausbalancierte Beschreibung der Potentialfläche.

Parallelisierung – *Grid Computing*

Die Bestimmung von Potentialflächen eignet sich hervorragend zur Parallelisierung auf mehrere Prozessorkerne. Da alle Gitterpunkte der Potentialfläche unabhängig voneinander sind, können die Gitterpunkte über große Rechnerarchitekturen verteilt berechnet werden, wodurch eine hohe Parallelität erreicht werden kann. Deshalb wurde bereits in der Arbeit von NEFF⁵¹ der Flächengenerator im Programmpaket MOLPRO³⁹ so angepasst, damit *Grid Computing* möglich ist. Die Anwendung des *Grid Computings* für größere Moleküle wurde jedoch erst in dieser Arbeit genutzt. Das *Grid Computing* liefert die Möglichkeit, die Gitterpunkte der Potentialfläche einzeln auf großen Rechnerarchitekturen oder verteilten Rechnerarchitekturen, sogenannten GRIDs, zu verteilen. Dadurch können selbst Potentialflächen für größere Moleküle schnell berechnet werden. Genaueres dazu ist in Kapitel 4.2 zu finden. In Abbildung 2.4 ist der schematische Ablauf der Bestimmung einer Potentialfläche mittels *Grid Computing* gezeigt. Dieser Ablauf ist hauptsächlich durch den iterativen Aufbau der Potentialfläche geprägt.

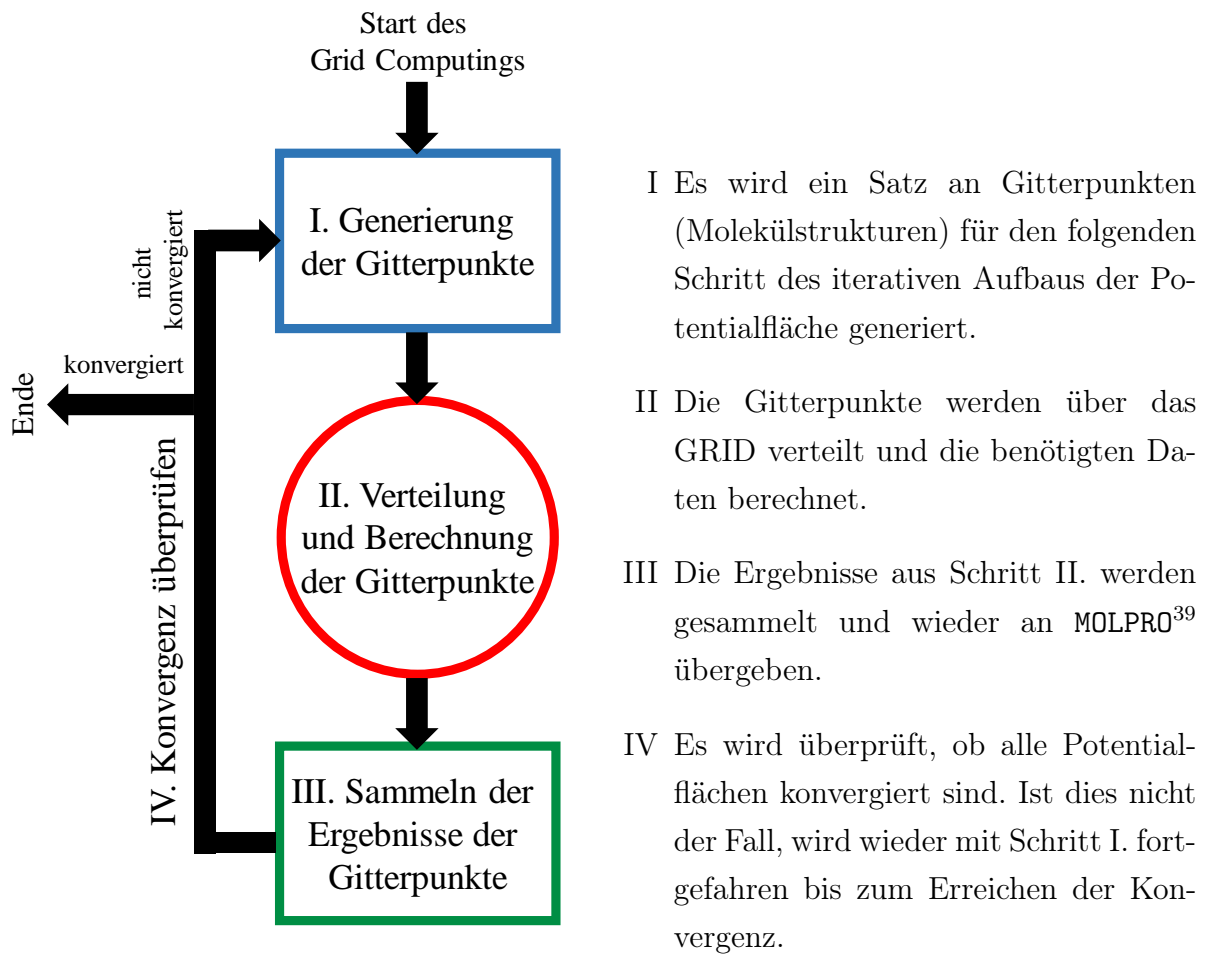


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des *Grid Computing* Verfahrens.

2.6.2 Darstellung der Potentialfläche durch Polynome

Bisher wurde die Potentialfläche immer als Gitterfläche beschrieben. Für manche Anwendungen, wie der Koordinatentransformation, die in Kapitel 2.7 vorgestellt wird, wird die Potentialfläche in einer analytischen Darstellung benötigt. Eine Möglichkeit für eine analytische Darstellung der Mehrmoden-Entwicklung sind ein- oder mehrdimensionale Polynome. Durch Ausgleichsrechnungen werden die Polynomkoeffizienten p erhalten. Die

Differenzflächen haben dann folgende Form:

$$V_i(q_i) = \sum_r p_r^{(i)} q_i^r \quad (2.38)$$

$$V_{ij}(q_i, q_j) = \sum_{rs} p_{rs}^{(ij)} q_i^r q_j^s \quad (2.39)$$

$$V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = \sum_{rst} p_{rst}^{(ijk)} q_i^r q_j^s q_k^t \quad (2.40)$$

Eine detaillierte Beschreibung des Fitting-Verfahrens der Gitterflächen wird in der Dissertation von NEFF⁵¹ beschrieben, insbesondere auch wie das Verschieben der Potentialflächen berücksichtigt wird. Ein Vorteil der Polynomdarstellung ist zudem die schnellere Integralberechnung im Vergleich zu der gitterbasierten Integration. Dies resultiert programm-technisch hauptsächlich aus einer verkürzten Schleifenlänge. Während in der Gitterdarstellung mindestens 16 Gitterpunkte pro Dimension verwendet werden, reicht in der Polynomdarstellung meistens ein Polynomgrad von acht aus. Insbesondere bei mehrdimensionalen Integralen führt dies zu einer stark verkürzten Schleifenlänge.

Diese Stelle eignet sich, um einen Vergleich zwischen der Taylor-Entwicklung und der Mehrmoden-Entwicklung zu ziehen. Dazu wird als erstes zum Vergleich die Mehrmoden-Entwicklung in der Polynomdarstellung gezeigt:

$$V(q_1, \dots, q_N) = \sum_i \sum_r p_r^{(i)} q_i^r + \sum_{i < j} \sum_{rs} p_{rs}^{(ij)} q_i^r q_j^s + \sum_{i < j < k} \sum_{rst} p_{rst}^{(ijk)} q_i^r q_j^s q_k^t + \dots \quad (2.41)$$

Die Taylor-Entwicklung für ein quartisches Kraftfeld (QFF) mit den Kraftkonstanten f hat eine sehr ähnliche Form:

$$V(q_1, \dots, q_N) = \sum_i f_i q_i + \sum_{ij} f_{ij} q_i q_j + \sum_{ijk} f_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{ijkl} f_{ijkl} q_i q_j q_k q_l \quad (2.42)$$

Der hauptsächliche Unterschied liegt in den Exponenten der Polynomdarstellung der Mehrmoden-Entwicklung. Dadurch verschieben sich höher dimensionale Beiträge der Taylor-Entwicklung in niedriger dimensionale Flächen der Mehrmoden-Entwicklung. Beispiele dafür wären:

$$4\text{D} \quad f_{iiii} q_i^4 = p_4^{(i)} q_i^4 \quad 1\text{D} \quad (2.43)$$

$$4\text{D} \quad f_{iijj} q_i^2 q_j^2 = p_{2,2}^{(ij)} q_i^2 q_j^2 \quad 2\text{D} \quad (2.44)$$

$$4\text{D} \quad f_{iijk} q_i^2 q_j q_k = p_{2,1,1}^{(ijk)} q_i^2 q_j q_k \quad 3\text{D} \quad (2.45)$$

Dies hat zur Folge, dass die Mehrmoden-Entwicklung schneller konvergiert als die Taylor-Entwicklung und die Entwicklung deshalb früher abgebrochen werden kann. Außerdem

lässt sich dadurch näherungsweise ein quartisches Kraftfeld über die Polynomdarstellung der Mehrmoden-Entwicklung generieren, welches beispielsweise wieder in VPT2 Rechnungen genutzt werden kann.⁵⁹

2.7 Die Koordinatentransformation von Potentialenergieflächen

Eine Koordinatentransformation zwischen zwei Normalkoordinatensystemen kann über die sogenannte Duschinsky-Transformation erreicht werden. Die Duschinsky-Transformation wurde ursprünglich entwickelt, um eine Koordinatentransformation zwischen den Normalkoordinatensystemen zweier unterschiedlicher elektronischer Zustände zu beschreiben. Dies wird insbesondere bei photoelektronischen Übergängen benötigt. In der Arbeit von MEIER⁴² wurde eine Koordinatentransformation zwischen zwei verschiedenen Normalkoordinatensystemen mittels einer verallgemeinerten Duschinsky-Transformation vorgestellt. Ein spezieller Teilaspekt dessen ist die Bestimmung von anharmonischen Isotopenverschiebungen, welcher auch in Ref.60 publiziert wurde. Da Elektronenstrukturrechnungen unabhängig von den Kernmassen sind, kann dies genutzt werden, um sehr viel Rechenzeit zu sparen. Bei der Berechnung von harmonischen Schwingungsfrequenzen muss beispielsweise nur die Hesse-Matrix neu massegewichtet werden, um die Schwingungsfrequenzen für verschiedene Isotopologe zu erhalten. In dem Fall von anharmonischen Schwingungsrechnungen gilt, dass die kompletten Potentialenergieflächen verschiedener Isotopologe identisch sein müssen. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass diese Potentialflächen in unterschiedlichen Sätzen von Normalkoordinaten aufgespannt werden. In Gl. 2.46 ist die Beziehung zwischen den beiden Normalkoordinatensätzen \vec{q}' und \vec{q} gezeigt.

$$\vec{q}' = \mathbf{S}\vec{q} + \vec{d} \quad (2.46)$$

Dabei ist \mathbf{S} die Duschinsky-Matrix und \vec{d} ein Verschiebevektor, welcher für die Transformation zwischen verschiedenen Isotopologen jedoch immer null ist, da sich die Referenzgeometrien der Entwicklungspunkte nicht verändern. Die Duschinsky-Matrix muss in diesem Zusammenhang für alle $3M$ Freiheitsgrade hergeleitet werden und nicht nur ausschließlich für die Schwingungsfreiheitsgrade. Es hat sich herausgestellt, dass bei

einer Masseänderung zwischen zwei Normalkoordinatensystemen, Anteile von Schwingungsbewegungen des alten Normalkoordinatensystems zu Rotationsbewegungen im neuen Normalkoordinatensystem führen können, weil der Rotations-Schwingungsblock der Duschinsky-Matrix für eine exakte Transformation nicht vernachlässigt werden kann. Eine weitere Besonderheit bei einer Masseänderung ist, dass die Duschinsky-Matrix keine unitäre Transformationsmatrix mehr ist, da es zu Streckungen oder Stauchungen kommen kann. Somit ergibt sich die Koordinatentransformation für Isotopologe zu:

$$\begin{pmatrix} \vec{q}'_{vib} \\ \vec{q}'_{rot} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{vib}^t \mathbf{M}'^{1/2} \mathbf{T} \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{L}_{vib} \\ \mathbf{L}_{rot}^t \mathbf{M}'^{1/2} \mathbf{T} \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{L}_{vib} \end{pmatrix} \vec{q}_{vib} \quad (2.47)$$

Dabei entspricht \mathbf{L} der Matrix der Auslenkungsvektoren der Normalschwingungen und \mathbf{M} der Matrix für die Massegewichtung, wie in Kapitel 2.4 beschrieben. Die Eckart-Transformationsmatrix \mathbf{T} verbindet dabei die beiden molekülfesten Koordinatensysteme. Um nun eine Transformation einer Potentialfläche von einem Isotopolog zum anderen durchzuführen, wird die Potentialfläche in einer analytischen Form, wie beispielsweise der Polynomdarstellung aus Kapitel 2.6.2 benötigt. Dabei läuft die Transformation unter Einbeziehung der Rotation über $3M - 3$ Freiheitsgrade. Die Polynomkoeffizienten p könnten durch Auflösen der mehrdimensionalen Klammersausdrücke in Gl. 2.50 auch analytisch transformiert werden. Durch die Exponenten der Klammersausdrücke entstehen jedoch generische Terme, deren Berechnung nicht einfach möglich ist. Somit ist es in der praktischen Anwendung vorteilhafter, das neue Potential wieder als ein Gitter darzustellen und aus Gl. 2.50 diskrete Gitterpunkte auszurechnen, da diese falls nötig schnell wieder in eine Polynomdarstellung überführt werden können.

$$V(\vec{q}) = V(\vec{q}') \quad (2.48)$$

$$V(\vec{q}) = \sum_i \sum_r p_r^{(i)} q_i^r + \sum_{i<j} \sum_{rs} p_{rs}^{(ij)} q_i^r q_j^s + \sum_{i<j<k} \sum_{rst} p_{rst}^{(ijk)} q_i^r q_j^s q_k^t + \dots \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} V(\vec{q}) = & \sum_i \sum_r p_r^{(i)} \left(\sum_a^{3M-3} S_{ia} q_a \right)^r \\ & + \sum_{i<j} \sum_{rs} p_{rs}^{(ij)} \left(\sum_a^{3M-3} S_{ia} q_a \right)^r \left(\sum_a^{3M-3} S_{ja} q_a \right)^s \\ & + \sum_{i<j<k} \sum_{rst} p_{rst}^{(ijk)} \left(\sum_a^{3M-3} S_{ia} q_a \right)^r \left(\sum_a^{3M-3} S_{ja} q_a \right)^s \left(\sum_a^{3M-3} S_{ka} q_a \right)^t + \dots \quad (2.50) \end{aligned}$$

Für eine exakte Transformation wird ein vollständiges Potential benötigt. Da die Potentialfläche aufgrund ihrer hohen Dimensionalität üblicherweise in einer Reihe entwickelt

wird und nach einer bestimmten Ordnung abgebrochen wird, können dadurch Fehler entstehen. YAGI *et al.*⁶¹ konnte dabei zeigen, dass die Mehrmoden-Entwicklung bei einer Transformation die Ordnung der Polynomkoeffizienten nicht beibehält, ganz im Gegensatz zu einer Taylor-Entwicklung. Deshalb sollte vor Beginn der Transformation die Duschinsky-Matrix analysiert werden, um herauszufinden, ob die Ordnung des zu transformierenden Potentials hoch genug ist. Außerdem ist zu erwarten, dass der Multi-Level Ansatz einen Einfluss auf die Genauigkeit hat, sobald sich Terme zwischen den Differenzflächen verschieben.

2.8 Die Schwingungs-Self-Consistent-Field-Theorie (VSCF)

Durch die Bestimmung der Potentialfläche ist nun der Watson-Operator (Gl. 2.32) bekannt und kann verwendet werden, um anharmonische Schwingungswellenfunktionen und -frequenzen zu berechnen. Eine erste Näherung stellt die Schwingungs-Self-Consistent-Field-Methode, kurz VSCF, dar, welche in starker Analogie zum elektronischen Pendant, der Hartree-Fock-Methode^{4,44} (HF) steht. An den entsprechenden Stellen wird deshalb auf die Unterschiede und Gemeinsamkeiten dieser beiden Methoden hingewiesen. Das VSCF-Verfahren wurde bereits ausführlich in der Literatur¹³⁻¹⁹ beschrieben und in vorangegangenen Dissertationen^{42,51} zusammengefasst. Es soll hier aber aufgrund seiner fundamentalen Bedeutung trotzdem noch einmal beschrieben werden.

Da die *Vibrational-Angular-Momentum*-Terme (VAM) innerhalb des VSCF-Verfahrens in der Regel nur kleine Beiträge liefern, können diese Terme durch eine störungstheoretische Korrektur berücksichtigt werden.⁶² Der Watson-Korrekturterm kann mit seiner pseudopotentialartigen Form in die Potentialenergiefläche $V(\vec{q})$ integriert werden und wird deshalb in der folgenden Herleitung der VSCF-Theorie nicht explizit ausgeschrieben. Der Watson-Operator kann nun in Einteilchen- und verschiedene Mehrteilchen-Operatoren zusammengefasst werden. Im Gegensatz zur Elektronenstrukturtheorie können hier auch Terme auftreten, die eine höhere Dimension als zwei besitzen.

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}_i(q_i) + \sum_{i<j} \hat{h}_{ij}(q_i, q_j) + \sum_{i<j<k} \hat{h}_{ijk}(q_i, q_j, q_k) + \dots \quad (2.51)$$

Die einzelnen Operatoren sind wie folgt definiert:

$$\hat{h}_i(q_i) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V_i(q_i) \quad (2.52)$$

$$\hat{h}_{ij}(q_i, q_j) = V_{ij}(q_i, q_j) \quad (2.53)$$

$$\hat{h}_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) \quad (2.54)$$

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung muss nun noch ein Ansatz für die Schwingungswellenfunktion Ψ getroffen werden. Diese wird dabei als Produkt von Einmodenwellenfunktionen $\varphi_i^{n_i}$, sogenannten Modals, beschrieben. Im Gegensatz zum Hartree-Fock-Verfahren, kann die Schwingungswellenfunktion als einfaches Hartree-Produkt (s. Gl. 2.55) beschrieben werden, da die Schwingungsmoden im Gegensatz zu Elektronen unterscheidbar sind. Außerdem muss in der Hartree-Fock-Methode, aufgrund des halbzahligen Spins der Elektronen, die Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sein, weshalb in diesem Fall Slaterdeterminanten verwendet werden.

$$\Psi^{\vec{n}}(q_1, \dots, q_N) = \prod_i^N \varphi_i^{n_i}(q_i) \quad (2.55)$$

Der Besetzungszahlenvektor \vec{n} oder auch *Occupation Number Vector* (ONV) gibt an, in welchem Schwingungszustand sich jede Schwingungsmode des Moleküls befindet. In Abbildung 2.5 sind zur Veranschaulichung mögliche Zustände n_i des Besetzungszahlenvektors in einem eindimensionalen Oszillator dargestellt.

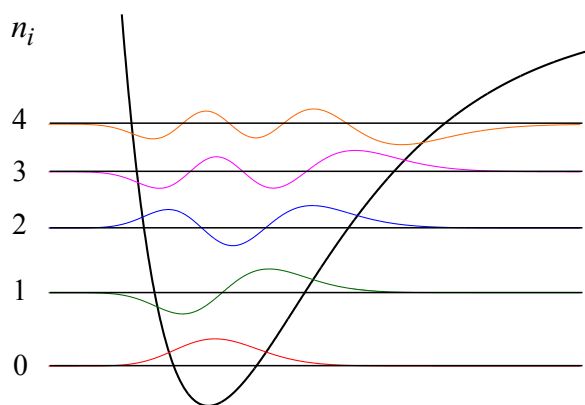


Abbildung 2.5: Mögliche Zustände an Besetzungszahlen n_i .

Bei der Herleitung der Hartree-Fock-Theorie wird der elektronische Zustand üblicherweise nicht angegeben, da damit hauptsächlich elektronische Grundzustände beschrieben werden. Im Schwingungsfall müssen jedoch auch immer angeregte Zustände betrachtet werden. Dabei kann zwischen grundzustandsspezifischen und zustandsspezifischen Rechnungen unterschieden werden. Bei zustandsspezifischen Rechnungen wird für jeden betrachteten Schwingungszustand eine einzelne VSCF-Rechnung durchgeführt, wodurch für jeden

Zustand speziell optimierte Modals bestimmt werden. Bei grundzustandsspezifischen Rechnungen werden die für den Schwingungsgrundzustand optimierten Modals für die Beschreibung aller Schwingungszustände verwendet. Da die zustandsspezifischen Modals eine bessere Basis für angeregte Zustände bieten als Modals des Grundzustandes und die zustandsspezifische Betrachtung insbesondere im Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren gewisse methodische Vorteile bietet, wird im Folgenden zustandsspezifisch gearbeitet. Um dies zu verdeutlichen, wird in den Gleichungen immer der Besetzungszahlenvektor angegeben.

Die Modals selbst werden als eine Linearkombination von Basisfunktionen χ_{μ_i} dargestellt. Dies steht in starker Analogie zum LCAO-Verfahren in der Hartree-Fock-Theorie.

$$|\varphi_i^{n_i}(q_i)\rangle = \sum_{\mu_i}^{N_{bas}} C_{\mu_i}^{n_i} |\chi_{\mu_i}(q_i)\rangle \quad (2.56)$$

Analog zur atomspezifischen Basis in der Elektronenstrukturtheorie kann im Schwingungsfall eine modenspezifische Basis verwendet werden. Dabei unterscheiden sich die Aufhängepunkte der Basisfunktionen für jede Schwingungsmode. Dies führt zur Stabilisierung des VSCF-Verfahrens und zu einer schnelleren Konvergenz.⁵¹ Dies lässt sich leicht nachvollziehen, da sich die Auslenkungen bei den Schwingungsbewegungen für jede Schwingung unterscheiden, wodurch eine einheitliche Aufhängung der Basisfunktionen für alle Moden, je nach Auslenkung der Mode günstig oder ungünstig wäre. Diese Betrachtung bezieht sich auf die polynombasierte Darstellung der Potentialfläche, da bei der gitterbasierten Darstellung die Aufhängepunkte immer den feinen Gitterpunkten entsprechen.

Es gibt mehrere Möglichkeiten für die Wahl der Basisfunktionen. Diese können beispielsweise Gauß-Funktionen, harmonische Oszillatorfunktionen oder auch Sinusfunktionen⁴² sein. Dabei hat sich im praktischen Gebrauch der lokale Charakter der verteilten Gauß-Funktionen als vorteilhaft erwiesen. Dafür sind die verteilten Gauß-Funktionen nicht orthogonal zueinander.

$$|\chi_{\mu_i}(q_i)\rangle = \sqrt{\frac{2A_{\mu_i}}{\pi}} e^{-A_{\mu_i}(q_i - q_{\mu_i})^2} \quad (2.57)$$

Die Breite der Gauß-Funktionen wird über den Parameter A_{μ_i} gesteuert, während die bereits oben erwähnten Aufhängepunkte durch den Parameter q_{μ_i} gegeben sind.

Nachdem nun der Operator und der Ansatz für die Wellenfunktion, sowie die Basisfunktionen bekannt sind, kann nun der Energieerwartungswert für den Schwingungszustand \bar{n} bestimmt werden.

$$E^{\vec{n}} = \langle \Psi^{\vec{n}} | \hat{H} | \Psi^{\vec{n}} \rangle \quad (2.58)$$

$$E^{\vec{n}} = \langle \Psi^{\vec{n}} | \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_{i<j} \hat{h}_{ij} + \sum_{i<j<k} \hat{h}_{ijk} + \dots | \Psi^{\vec{n}} \rangle \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} E^{\vec{n}} = & \sum_i^N \langle \varphi_i^{n_i} | \hat{h}_i | \varphi_i^{n_i} \rangle \prod_{j \neq i} \langle \varphi_j^{n_j} | \varphi_j^{n_j} \rangle + \sum_{i<j} \langle \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \rangle \prod_{k \neq i,j} \langle \varphi_k^{n_k} | \varphi_k^{n_k} \rangle \\ & + \sum_{i<j<k} \langle \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle \prod_{\ell \neq i,j,k} \langle \varphi_\ell^{n_\ell} | \varphi_\ell^{n_\ell} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.60)$$

Da die verschiedenen dimensionalen Operatoren immer nur auf einen Teil der Modals wirken, können die übrigen Integrale über die Modals als Produkte von Überlappungsintegralen zusammengefasst werden.

Um nun die Modals zu finden, die die Energie minimieren, wird ein Lagrange-Funktional verwendet, dessen Nebenbedingung die Normalität der Modals fordert. Beim Hartree-Fock-Verfahren wäre die Nebenbedingung entsprechend die Orthonormalität der Orbitale.

$$L = E - \sum_i^N \epsilon_i (\langle \varphi_i^{n_i} | \varphi_i^{n_i} \rangle - 1) \quad (2.61)$$

Zur Minimierung der Energie muss die Variation dieses Funktionals nach allen Modals betrachtet werden.

$$\begin{aligned} \partial L = & \sum_i^N \left[\langle \partial \varphi_i^{n_i} | \hat{h}_i | \varphi_i^{n_i} \rangle + c.c. \right] + \sum_{i<j} \left[\langle \partial \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \rangle \right. \\ & + \langle \varphi_i^{n_i} \partial \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \rangle + c.c. \left. \right] + \sum_{i<j<k} \left[\langle \partial \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle \right. \\ & + \langle \varphi_i^{n_i} \partial \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle + \langle \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \partial \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle + c.c. \left. \right] \\ & - \sum_i^N \left[\epsilon_i (\langle \partial \varphi_i^{n_i} | \varphi_i^{n_i} \rangle + c.c.) \right] + \dots \end{aligned} \quad (2.62)$$

Dabei entspricht *c.c.* dem komplex konjugierten des entsprechenden Klammerausdrucks. Da der Watson-Operator hermitesch ist und somit nur reelle Eigenwerte besitzt, können die komplex konjugierten Beiträge mit den reellen Beiträgen zusammengefasst werden. Da dieser Faktor Zwei die Minimierung nicht beeinflusst, kann dieser auch vernachlässigt werden. Durch die geforderte Normalität der Modals verschwinden außerdem die Produkte über die Überlappungsintegrale der Modals. Um nun die optimalen Modals zu

bestimmen, muss die Stationaritätsbedingung $\partial L = 0$ erfüllt sein. Dadurch erhält man für eine beliebige Variation $\partial\varphi_i^{n_i}$:

$$\hat{h}_i|\varphi_i^{n_i}\rangle + \sum_j \langle \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_j^{n_j} \rangle |\varphi_i^{n_i}\rangle + \sum_{j < k} \langle \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle |\varphi_i^{n_i}\rangle = \epsilon_i |\varphi_i^{n_i}\rangle \quad (2.63)$$

Da sich dieses mehrdimensionale gekoppelte Problem nicht mehr exakt analytisch lösen lässt, sind numerische Methoden zur Lösung notwendig. Die Definition des effektiven Potentials $\bar{V}_i^{\vec{n}}$

$$\bar{V}_i^{\vec{n}} = \sum_j \langle \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_j^{n_j} \rangle + \sum_{j < k} \langle \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle + \dots \quad (2.64)$$

erlaubt es den Watson-Operator als Einteilchen-Operator darzustellen.

$$\hat{h}_i^{\vec{n}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V_i(q_i) + \bar{V}_i^{\vec{n}}(q_i) \quad (2.65)$$

Dadurch reduziert sich das N -dimensionale Eigenwertproblem zu N eindimensionalen Eigenwertproblemen, die jedoch gekoppelt sind.

$$\hat{h}_i^{\vec{n}} |\varphi_i^{n_i}\rangle = \epsilon_i^{n_i} |\varphi_i^{n_i}\rangle \quad (2.66)$$

Diese Fockartigen Eigenwertgleichungen müssen analog zum Hartree-Fock-Verfahren iterativ gelöst werden, da das effektive Potential von den Modals abhängt und somit die Variation der Modals eine Veränderung des effektiven Potentials zur Folge hat. Die VSCF-Zustandsenergie $E_{\text{VSCF}}^{\vec{n}}$ ist jedoch nicht die Summe aller Modalenergien $\epsilon_i^{n_i}$, da das effektive Potential doppelt gezählt wird. Deshalb muss zur Berechnung der Zustandsenergie dieser Beitrag wieder herausgerechnet werden.

$$E_{\text{VSCF}}^{\vec{n}} = \sum_i^N \epsilon_i^{n_i} - \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i^{n_i} | \bar{V}_i^{\vec{n}} | \varphi_i^{n_i} \rangle \quad (2.67)$$

Verschiedene Verfahren können genutzt werden, um die gekoppelten Eigenwertgleichungen zu lösen:

- Discrete Variable Representation⁶³
- Collocation Methode⁶⁴
- Fourier-Grid-Hamiltonian Methode⁶⁵
- Finite Basis Representation⁶³

In Tabelle 2.3 sind nochmals übersichtlich die Unterschiede zwischen dem Elektronenstruktur- und Schwingungsproblem aufgelistet, die an den entsprechenden Stellen im vorangegangenen Text bereits erwähnt wurden.

Tabelle 2.3: Unterschiede zwischen Elektronenstruktur- und Schwingungsproblem.

	Elektronen	Schwingungen
Teilchen	ununterscheidbar	unterscheidbar
Basis	Atomorbitale	Modals
Wellenfunktionsansatz	Slaterdeterminante	Hartree Produkt
Dimension des Operators	2	$3M - 6$

Da das VSCF-Verfahren das Potential nur gemittelt betrachtet, ist dies nur eine erste Näherung zur Bestimmung anharmonischer Schwingungen. Wie in der Elektronenstrukturtheorie wird dieses Verfahren hauptsächlich dazu genutzt, um die Basis (Modals) für anschließende Korrelationsverfahren zu optimieren. Um eine genaue Beschreibung der Anharmonizität zu erhalten, sind auf dem VSCF aufbauende Korrelationsverfahren notwendig. Im Folgenden werden zwei dieser Korrelationsverfahren vorgestellt, zu denen es auch das jeweils entsprechende Pendant in der Elektronenstrukturtheorie gibt.

2.9 Die Schwingungs-Møller-Plesset-Störungstheorie (VMP2)

Eine erste Verbesserung der VSCF-Energie liefert die Schwingungs-Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung, kurz VMP2.^{20,21} Diese Methode steht in starker Analogie zum MP2-Verfahren⁴ aus der Elektronenstrukturtheorie. Dabei setzt sich der VMP2-Operator aus dem ungestörten Operator $\hat{H}^{(0)}$ und dem Störoperator $\hat{H}^{(1)}$ zusammen.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (2.68)$$

Der ungestörte Operator entspricht dabei dem VSCF-Operator.

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i^N \left(\hat{h}_i + \bar{V}_i^I \right) \quad (2.69)$$

Hierbei wurde der einzelne Besetzungszahlenvektor \vec{n} aus der VSCF-Theorie durch den Besetzungszahlenvektor I ersetzt, da in diesem Verfahren nun mehrere Schwingungskonfigurationen gleichzeitig betrachtet werden müssen. Der Störoperator ist die Differenz zwischen dem exakten Watson-Operator und dem VSCF-Operator.

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} = V - \sum_i^N (V_i + \bar{V}_i^I) \quad (2.70)$$

Entwickelt man nun die Energie und die Wellenfunktion in einer Taylor-Reihe und bricht nach dem Glied zweiter Ordnung ab, so wird der VMP2-Energieausdruck für den Schwingungszustand I erhalten als:

$$E_{\text{VMP2}}^I = E_{\text{VSCF}}^I + \sum_{J \neq I}^{N_{\text{conf}}} \frac{|\langle \Phi^I | \hat{H}^{(1)} | \Phi^J \rangle|^2}{\varepsilon_I - \varepsilon_J} \quad (2.71)$$

Die VMP2-Energie enthält somit direkte Wechselwirkungen zwischen der VSCF-Schwingungswellenfunktion Φ der Konfiguration I und anderen Schwingungskonfigurationen J . Aufgrund der Brillouin-Bedingung und den Slater-Condon Regeln wären die Konfigurationen J im elektronischen Fall nur zweifach angeregte Konfigurationen, sogenannte Doubles. Da der Watson-Operator allerdings auch höhere Kopplungen als 2D enthalten kann, können im Schwingungsfall auch höher angeregte Konfigurationen beitragen. Für ein 3D-Potential tragen auch die dreifach angeregten Konfiguration (Triples) bei, für 4D die vierfach angeregten (Quadruples) und so weiter.^h Da das Verfahren jedoch nur direkte Konfigurationswechselwirkungen betrachtet, kann damit nicht die volle Korrelationsenergie erfasst werden.

Ein weiteres Problem des VMP2-Verfahrens ist die Energiedifferenz im Nenner. Dabei ist ε_I die Summe der Modalenergien des Schwingungszustandes I :

$$\varepsilon_I = \sum_i^N \epsilon_i^I \quad (2.72)$$

Liegen die beiden Schwingungszustände I und J energetisch nahe beieinander, so strebt der Nenner gegen null, was zu Problemen führt. Da im Schwingungsproblem die Zustandsdichte viel höher ist als im Elektronenstrukturproblem, wodurch häufig Resonanzen entstehen, führt dies oftmals zu Problemen in der Störungstheorie. Insbesondere bei größeren Molekülen sind Fermi-Resonanzen keine Seltenheit. CRISTIANSSEN⁶⁶ hat das Verfahren auf beliebige höhere Ordnungen erweitert und die VMPn Serie untersucht. Dabei

^hBei zustandsspezifischen Rechnungen muss beachtet werden, dass sich die angeregten Konfigurationen immer auf den Schwingungszustand I beziehen und nicht auf den Grundzustand.

hat er festgestellt, dass die VMPn Serie divergiert. Dies kommt in den entsprechenden Fällen durch die hohe Zustandsdichte und nahezu entartete Zustände zustande. Trotz all der Probleme der VMP2-Methode stellt sie eine gute und schnelle erste Abschätzung der Korrelationsenergie dar und kann schon auf Fermi-Resonanzen hinweisen.

2.10 Das Schwingungs- Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren (VCI)

Eine exakte Beschreibung der Korrelationsenergie ist durch das Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren, kurz VCI,^{13,19,22-24} möglich. Das elektronische Pendant dieser Methode ist das CI-Verfahren,⁴ wobei sich in diesem Fall das Schwingungsproblem wiederum in gewissen, aber entscheidenden Punkten vom Elektronenstrukturproblem unterscheidet. Im VCI-Verfahren wird die Wellenfunktion als eine Linearkombination von unterschiedlich angeregten Konfigurationen (Singles, Doubles, Triples, ...) dargestellt.

$$|\Psi_{\text{VCI}}\rangle = c_0|\Phi^0\rangle + \sum_S c_S|\Phi^S\rangle + \sum_D c_D|\Phi^D\rangle + \sum_T c_T|\Phi^T\rangle + \sum_Q c_Q|\Phi^Q\rangle + \dots \quad (2.73)$$

$$= \sum_I c_I \Phi^I \quad (2.74)$$

Dabei sind die einzelnen Konfigurationen, VSCF-Wellenfunktionen, also ein Produkt aus Modals. Abbildung 2.6 soll die Definition von Konfigurationen verdeutlichen. Gezeigt ist ein System mit drei Schwingungsmoden i , j und k . Innerhalb einer Konfiguration nimmt jede Schwingungsmode eine Besetzung an, entsprechend n_i , n_j , n_k . Die Besetzung für den Schwingungsgrundzustand wäre das Nullniveau für alle drei Oszillatoren, entsprechend geschrieben als $|000\rangle$. Eine einfach angeregte Konfiguration (Single) unterscheidet sich relativ zur Referenz in einer Besetzungszahl. Relativ zum Grundzustand betrachtet, wären zum Beispiel $|100\rangle$ oder $|020\rangle$ einfach angeregte Konfigurationen. Bei zustandsspezifischen Rechnungen ändert sich die Referenz für jeden zu berechnenden Schwingungszustand und somit auch formell der Charakter der Konfigurationen in der VCI-Entwicklung. Mit der Anzahl der Schwingungsmoden steigt die Anzahl an möglichen Konfigurationen rapide an, weshalb der Konfigurationsraum eingeschränkt werden muss. Eine erste Möglichkeit der Einschränkung bietet die VCI-Entwicklung in Gl. 2.73, welche

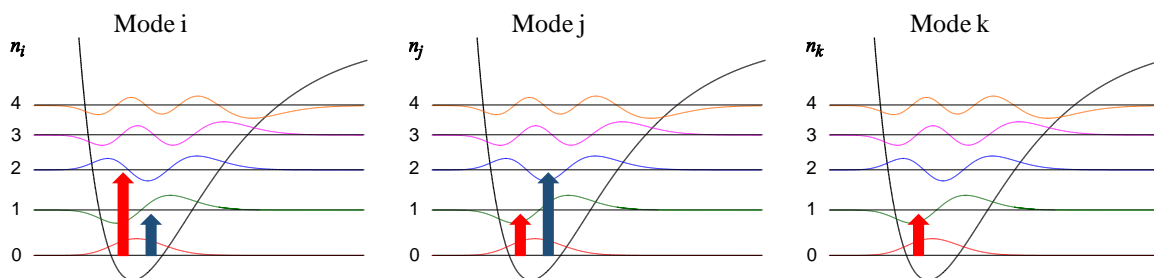


Abbildung 2.6: Veranschaulichung der Definition von Konfigurationen für ein System mit drei Schwingungsmoden. $|2\ 1\ 1\rangle$ (rot), $|1\ 2\ 0\rangle$ (blau).

nach einem bestimmten Grad der Entwicklung abgebrochen werden kann. Dabei hat sich herausgestellt, dass zur akkuraten Beschreibung von Schwingungszuständen über ein 3D-Potential mindestens bis zu vierfach angeregte Konfigurationen (Quadruples) notwendig sind. Für höhere Dimensionen des Operators können auch höher angeregte Konfigurationen wichtig werden. Weiter lässt sich die Besetzungszahl innerhalb einer Mode limitieren (Maximalwert für n_i , n_j , n_k). Außerdem lässt sich die Summe der Besetzungszahlen für eine Konfiguration einschränken (Maximum für $n_i + n_j + n_k$). Doch selbst mit diesen Einschränkungen steigt der Konfigurationsraum sehr schnell mit der Größe des Systems an. Genauer dazu wird im Ergebnisteil dieser Arbeit in Kapitel 4.3 präsentiert werden. Wie auch das VSCF-Verfahren ist das VCI-Verfahren eine variationelle Methode. Deshalb wird ein Lagrange-Funktional mit der Nebenbedingung der Normalität der Wellenfunktion aufgestellt.

$$L = \langle \Psi_{\text{VCI}} | \hat{H} | \Psi_{\text{VCI}} \rangle - \lambda (\langle \Psi_{\text{VCI}} | \Psi_{\text{VCI}} \rangle - 1) \quad (2.75)$$

Die Ableitung dieses Funktionals nach den VCI-Koeffizienten c_I und Verwendung der Stationaritätsbedingung führt zu der Matrixeigenwertgleichung 2.76. Die Lösung dieses Eigenwertproblems ist der zentrale Schritt in der VCI-Rechnung.

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC} \quad (2.76)$$

In Gl. 2.77 ist die VCI-Matrix \mathbf{H} für den Fall eines zweidimensionalen Operators, also einer Potentialfläche entwickelt bis zu den 2D-Termen, dargestellt. Da die VCI-Matrix hermitesch ist, können die Nicht-Diagonalelemente an der Hauptdiagonalen gespiegelt werden. Die Matrix ist außerdem schwach besetzt, da durch Slater-Condon analoge Regeln viele der Einträge null sein müssen. Die Einträge $\langle 0 | \hat{H} | S \rangle$ sind aufgrund der Brillouin-Bedingung null.

$$\mathbf{H}_{2D} = \begin{pmatrix} \langle 0|\hat{H}|0\rangle & 0 & \langle 0|\hat{H}|D\rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S|\hat{H}|S\rangle & \langle S|\hat{H}|D\rangle & \langle S|\hat{H}|T\rangle & 0 & \dots \\ \langle 0|\hat{H}|D\rangle & \langle S|\hat{H}|D\rangle & \langle D|\hat{H}|D\rangle & \langle D|\hat{H}|T\rangle & \langle D|\hat{H}|Q\rangle & \dots \\ 0 & \langle S|\hat{H}|T\rangle & \langle D|\hat{H}|T\rangle & \langle T|\hat{H}|T\rangle & \langle T|\hat{H}|Q\rangle & \dots \\ 0 & 0 & \langle D|\hat{H}|Q\rangle & \langle T|\hat{H}|Q\rangle & \langle Q|\hat{H}|Q\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

Für den Fall eines 2D-Operators hat die VCI-Matrix eine sehr analoge Struktur, wie die CI-Matrix im Elektronenstrukturfall. Da das Potential jedoch meist höhere Terme enthält, kommen wie in Gl. 2.78 für ein 3D-Potential gezeigt, zusätzliche Terme (blau) hinzu. Dadurch ist die VCI-Matrix im Schwingungsfall wesentlich weniger schwach besetzt, als im Elektronenstrukturfall.

$$\mathbf{H}_{3D} = \begin{pmatrix} \langle 0|\hat{H}|0\rangle & 0 & \langle 0|\hat{H}|D\rangle & \langle 0|\hat{H}|T\rangle & 0 & \dots \\ 0 & \langle S|\hat{H}|S\rangle & \langle S|\hat{H}|D\rangle & \langle S|\hat{H}|T\rangle & \langle S|\hat{H}|Q\rangle & \dots \\ \langle 0|\hat{H}|D\rangle & \langle S|\hat{H}|D\rangle & \langle D|\hat{H}|D\rangle & \langle D|\hat{H}|T\rangle & \langle D|\hat{H}|Q\rangle & \dots \\ \langle 0|\hat{H}|T\rangle & \langle S|\hat{H}|T\rangle & \langle D|\hat{H}|T\rangle & \langle T|\hat{H}|T\rangle & \langle T|\hat{H}|Q\rangle & \dots \\ 0 & \langle S|\hat{H}|Q\rangle & \langle D|\hat{H}|Q\rangle & \langle T|\hat{H}|Q\rangle & \langle Q|\hat{H}|Q\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.78)$$

Aufgrund des schnell anwachsenden Konfigurationsraumes und somit auch der VCI-Matrix, ist die konventionelle Lösung dieses Eigenwertproblems nur für kleine Systeme möglich. Um auch größere chemische System handhaben zu können, werden beispielsweise konfigurationsselektive Verfahren³⁴⁻³⁸ verwendet.

2.10.1 Die Konfigurationsselektion

In diesem Abschnitt wird ein mögliches Verfahren der Konfigurationsselektion beschrieben. Bei der Konfigurationsselektion³⁴⁻³⁸ wird durch eine Selektion der Konfigurationen aus dem Konfigurationsraum die Größe des VCI-Problems eingeschränkt. Dadurch bleibt die Lösung des Eigenwertproblems in einer Größenordnung, die für numerische Lösungsverfahren noch handhabbar ist. Die Selektion wird dabei iterativ durchgeführt, um auch indirekte Kopplungen zu berücksichtigen. Im Folgenden wird das in MOLRPO³⁹ implementierte Verfahren³⁶⁻³⁸ genauer beschrieben.

I Zu Beginn des Verfahrens ist nur die Referenzkonfiguration Φ^0 selektiert, wodurch sich die VCI-Wellenfunktion beim Start zu $\Psi_{\text{VCI}}^{(a)} = \Phi^0$ ergibt.

II Die VCI-Wellenfunktion im Iterationsschritt a ist durch Gl. 2.79 gegeben. Über die Definition der VCI-Wellenfunktion kann die VCI-Matrix aufgestellt werden.

$$\Psi_{\text{VCI}}^{(a)} = \sum_{I \in \{a\}}^{N_{\text{sel}}} c_I^{(a)} \Phi^I \quad (2.79)$$

III Als nächstes wird das Eigenwertproblem im selektierten Konfigurationsraum gelöst.

IV Es wird überprüft, ob die VCI-Energie konvergiert ist.

V Ist die Konvergenz nicht erreicht, werden neue Konfigurationen über ein VMP2 ähnliches Energiekriterium selektiert:

$$\varepsilon_J^{(a)} = \frac{\left| \sum_{I \in \{a\}} c_I^{(a)} \langle \Phi^I | \hat{H}^{(1)} | \Phi^J \rangle \right|^2}{\varepsilon^{(a)} - \varepsilon_J} \quad (2.80)$$

VI Nach der Selektion neuer Konfigurationen wird zu Schritt II zurückgekehrt, bis die Konvergenz in Schritt III erreicht ist.

Durch dieses VMP2 ähnliche Energiekriterium lässt sich der Beitrag einer Konfiguration Φ^J zur Korrelationsenergie gut abschätzen. Selbst für Resonanzen stellt dieses Kriterium keine Probleme dar, da der darüber berechnete Energiewert nur zur Abschätzung genutzt wird, ob eine Konfiguration in den selektierten Raum übernommen wird oder nicht. Da sich für Resonanzen entsprechend große Werte ergeben, werden diese wichtigen Konfiguration auf jeden Fall in den selektierten Konfigurationsraum übernommen. Im Gegensatz zum VMP2-Verfahren wird anstatt der Referenzkonfiguration die aktuelle VCI-Wellenfunktion in das Kriterium eingesetzt, wodurch sich auch die summierte Modalenergie $\varepsilon^{(a)}$ unterscheiden muss. Während ε_J weiterhin der Summe der Modalenergien der Konfiguration Φ^J entspricht, ist $\varepsilon^{(a)}$ die Summe der Summen aller Modalenergien der VCI-Wellenfunktion, gewichtet mit den VCI-Koeffizienten $c_I^{(a)}$:

$$\varepsilon^{(a)} = \sum_{I \in \{a\}} c_I^{(a)} \varepsilon_I \quad (2.81)$$

Durch die Konfigurationsselektion lässt sich der ursprüngliche Konfigurationsraum auf einen Bruchteil reduzieren. Der selektierte Raum entspricht meistens nur wenigen Prozent des ursprünglichen Raumes. Üblicherweise werden nicht mehr als 30 000 bis 40 000 Konfigurationen selektiert.

2.10.2 Die Vibrational-Angular-Momentum-Terme

In diesem Abschnitt sollen nun noch die VAM-Terme genauer betrachtet werden, welche die Kopplung zwischen dem Drehimpuls des Moleküls und der Schwingung berücksichtigen. Die VAM-Terme im Watson-Operator für die reine Schwingungsbewegung ($J = 0$) haben folgende Form:

$$\hat{H}_{\text{VAM}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta \quad (2.82)$$

Der μ -Tensor ist dabei ein inverses modifiziertes Massenträgheitsmoment.

$$\mu_{\alpha\beta} = (I'^{-1})_{\alpha\beta} \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta \in x, y, z \quad (2.83)$$

$$I' = I - \sum_{ijk} \zeta_{ik}^\alpha \zeta_{jk}^\beta q_i q_j \quad (2.84)$$

Die ζ -Konstanten setzen sich dabei aus den Auslenkungsvektoren der Normalmoden zusammen, die in der Matrix \mathbf{L} enthalten sind.

$$\vec{\zeta}_{ik} = -\vec{\zeta}_{ki} = \sum_j (\vec{l}_{ji} \times \vec{l}_{jk}) \quad (2.85)$$

Da der μ -Tensor, wie auch die Potentialfläche, von den Normalkoordinaten abhängt, muss dieser aufgrund seiner hohen Dimensionalität auch in einer Reihe entwickelt werden. Da für die Potentialfläche eine Mehrmoden-Entwicklung verwendet wurde, bietet es sich an eine analoge Entwicklung für den μ -Tensor durchzuführen.⁵¹ Es besteht selbstverständlich auch die Möglichkeit die VAM-Terme in einer Taylor-Reihe zu entwickeln.^{47, 48, 67}

$$\mu_{\alpha\beta} = \underbrace{\mu_{\alpha\beta}^0}_{0\text{D}} + \underbrace{\sum_i \mu_{\alpha\beta}(q_i)}_{1\text{D}} + \underbrace{\sum_{i<j} \mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j)}_{2\text{D}} + \dots \quad (2.86)$$

Im Gegensatz zum Potential kann bei der Entwicklung des μ -Tensors der Term nullter Ordnung nicht als null definiert werden. Die Flächen werden wieder entsprechend als Differenzflächen dargestellt.

$$\mu_{\alpha\beta}^0 = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{I_{\alpha\beta}^0} \quad (2.87)$$

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i) = (I'_{\alpha\beta}(q_i))^{-1} - \mu_{\alpha\beta}^0 \quad (2.88)$$

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j) = (I'_{\alpha\beta}(q_i, q_j))^{-1} - \sum_{z \in \{i, j\}} \mu_{\alpha\beta}(q_z) - \mu_{\alpha\beta}^0 \quad (2.89)$$

Analog zu den Differenzflächen des Potentials können auch die μ -Tensor Flächen in der Polynombasis dargestellt werden.

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i) = \sum_r p_{r,\alpha\beta}^{(i)} q_i^r \quad (2.90)$$

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j) = \sum_{rs} p_{rs,\alpha\beta}^{(ij)} q_i^r q_j^s \quad (2.91)$$

Da der μ -Tensor über das Trägheitsmoment die Kernmassen im Nenner enthält, nimmt dieser für schwerer werdende Moleküle schnell kleine Werte an, wodurch in den meisten Fällen schon der Term nullter Ordnung ausreicht, um genaue Ergebnisse zu bekommen. Des Weiteren hat Watson⁴⁷ gezeigt, dass für den μ -Tensor und den Coriolis-Kopplungsoperator $\hat{\pi}$ folgende Kommutatorbeziehung gilt, die bei der Berechnung der Integrale über die VAM-Terme vorteilhaft ist.

$$\sum_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta = \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\alpha \hat{\pi}_\beta \quad (2.92)$$

Der Coriolis-Kopplungsoperator ist in Gl. 2.93 gezeigt und enthält Ableitungen nach den Normalkoordinaten.

$$\hat{\pi}_\alpha = -i \sum_{rs} \zeta_{rs}^\alpha q_r \frac{\partial}{\partial q_s} \quad (2.93)$$

Durch die Anwendung des VAM-Operators auf die Wellenfunktion entstehen sehr viele unterschiedliche Integraltypen. Bereits für 0D sind dies schon sieben nicht-verschwindende Integraltypen, wodurch die Berechnung dieser Terme, insbesondere für die höher dimensionalen Terme, sehr viel Rechenzeit in Anspruch nehmen kann.

3 Motivation

Um die experimentelle Interpretation von Schwingungsspektren zu unterstützen, bedarf es zuverlässiger und akkurater theoretischer Methoden, die innerhalb einer akzeptablen Rechenzeit die gewünschten Ergebnisse liefern. Das VCI-Verfahren liefert zuverlässige und genaue Ergebnisse, um die Zuordnung experimentell gemessener Schwingungsbanden zu ermöglichen. Die Rechenzeiten sind jedoch schon für kleine Moleküle mit einigen Atomen so hoch, dass es nötig wird z. B. konfigurationsselektive VCI-Verfahren zu verwenden. Die bisherigen konfigurationsselektiven VCI-Verfahren stoßen jedoch bereits bei einer Molekülgröße von zwölf Atomen an die Grenzen einer akzeptablen Rechenzeit. Die Berechnung größerer Systeme ist zwar durch einen immensen Rechenaufwand noch möglich, jedoch sind Rechenzeiten von mehreren Monaten nicht mehr in einem akzeptablen Rahmen. Die Chemie beschäftigt sich typischerweise jedoch auch mit wesentlich größeren Systemen. Die Schwingungsspektroskopie ist zum einen eine schnelle und genaue Analyseverfahren, zum anderen enthält sie auch einen sehr hohen Informationsgehalt über das untersuchte Molekül. Aufgrund dessen ist es notwendig, dass es auch theoretische Methoden gibt, die zuverlässige und akkurate Ergebnisse für größere Systeme liefern. Das konfigurationsselektive VCI-Verfahren, basierend auf zustandsspezifischen VCSF-Wellenfunktionen, liefert diese hohe Genauigkeit. Aus diesem Grund lag der Fokus dieser Arbeit darauf, dieses Verfahren soweit zu verbessern und zu beschleunigen, dass auch größere chemische Systeme mit dieser hohen Genauigkeit gehandhabt werden können. Damit soll erreicht werden, dass die Ergebnisse für größere Systeme innerhalb von einigen Stunden bis wenigen Tagen bereit stehen, wodurch auch immens Computerressourcen eingespart werden.

In dem folgenden Kapitel wird das konfigurationsselektive VCI-Verfahren genauer analysiert und aufgezeigt, wie dieses beschleunigt werden konnte. Außerdem wurden dem VCI-Programm weitere neue Funktionalitäten hinzugefügt und die Anwendbarkeit der Schwingungsspektroskopie auf anorganische Cluster untersucht.

4 Ergebnisse

4.1 Erweiterung der Anwendungsbreite des VCI-Verfahrens

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem die Anwendungsbreite des VCI-Verfahrens erweitert, um verschiedene Problematiken (höhere Schwingungszustände, Resonanzen) handhaben zu können und zusätzliche spektroskopische Daten (Raman Intensitäten, schwingungsgemittelte Rotationskonstanten) zu erhalten. Spektroskopische Daten, die mit Kernbewegungen zusammenhängen, sind durch die Bestimmung der anharmonischen Wellenfunktionen innerhalb des VCI-Verfahrens zugänglich. Im Wesentlichen müssen Erwartungswerte bzw. Übergangsmatrixelemente berechnet werden, wobei die Gleichungen für die Operatoren nicht unbedingt trivialer Natur sind. In den meisten Fällen werden zusätzlich noch Potentialflächen der entsprechenden molekularen Eigenschaft benötigt. Je nach gewünschter Eigenschaft kann es jedoch unterschiedlich aufwendig sein diese Flächen zu bestimmen, da bestimmte Eigenschaften Ableitungen der elektronischen Wellenfunktion erfordern.

4.1.1 Höhere Schwingungszustände

Das bisherige VCI-Verfahren in MOLPRO³⁹ war auf die Bestimmung der Fundamentalbanden, der ersten Obertöne und einfacher Kombinationsbanden limitiert. Die Kombinationsbanden setzten sich dabei jeweils aus zwei Fundamentalbanden zusammen, wie beispielsweise $|110\rangle$ oder $|101\rangle$. Für die meisten Schwingungsspektren ist die Bestimmung dieser Schwingungszustände ausreichend, da die höheren Schwingungszustände oft nur eine geringe oder keine sichtbare Intensität mehr im Spektrum aufweisen. Für spezielle chemische Systeme wie Lithiumfluorid-Cluster (s. Kapitel 4.2) oder Systeme mit starken Resonanzen können auch höhere Schwingungszustände eine nicht-verschwindende Intensität besitzen. Für die Bestimmung von Photoelektronenspektren, wie in der Arbeit von MEIER,⁴² sind höhere Schwingungszustände ebenfalls unverzichtbar. Aus diesen Gründen

wurde das VSCF- und VCI-Verfahren in MOLPRO³⁹ innerhalb dieser Arbeit dahingehend erweitert, um auch die Möglichkeit zu haben, diese Anwendungen durchzuführen. Das Programm wurde so umgestellt, dass zum einen hierarchisch höhere Schwingungszustände erzeugt werden können und zum anderen, dass beliebige Schwingungszustände durch den Benutzer definiert werden können. Aufgrund der allgemeinen Implementierung konnte diese Funktion auch einfach in andere Schwingungsprogramme wie VMSCF^{27–32} oder VMRCI^{32,33} integriert werden. Anwendungsbeispiele für diese neue Implementierung sind in Kapitel 4.2 zu finden.

4.1.2 Konfigurationsselektion für multiple Zustände

Die genaue Beschreibung von Resonanzen in der Schwingungstheorie ist keine triviale Aufgabe, da die Schwingungsdichte sehr schnell sehr stark zunimmt und dadurch in höheren Bereichen des Spektrums oftmals mehrere Schwingungszustände miteinander koppeln. Im bisherigen VCI-Verfahren in MOLPRO³⁹ gab es die Möglichkeit, die VCI-Matrix zu analysieren und dadurch Resonanzen zu finden. Innerhalb des VCI-Verfahrens in MOLPRO³⁹ wird normalerweise die in Kapitel 2.10.1 beschriebene Konfigurationsselektion verwendet, um die VCI-Rechnung zu beschleunigen. Insbesondere für größere Moleküle ist dies rechenzeit-technisch unabdingbar. Typischerweise wird auch zustandsspezifisch gerechnet, wodurch Diagonalisierungsmethoden wie z. B. das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} verwendet werden können. Diese bestimmen nur einen speziellen Eigenwert und Eigenvektor. Für die Analyse der VCI-Matrix auf Resonanzen werden jedoch mehrere Eigenwerte und Eigenvektoren benötigt, weshalb eine konventionelle Diagonalisierung^a durchgeführt werden muss. Je nach Größe der Matrix kann dies jedoch viel Rechenzeit in Anspruch nehmen, weshalb diese konventionelle Diagonalisierung erst nach Beendigung der Konfigurationsselektion durchgeführt wird. Dies kann jedoch problematisch sein, da nur auf einen Schwingungszustand selektiert wurde.

Eine bessere Beschreibung und Analyse der resonierenden Schwingungszustände wird dadurch erreicht, dass diese bereits in den Iterationsschritten der Konfigurationsselektion identifiziert und berücksichtigt werden. Das Selektionskriterium muss entsprechend angepasst werden, damit mehrere Schwingungszustände Z berücksichtigt werden können:

$$\varepsilon_J^{(a),Z} = \frac{\left| \sum_{I \in \{a\}} c_I^{(a),Z} \langle \Phi^I | \hat{H}^{(1)} | \Phi^J \rangle \right|^2}{\varepsilon^{(a),Z} - \varepsilon_J} \quad (4.1)$$

^aKonventionelle Diagonalisierung meint hier, dass alle EW und EV der Matrix berechnet werden.

Dabei ist leicht zu erkennen, dass im Wesentlichen zusätzlich die einzelnen Wellenfunktionen der resonierenden Schwingungszustände Z benötigt werden. Dafür müssen in den einzelnen Iterationsschritten der Konfigurationsselektion mehrere Eigenwerte und Eigenvektoren bestimmt werden. Die Eigenwertbestimmung mittels Jacobi-Davidson konvergiert oftmals in die Lösung des ursprünglich gesuchten Schwingungszustandes und liefert dadurch nicht die benötigten Ergebnisse. Deshalb muss auf konventionelle Diagonalisierungsmethoden zurückgegriffen werden, wodurch das Verfahren sehr rechenzeit-intensiv wird. Eine andere Alternative wäre ein Block-Diagonalisierungsverfahren, welches unter anderem zu diesem Zweck derzeit in der Arbeitsgruppe RAUHUT entwickelt wird.

Um nun die Ergebnisse der bisherigen Implementierung der Analyse der VCI-Matrix mit der neuen Implementierung der Berechnung multipler Zustände zu vergleichen, muss noch beschrieben werden, wie in den beiden Fällen resonierende Zustände ausgesucht werden. Die bisherige Implementierung der **Analyse** der VCI-Matrix findet nach der Konfigurationsselektion statt und betrachtet alle Schwingungszustände deren Eigenwerte innerhalb eines prozentualen Fensters um den bisher ermittelten Eigenwert für den gesuchten Schwingungszustand liegen. Üblicherweise wird ein prozentuales Fenster von 10% verwendet, welches falls nötig auch anders gewählt werden kann. Die Analyse gibt dann alle Schwingungszustände innerhalb des gewählten prozentualen Fensters aus, bei denen die führende Konfigurationen des gesuchten Schwingungszustandes einen Beitrag von mindestens 10% hat. Diese Zustände können aufgrund der zustandsspezifischen Konfigurationsselektion jedoch schlechter beschrieben sein, als der Zustand, auf welchen Konfigurationen selektiert wurden.

Die Auswahl der resonierenden Zustände bei der neuen Implementierung der Berechnung der **multiplen Zustände** hat einen etwas anderen Ansatz. Dabei wird in allen Eigenvektoren der VCI-Matrix während jedes einzelnen Iterationsschrittes der Konfigurationsselektion der VCI-Koeffizient der Konfiguration des gesuchten Schwingungszustandes betrachtet. Es werden alle Schwingungszustände ausgewählt, in welchen die Konfiguration des gesuchten Schwingungszustandes einen gewissen Anteil besitzt. Dieser Anteil beträgt bei Standardeinstellungen 70% des größten VCI-Koeffizienten dieser Konfiguration. Durch diese unterschiedlichen Ansätze kann es dazu kommen, dass die beiden Verfahren unterschiedlich viele resonierende Schwingungszustände ausgeben.

Im Folgenden werden nun verschiedene Beispiele gezeigt, die zum einen bestätigen, dass das implementierte Verfahren korrekt funktioniert und zum anderen die Unterschiede

bzw. die Vorteile des neuen Verfahrens aufzeigen. Die Darstellung von Schwingungszuständen und -konfigurationen wurde hier aus Gründen der Übersicht etwas kompakter gewählt. So wird aus der Darstellung $|100\rangle$ nun 1^1 bzw. aus $|102\rangle$ nun $1^1 3^2$. Diese kompakte Darstellung ist insbesondere für größere Moleküle von Vorteil. Bei den folgenden konfigurationsselektiven VCI-Rechnungen wurden bis zu Quadruple Konfigurationen berücksichtigt. Die maximale Besetzungszahl innerhalb einer Mode wurde auf fünf limitiert und der Maximalwert für die Summe der Besetzungszahlen für eine Konfiguration wurde auf neun (Azidoacetylen) bzw. auf zwölf (cis-Diazin) limitiert.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Analyse der VCI-Matrix und der multiplen Zustandsberechnung für verschiedene Schwingungszustände von cis-N₂H₂.

Zustand I	Analyse			Multiple Zustände		
	N_{sel}	E_Z in cm ⁻¹	Konfig.	N_{sel}	E_Z in cm ⁻¹	Konfig.
6^1	375	2992.08	51.2% 6^1	449	2992.06	51.2% 6^1
			42.3% 3^2			42.3% 3^2
	3064.85	35.8% 6^1	3064.65	35.0% 6^1		
			53.0% 3^2		51.1% 3^2	
5^1	415	3002.86	55.9% 5^1	439	3002.85	55.9% 5^1
			33.2% $2^1 3^1$			33.2% $2^1 3^1$
			2762.35			36.9% 5^1
$1^1 5^1$	346	4231.20	57.8% $2^1 3^1$	353	4231.20	57.8% $2^1 3^1$
			50.9% $1^1 5^1$			50.9% $1^1 5^1$
			41.4% $1^1 2^1 3^1$			41.3% $1^1 2^1 3^1$
$1^1 5^1$	346	3995.60	44.8% $1^1 5^1$	353	3995.59	44.8% $1^1 5^1$
			50.7% $1^1 2^1 3^1$			50.7% $1^1 2^1 3^1$

In Tabelle 4.1 sind verschiedene Schwingungszustände des cis-Diazins (cis-N₂H₂) gezeigt, die Resonanzen aufweisen. Das Potential von cis-N₂H₂ wurde der Potentialdatenbank^{70,71} der Arbeitsgruppe RAUHUT entnommen. Das Potential wurde ursprünglich von MEIER^{42,60} berechnet. Dabei wurde der Multi-Level Ansatz verwendet. Die 1D-Potentialflächen wurden auf CCSD(T)-F12b/cc-pVTZ-F12 Niveau bestimmt und die höherdimensionalen Flächen auf CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12 Niveau. Betrachtet man in Tabelle 4.1 den ersten Schwingungszustand 6^1 , so werden jeweils zwei Schwingungszustände gefunden, die in Resonanz zueinander stehen. Der erste Zustand gehört zu der Fundamentalbande ν_6 und der zweite zu dem ersten Oberton der Fundamentalbande ν_3 .

Die Schwingungsenergien E_Z unterscheiden sich sowohl für die Analyse der VCI-Matrix als auch für die Berechnung der multiplen Zustände nur minimal. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch bei den prozentualen Anteilen der Konfigurationen in den Eigenvektoren der jeweiligen Zustände. Der prozentuale Anteil berechnet sich aus dem Quadrat des VCI-Koeffizienten im jeweiligen Eigenvektor multipliziert mit 100. Ein Unterschied zeigt sich in der Anzahl der selektierten Konfigurationen N_{sel} innerhalb des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens. Bei der Bestimmung der multiplen Zustände wirkt die Konfigurationsselektion auf beide ausgewählten Schwingungszustände. Deshalb ist in diesem Fall die Anzahl der selektierten Konfigurationen immer höher. Im Fall der Analyse wurde nur auf den ersten aufgelisteten Schwingungszustand selektiert. Für die anderen beiden Schwingungszustände 5^1 und $1^1 5^1$ stimmen die Ergebnisse auch nahezu überein, wodurch gezeigt ist, dass das neu implementierte Verfahren korrekt funktioniert.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Analyse der VCI-Matrix und der multiplen Zustandsberechnung für verschiedene Schwingungszustände von C_2HN_3 .

Zustand I	Analyse			Multiple Zustände		
	N_{sel}	E_Z in cm^{-1}	Konfig.	N_{sel}	E_Z in cm^{-1}	Konfig.
$3^1 10^1$	8962	2532.63	35.8% $3^1 10^1$	14474	2533.20	23.6% $3^1 10^1$
			18.1% $3^1 5^2 8^1$			13.0% $3^1 5^2 8^1$
		2540.47	22.6% $3^1 10^1$		2540.24	14.3% $3^1 10^1$
			47.2% $3^1 5^2 8^1$			31.0% $3^1 5^2 8^1$
$4^1 10^1$	10388	2633.07	14.1% $4^1 10^1$	13826	2632.45	17.1% $4^1 10^1$
			14.3% 4^5			26.3% 4^5
			11.0% $1^1 3^1 4^1 5^2$			9.5% $1^1 3^1 4^1 5^2$
		2641.63	17.9% $4^1 10^1$		2642.05	14.6% $4^1 10^1$
			29.4% $1^1 3^1 4^1 5^2$			25.8% $1^1 3^1 4^1 5^2$
			2693.50			11.2% $4^1 10^1$
50.2% $4^1 11^1$	57.6% $4^1 11^1$					

In Tabelle 4.2 werden nun zwei verschiedene Schwingungszustände des Azidoacetylen (C_2HN_3) und deren Resonanzen betrachtet. Das Potential des Azidoacetylen wurde innerhalb dieser Arbeit unter Verwendung des Multi-Level Ansatzes bestimmt. Dabei wurden die 1D-Potentialflächen auf CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau bestimmt und die höher dimensionalen Flächen wurden auf CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12 Niveau berechnet. Auch für den Fall des Azidoacetylen könnten wie für das cis-Diazen viele

Schwingungszustände aufgelistet werden, die für die Analyse der VCI-Matrix, sowie für die Berechnung der multiplen Zustände die gleichen Ergebnisse liefern und somit die korrekte Implementierung belegen. In Tabelle 4.2 soll jedoch darauf eingegangen werden in welchen Fällen sich diese beiden Verfahren unterscheiden. Dies ist insbesondere bei Schwingungszuständen der Fall, die kleine führende Koeffizienten aufweisen oder bei denen viele Zustände miteinander in Resonanz stehen. Betrachtet man die erste Kombinationsbande $3^1 10^1$ in Tabelle 4.2, so zeigen sich nur kleine Unterschiede in den Schwingungsfrequenzen der resonierenden Zustände zwischen den beiden Verfahren. Die Anzahl der selektierten Konfigurationen unterscheidet sich jedoch drastisch durch die zusätzliche Berücksichtigung des zweiten Zustandes in der Konfigurationsselektion. Betrachtet man die prozentualen Anteile der Konfigurationen zu den einzelnen Schwingungszuständen, so zeigt sich, dass die zusätzlich selektierten Konfigurationen eine starke Änderung der Schwingungswellenfunktionen verursachen. Die Beiträge der einzelnen Konfigurationen zu den jeweiligen Eigenvektoren werden um einiges geringer. Dies zeigt, dass die Schwingungsenergien im Fall der Analyse bereits konvergiert waren, aber die Schwingungswellenfunktionen noch nicht. Die Schwingungswellenfunktion hat jedoch einen maßgeblichen Einfluss auf die Genauigkeit von verschiedenen Eigenschaften, wie in den nächsten Kapiteln gezeigt wird.

Betrachtet man die zweite Kombinationsbande $4^1 10^1$ in Tabelle 4.2 und deren prozentuale Anteile für die einzelnen resonierenden Zustände, so hat deren Konfiguration in allen Zuständen nur einen sehr kleinen Beitrag. Die Diskussion und Zuordnung solcher Schwingungszustände ist schwierig, da die Konfiguration dieser Kombinationsbande in keinem der Eigenvektoren der gefundenen Zustände einen dominanten Beitrag besitzt. Im Fall der Analyse der VCI-Matrix wird in der Konfigurationsselektion immer auf den Zustand mit 2641.63 cm^{-1} selektiert, da dieser den größten führenden Beitrag der Konfiguration $4^1 10^1$ enthält. Dadurch wird insbesondere der erste Zustand mit 2633.07 cm^{-1} schlecht beschrieben, da dieser einen sehr hohen Oberton der vierten Fundamentalbande enthält. Betrachtet man diese Zustände simultan in der Konfigurationsselektion, so zeigt sich eine deutliche Veränderung des Eigenvektors dieses Zustandes. Insbesondere in solchen Fällen ist die simultane Berechnung multipler Zustände der bisherigen Analyse überlegen, da dadurch eine bessere Beschreibung der Korrelation für die wichtigen Schwingungszustände erreicht wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Konfigurationsselektion für multiple Zustände korrekt funktioniert und es ermöglicht, Resonanzen im VCI-Verfahren genauer zu berücksichtigen als dies bisher der Fall war. Aufgrund der Verwendung einer konventionellen Diagonalisierung wird jedoch viel Rechenzeit benötigt. Deshalb sollte dieses Verfahren hauptsächlich in Fällen von kleinen führenden Koeffizienten oder für stark resonierende Zustände angewendet werden. Als Indiz dafür kann weiterhin die Analyse der VCI-Matrix dienen. Durch das in dieser Arbeit neu entwickelte VCI-Programm lässt sich die nachträglich genauere Berechnung spezieller Schwingungszustände einfach durchführen. Die Berechnung einzelner Schwingungszustände war zuvor nicht möglich. Die Beschleunigungen des VCI-Verfahrens, die in Kapitel 4.4 erzielt wurden, führen auch zu einer Beschleunigung und effektiveren Verwendung des hier beschriebenen Verfahrens. Außerdem wird ein neues Block-Diagonalisierungsverfahren in der Arbeitsgruppe RAUHUT entwickelt, das in diesem Verfahren eingesetzt werden kann und das wesentlich weniger Rechenzeit als die konventionellen Diagonalisierer benötigt. Für den Fall von starken Resonanzen zwischen verschiedenen Schwingungszuständen können natürlich auch Multireferenzverfahren, gegebenenfalls mit Zustandsmittelung (*state averaged*), wie z. B. VMCSF²⁷⁻³² oder VMRCI,^{32,33} verwendet werden. Des Weiteren legte die Implementierung der Konfigurationsselektion für multiple Zustände in das in dieser Arbeit neu entwickelte VCI-Programm einen wichtigen Grundstein für weitere Arbeiten. So konnte das VMCSF- und VMRCI-Verfahren durch MEIER³² einfach in das neue VCI-Programm integriert werden, wodurch die in der vorliegenden Arbeit erzielten Beschleunigungen auch für diese Programme verwendbar waren.

4.1.3 Bestimmung von Raman Aktivitäten

In diesem Kapitel wird die Implementierung der Raman Aktivitäten beschrieben und verifiziert. Die Herleitung der Theorie orientiert sich dabei an der Veröffentlichung von CHRISTIANSEN.⁷² Der Übergang zwischen zwei Schwingungszuständen wird bei der Raman Spektroskopie durch ein induziertes Dipolmoment μ_{ind} hervorgerufen, welches von der Polarisierbarkeit α des betrachteten Moleküls und dem elektrischen Feld E abhängig ist.

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E \quad (4.2)$$

Der statische Polarisierbarkeitstensor kann durch zweifaches Differenzieren der elektronischen Wellenfunktion in alle Raumrichtungen nach dem elektrischen Feld erhalten

werden.^b Die Unterschiede zwischen statischen und dynamischen Polarisierbarkeiten können in Ref. 73 nachvollzogen werden. In dieser Arbeit werden ausschließlich statische Polarisierbarkeiten verwendet. Der Polarisierbarkeitstensor kann entsprechend wieder in einer Mehrmoden-Entwicklung in Normalkoordinaten dargestellt werden. Im Gegensatz zur Potentialentwicklung muss jedoch der Term nullter Ordnung berücksichtigt werden.

$$\alpha_{\sigma\rho}(\vec{q}) = \underbrace{\alpha_{\sigma\rho}(\vec{0})}_{0D} + \underbrace{\sum_i \alpha_{\sigma\rho,i}(q_i)}_{1D} + \underbrace{\sum_{i<j} \alpha_{\sigma\rho,ij}(q_i, q_j)}_{2D} + \underbrace{\sum_{i<j<k} \alpha_{\sigma\rho,ijk}(q_i, q_j, q_k)}_{3D} + \dots \quad (4.3)$$

mit $\sigma, \rho \in x, y, z$

Die Übergangspolarisierbarkeit $\alpha_{\sigma\rho}^{IF}$ wird durch Bildung des Übergangsmatrixelementes in Gl. 4.4 zwischen dem initialen Schwingungszustand Ψ^I und dem finalen Schwingungszustand Ψ^F unter Verwendung des Polarisierbarkeits-Operators $\alpha_{\sigma\rho}$ erhalten. Im Fall von zustandsspezifischen Schwingungswellenfunktionen, welche in der vorliegenden Arbeit Verwendung finden, muss zusätzlich noch die Überlappungsmatrix der Modals verwendet werden, um die Unterschiede in den Modals der beiden Schwingungswellenfunktionen zu berücksichtigen.

$$\alpha_{\sigma\rho}^{IF} = \langle \Psi^F | \alpha_{\sigma\rho}(\vec{q}) | \Psi^I \rangle \quad (4.4)$$

Aus der Übergangspolarisierbarkeit können die kontrahierten Größen a und γ^2 bestimmt werden,

$$a = \frac{1}{3} (\alpha_{xx}^{IF} + \alpha_{yy}^{IF} + \alpha_{zz}^{IF}) \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \gamma^2 = & \frac{1}{2} (|\alpha_{xx}^{IF} - \alpha_{yy}^{IF}|^2 + |\alpha_{yy}^{IF} - \alpha_{zz}^{IF}|^2 + |\alpha_{zz}^{IF} - \alpha_{xx}^{IF}|^2) \\ & + 3 (|\alpha_{xy}^{IF}|^2 + |\alpha_{yz}^{IF}|^2 + |\alpha_{xz}^{IF}|^2) \end{aligned} \quad (4.6)$$

welche dann zusammen mit der anharmonischen Schwingungsfrequenz ν^{FI} genutzt werden können, um die Raman Aktivität S zu berechnen.

$$S = \frac{2\nu^{FI}}{\hbar} (45a^2 + 7\gamma^2) \quad (4.7)$$

Des Weiteren kann das Depolarisationsverhältnis ρ bestimmt werden.

$$\rho = \frac{3\gamma^2}{45a^2 + 4\gamma^2} \quad (4.8)$$

^bBei dynamischen Polarisierbarkeiten wird noch die Frequenz des verwendeten Lasers berücksichtigt.

Die hier bestimmten Raman Aktivitäten sind unabhängig von dem verwendeten Laser und entsprechen den Stokes-Linien im Spektrum. Die berechneten Raman Aktivitäten unterscheiden sich jedoch von den experimentellen Werten. Zum einen spielt im Experiment die Frequenz des verwendeten Lasers eine große Rolle, da dieser die Polarisierbarkeiten beeinflusst. Um besser mit einem konkreten Experiment vergleichen zu können, müssten dynamische Polarisierbarkeiten berechnet werden. Zum anderen fließt auch noch die Strahlungsintensität des verwendeten Lasers in die resultierende Raman-Streuung ein. Des Weiteren können im Experiment noch Temperatureffekte hinzu kommen.

Verifizierung der Implementierung

Zur Verifizierung der Implementierung wird mit den Ergebnissen aus der Arbeit von CHRISTIANSEN,⁷² sowie mit den darin enthaltenen experimentellen Daten verglichen. Da die berechneten Raman Aktivitäten, sowie das Depolarisationsverhältnis, unabhängig von dem verwendeten Laser sind, gibt es nur wenige experimentelle Daten, aus denen diese gerätespezifischen Parameter herausgerechnet wurden. In der Arbeit von CHRISTIANSEN⁷² wurden H₂O und H₂CO betrachtet. Die Potentialflächen dieser beiden Moleküle wurden durch eine Taylor-Entwicklung vierten Grades (QFF) beschrieben. Außerdem wurden in der Arbeit von CHRISTIANSEN⁷² hauptsächlich dynamische Polarisierbarkeiten bestimmt, in welche die Frequenz des verwendeten Lasers mit einfließt. Je nach verwendetem Laser können dadurch die berechneten Raman Aktivitäten variieren. Der Fokus der vorliegenden Arbeit ist es, experimentell unabhängige Raman Aktivitäten zu bestimmen. Deshalb wurden ausschließlich statische Polarisierbarkeiten bestimmt, wodurch nur mit den CCSD-Ergebnissen für statische Polarisierbarkeiten aus Ref. 72 verglichen werden darf. Die Polarisierbarkeiten für die Flächen aus Ref. 72 wurden durch analytische Gradienten bestimmt. Die Gradienten beziehen sich dabei auf die zweifache Differentiation der elektronischen Wellenfunktion nach dem elektrischen Feld in alle Raumrichtungen. Die VCI-Entwicklung wurde für H₂O nach den Dreifachanregungen und für H₂CO nach den Vierfachanregungen abgebrochen.

Um mit den Ergebnissen von CHRISTIANSEN⁷² vergleichen zu können, wurde aus den in dieser Arbeit über eine Mehrmoden-Entwicklung bestimmten Potentialflächen ein QFF generiert. Aus diesem Grund wurden auch die Einstellungen in den VCI-Rechnungen so gewählt, dass diese grundzustandsspezifisch und ohne Konfigurationsselektion arbeiten, sowie ein konventioneller Diagonalisierer für die Bestimmung der VCI-Eigenwerte verwendet wird. Analytische Gradienten für Polarisierbarkeiten sind innerhalb von

MOLPRO³⁹ nur für HF und MP2 vorhanden. Zu Vergleichszwecken wurden auch numerische Gradienten für andere Elektronenstrukturmethoden bestimmt. Da die numerischen Gradienten nicht nur für eine einzelne Struktur bestimmt wurden, sondern ganze Gradientenflächen benötigt wurden, soll im Folgenden noch etwas genauer auf die Vorgehensweise eingegangen werden.

Für die statischen Polarisierbarkeiten werden, wie oben bereits erwähnt, die zweiten Ableitungen der elektronischen Wellenfunktion nach dem elektrischen Feld benötigt. Die erste Ableitung nach dem elektrischen Feld entspricht den Dipolmomenten, welche für alle hier verwendeten Elektronenstrukturmethoden als analytische Ableitung zur Verfügung standen. Auf Basis dieser ersten analytischen Ableitungen wurden numerische zweite Ableitungen mit einer Fünfpunktformel berechnet.

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = \frac{-f(x+2h) + 8f(x+h) - 8f(x-h) + f(x-2h)}{12h} \quad (4.9)$$

Die Schrittweite h ist bei der Bestimmung numerischer Gradienten eine kritische Größe und muss deshalb sorgfältig gewählt werden. Die Auswirkungen der Schrittweite wurden an der Gleichgewichtsgeometrie getestet. Dabei lieferte ein Wert von $h = 0.005$ die besten Ergebnisse im Vergleich zu den vorhandenen analytischen Polarisierbarkeiten auf HF und MP2-Niveau. Für H_2O als auch für H_2CO ist der Polarisierbarkeitstensor an der Gleichgewichtsstruktur diagonal. Um die Schrittweite für CCSD und B3LYP zu überprüfen, konnte das Rauschen des numerischen Ansatzes in den nicht-Diagonalelementen betrachtet werden. Auch bei diesem Test lieferte eine Schrittweite von $h = 0.005$ für beide Moleküle die besten Ergebnisse für den Polarisierbarkeitstensor. Diese Schrittweite wurde für alle Punkte der Polarisierbarkeitsflächen verwendet, da es mit dem vorhandenen Flächengenerator nicht möglich ist, mehrere Schrittweiten für unterschiedliche Bereiche der Flächen zu definieren. Wie sich bei den noch folgenden Tests des numerischen Ansatzes jedoch herausgestellt hat, ist dies für H_2O und H_2CO eine akzeptable Näherung.

Um den Polarisierbarkeitstensor für eine beliebige Molekülgeometrie zu erhalten, muss numerisch in alle drei Raumrichtungen x , y und z hinsichtlich eines elektrischen Feldes differenziert werden. Unter Verwendung der obigen Fünfpunktformel werden dadurch zwölf zusätzliche Elektronenstrukturechnungen mit ersten analytischen Ableitungen benötigt. Dies erhöht die Rechenzeit von Potentialflächen auf mehr als das 13-fache der reinen Energiefläche und ist somit nur für kleine Moleküle und nicht zu hoch korrelierte Elektronenstrukturmethoden durchführbar. Die numerische Bestimmung der Polarisierbarkeitsflächen ist somit kein praktikabler Ansatz, da die Rechenzeit viel zu stark mit

der Systemgröße ansteigt und wird hier deshalb nur zu Vergleichszwecken durchgeführt. Eine weitere Einschränkung, die aus programm-technischen Gründen getroffen werden musste, ist dass die Symmetrie innerhalb der Elektronenstrukturrechnungen deaktiviert werden musste. Dies hatte zur Folge, dass das numerische Rauschen in den Polarisierbarkeiten etwas zunahm. Durch das Anlegen des elektrischen Feldoperators in eine Raumrichtung kann es passieren, dass die Symmetrie des elektronischen Gesamtoperators reduziert wird. Diese Reduktion der Symmetrie kann in jedem Punkt der Fläche anders ausfallen. Der vorhandene Flächengenerator kann dies den Elektronenstrukturrechnungen nicht automatisiert mitteilen, weshalb die Symmetrie des Elektronenstrukturprogramms deaktiviert werden musste.

Tabelle 4.3: Vergleich der Raman Aktivitäten ($\text{\AA}^4/\text{amu}$, linke Spalte) und des Depolarisationsverhältnisses (rechte Spalte) für H_2O und H_2CO zwischen analytischen und numerischen Polarisierbarkeitsflächen auf MP2-Niveau.

Mode	H_2O				Mode	H_2CO			
	CCSD d-aug-cc-pVTZ ^a					CCSD aug-cc-pVTZ ^a			
	MP2 analyt. ^b		MP2 numer. ^b			MP2 analyt. ^b		MP2 numer. ^b	
ν_1	23.18	0.750	23.24	0.750	ν_1	0.55	0.750	0.58	0.750
ν_2	113.50	0.039	113.75	0.039	ν_2	1.16	0.750	1.25	0.750
ν_3	0.90	0.709	0.91	0.701	ν_3	10.81	0.370	11.24	0.360
					ν_4	6.93	0.226	7.00	0.216
					ν_5	198.25	0.092	201.12	0.093
					ν_6	75.55	0.750	77.49	0.750

^a Methode für die PES.

^b Methode für die Polarisierbarkeitsflächen.

In Tabelle 4.3 wird der numerische Ansatz für die Polarisierbarkeitsflächen auf MP2-Niveau gegen die implementierten analytischen Gradienten für MP2 überprüft. Die maximale absolute Abweichung des numerischen Ansatzes für H_2O liegt bei $0.25 \text{\AA}^4/\text{amu}$ in den Raman Aktivitäten und damit unter einem Prozent. Die maximale prozentuale Abweichung (ν_3) beträgt 1.1%. Die berechneten Depolarisationsverhältnisse stimmen für H_2O nahezu überein. Bei H_2CO ist die maximale absolute Abweichung mit $2.87 \text{\AA}^4/\text{amu}$ in den Raman Aktivitäten etwas höher als bei H_2O . Die maximale prozentuale Abweichung (ν_3) liegt bei knapp 4%. Für die anderen Schwingungsmoden liegt die Abweichung

des numerischen Ansatzes jedoch deutlich unter 4%. Die Depolarisationsverhältnisse unterscheiden sich auch bei H₂CO kaum. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der gewählte numerische Ansatz gut geeignet ist, um die fehlenden analytischen Gradienten zu ersetzen.

Nachdem der Ansatz für die Bestimmung der statischen Polarisierbarkeitsflächen beschrieben wurde, werden im Folgenden nun die Ergebnisse für H₂O und H₂CO mit den vorhandenen experimentellen Daten und den theoretischen Ergebnissen aus Ref. 72 verglichen. In Tabelle 4.4 werden die Ergebnisse für H₂O präsentiert. Die experimentel-

Tabelle 4.4: Vergleich der Raman Aktivitäten ($\text{\AA}^4/\text{amu}$, linke Spalte) und des Depolarisationsverhältnisses (rechte Spalte) zu experimentellen Daten und Ref. 72 für H₂O.

Mode	Exp. ^c		CCSD d-aug-cc-pVTZ ^a					
			CCSD ^b Ref. 72	CCSD numer. ^b	HF analyt. ^b			
ν_1	19.0±2.0		27.10	0.750	27.45	0.750	31.82	0.750
ν_2	111.0±12.0	0.034	115.00	0.048	109.57	0.052	106.12	0.072
ν_3	0.9±0.2	0.726	1.03	0.732	1.02	0.741	1.14	0.710

Mode	CCSD d-aug-cc-pVTZ ^a				B3LYP aug-cc-pVTZ ^a	
	MP2 analyt. ^b		MP2 numer. ^b		B3LYP numer. ^b	
ν_1	23.18	0.750	23.24	0.750	28.78	0.750
ν_2	113.50	0.039	113.75	0.039	108.53	0.061
ν_3	0.90	0.709	0.91	0.701	1.27	0.748

^a Methode für die PES.

^b Methode für die Polarisierbarkeitsflächen.

^c Von Ref. 72. Original aus Ref. 74 und 75

len Raman Aktivitäten haben bei allen Schwingungsmoden relativ große Fehlerbalken (> 10%). Dadurch ist ein exakter Vergleich mit den simulierten Raman Aktivitäten nur schwer möglich, jedoch können die experimentellen Daten als Tendenz dienen. Die Raman Aktivitäten und Depolarisationsverhältnisse basierend auf den numerischen CCSD Polarisierbarkeiten stimmen nahezu mit den Ergebnissen aus Ref. 72 überein. Nur die Raman Aktivitäten für die Schwingungsmode ν_2 unterscheiden sich etwas stärker. In diesem Fall

unterscheiden sich auch die Schwingungsfrequenzen der beiden Rechnungen um 19 cm^{-1} . Die Schwingungswellenfunktion kann über das berechnete Übergangsmatrixelement aus Gl. 4.4 einen starken Einfluss auf die Ergebnisse haben, wodurch die beobachteten Unterschiede zustande kommen können. Die Raman Aktivitäten liegen für beide Fälle jedoch innerhalb des experimentellen Fehlerbalkens. Vergleicht man die Resultate der HF und MP2 Polarisierbarkeiten mit den CCSD-Ergebnissen dieser Arbeit, so verhalten sich diese gegenläufig. Für die Moden ν_1 und ν_3 erhöhen sich die Raman Aktivitäten für HF und verringern sich für MP2. Für die Schwingungsmode ν_2 ist der Trend genau umgekehrt. Die Ergebnisse für B3LYP stimmen für H_2O fast mit den CCSD-Ergebnissen überein, wobei die Berechnung der Potentialenergie- und Polarisierbarkeitsflächen auf B3LYP-Niveau wesentlich weniger Rechenzeit erfordert. Die Raman Aktivität für die Mode ν_1 liegt in allen Simulationen wesentlich höher als der experimentelle Wert. Dies kann natürlich daraus resultieren, dass schon die Energiepotentiale aufgrund der niedrigen Elektronenstruktur-niveaus keine besonders gute Beschreibung der Schwingungswellenfunktion liefern, welche maßgeblich für die Genauigkeit der Ergebnisse verantwortlich ist. Des Weiteren werden die Schwingungswellenfunktionen durch die Verwendung eines QFF im VCI-Verfahren im Vergleich zu einer Mehrmoden-Entwicklung schlechter beschrieben, wodurch die Genauigkeit weiter reduziert wird. Grundsätzlich liefern die Implementierung der Raman Aktivitäten und Depolarisationsverhältnisse dieser Arbeit sinnvolle Ergebnisse für H_2O im Vergleich zu Ref. 72 und den experimentellen Daten.

Tabelle 4.5: Vergleich der relativen Raman Aktivitäten (%) zu experimentellen Daten und Ref. 72 für H_2O .

Mode	Exp. ^d	CCSD d-aug-cc-pVTZ ^a				B3LYP aug-cc-pVTZ ^a
		CCSD ^b	Ref. 72	CCSD ^c	HF ^b	MP2 ^b
ν_1	17.1	23.6	25.2	30.2	20.5	26.7
ν_2	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ν_3	0.8	0.9	0.9	1.1	0.8	1.2

^a Methode für die PES.

^b Methode für die Polarisierbarkeitsflächen. Analytische Gradienten.

^c Methode für die Polarisierbarkeitsflächen. Numerische Gradienten.

^d Von Ref. 72. Original aus Ref. 74 und 75

Betrachtet man die Raman Aktivitäten relativ zur größten Intensität, wie in Tabelle 4.5 gezeigt, so liegen für alle Methoden die Raman Aktivitäten etwa im gleichen Größenverhältnis vor. Nur für die Polarisierbarkeiten auf HF-Niveau sind die Größenverhältnisse der Raman Aktivitäten etwas verschoben. Dies liegt in diesem Fall an der fehlenden Korrelationsenergie. Da die Intensitäten von Schwingungsmoden jedoch häufig nur als *weak*, *medium* oder *strong* angegeben werden, ist im Fall von H₂O auch dies ausreichend.

Bevor nun die Ergebnisse für die Raman Aktivitäten und Depolarisationsverhältnisse von H₂CO betrachtet werden, wird noch ein Blick auf die Schwingungsfrequenzen von H₂CO für unterschiedliche Potentiale geworfen. In Tabelle 4.6 sollen die Schwingungsfrequenzen

Tabelle 4.6: Vergleich verschiedener VCI-Schwingungsfrequenzen für unterschiedliche Potentialflächen zu experimentellen Daten und zu Ref. 72 für H₂CO in cm⁻¹.

Mode	Exp. ^a	VCI[6] ^b Ref. 72	VCI[4] QFF ^c	VCI[4] CCSD ^d
ν_1	1167	1177	1184	1188
ν_2	1249	1251	1255	1258
ν_3	1500	1515	1511	1515
ν_4	1746	1801	1788	1789
ν_5	2782	2842	2827	2818
ν_6	2843	2871	2881	2878

^a Aus Ref. 76.

^b QFF CCSD aug-cc-pVTZ PES.

^c QFF CCSD aug-cc-pVTZ PES, generiert aus einer Mehrmoden-Entwicklung.

^d CCSD aug-cc-pVTZ PES, 3D-Mehrmoden-Entwicklung.

für H₂CO nur qualitativ verglichen werden, weshalb auch keine Nachkommastellen angegeben sind. CHRISTIANSEN hat in seiner Arbeit⁷² gezeigt, dass die VCI-Entwicklung für H₂CO nach den Quadruples abgebrochen werden kann, da sich für höhere Anregungen nur kleine Änderungen in den Nachkommastellen ergeben, welche bei diesem Vergleich sowieso nicht betrachtet werden. Vergleicht man die experimentellen Daten mit den Schwingungsfrequenzen aus Ref. 72, so fällt deutlich auf, dass die höher liegenden Fundamentalbanden ν_4 , ν_5 und ν_6 stark von den tatsächlich messbaren Schwingungsfrequenzen

abweichen. Dies deutet schon darauf hin, dass die Potentialfläche keine gute Qualität hat, da die VCI[6]-Rechnung für H_2CO einen vollständigen Konfigurationsraum besitzt. Insbesondere die Mode ν_5 weicht mit 60 cm^{-1} stark vom Experiment ab. Betrachtet man die VCI[4]-Rechnung, welche auf einem QFF aus einer Mehrmoden-Entwicklung basiert, so ist im Vergleich zu den Ergebnissen aus Ref. 72 ein deutlicher Unterschied in den Schwingungsfrequenzen zu erkennen. Insbesondere die Moden ν_4 und ν_5 werden durch dieses QFF besser beschrieben. Die Mode ν_6 wird hingegen etwas schlechter beschrieben als in Ref. 72. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es deutliche Unterschiede in den Potentialflächen gibt. In Spalte 5 sind die VCI-Ergebnisse für eine 3D-Mehrmoden-Entwicklung (kein QFF) gezeigt. Vergleicht man diese mit den Ergebnissen aus Spalte 4, in welcher diese 3D-Mehrmoden-Entwicklung auf ein QFF reduziert wurde, so zeigt sich insbesondere für die problematische Mode ν_5 eine deutliche Verbesserung durch die Mehrmoden-Entwicklung. Dennoch sind die Schwingungsfrequenzen von allen drei VCI-Rechnung noch relativ weit vom Experiment entfernt. Dies resultiert aus dem verwendeten Elektronenstrukturniveau (CCSD/aug-cc-pVTZ), welches durch höhere CC-Terme und einem größeren Basissatz bzw. der Verwendung von explizit korrelierten Methoden verbessert werden könnte.

In Tabelle 4.7 sind nun die Raman Aktivitäten und Depolarisationsverhältnisse von H_2CO für verschiedene Potentialansätze dargestellt. Da für H_2CO keine geräteunabhängigen experimentellen Raman Aktivitäten vorliegen, kann nur zu Ref. 72 verglichen werden. Wie sich schon bei dem vorangegangenen Vergleich der Schwingungsfrequenzen gezeigt hat, ergeben die Potentiale unterschiedliche Schwingungswellenfunktionen, welche maßgeblich für die Genauigkeit der Raman Aktivitäten verantwortlich sind. Somit lässt sich daraus schon schließen, dass die Raman Aktivitäten nicht exakt übereinstimmen können. Vergleicht man die Raman Aktivitäten für die numerischen CCSD Polarisierbarkeiten mit den Ergebnissen aus Ref. 72, so zeigen sich hauptsächlich für die höher liegenden Schwingungsmoden ν_4 bis ν_6 Unterschiede in den Raman Aktivitäten. Diese können durchaus durch die Unterschiede in den Schwingungswellenfunktionen zustande kommen. Der gegenläufige Trend der HF und MP2 Raman Aktivitäten im Vergleich zu den CCSD-Resultaten, wie bereits in Tabelle 4.4 für H_2O beobachtet, ist auch für H_2CO gegeben. Die Raman Aktivitäten auf B3LYP-Niveau stimmen für H_2CO nicht mehr so gut mit den CCSD-Ergebnissen überein, wie für H_2O . Insbesondere für die Moden ν_5 und ν_6 liegen die Ergebnisse für die Raman Aktivitäten deutlich höher. Vergleicht man zwischen den unterschiedlichen Polarisierbarkeitsflächen, so liegen die Raman Aktivitäten aller Schwingungsmoden immer im gleichen Bereich.

Tabelle 4.7: Vergleich der Raman Aktivitäten ($\text{\AA}^4/\text{amu}$, linke Spalte) und des Depolarisationsverhältnisses (rechte Spalte) zu Ref. 72 für H_2CO .

Mode	CCSD aug-cc-pVTZ ^a					
	CCSD ^b Ref. 72		CCSD numer. ^b		HF analyt. ^b	
ν_1	0.24	0.750	0.20	0.750	0.00	0.750
ν_2	1.28	0.750	1.22	0.750	1.08	0.750
ν_3	10.06	0.406	10.49	0.380	9.79	0.367
ν_4	9.60	0.225	9.77	0.224	15.75	0.228
ν_5	182.00	0.094	173.72	0.097	171.00	0.110
ν_6	74.10	0.750	64.08	0.750	55.28	0.750

Mode	CCSD aug-cc-pVTZ ^a				B3LYP aug-cc-pVTZ ^a	
	MP2 analyt. ^b		MP2 numer. ^b		B3LYP numer. ^b	
ν_1	0.55	0.750	0.58	0.750	0.43	0.750
ν_2	1.16	0.750	1.25	0.750	1.39	0.750
ν_3	10.81	0.370	11.24	0.360	9.79	0.423
ν_4	6.93	0.226	7.00	0.216	8.61	0.379
ν_5	198.25	0.092	201.12	0.093	207.05	0.105
ν_6	75.55	0.750	77.49	0.750	76.13	0.750

^a Methode für die PES.^b Methode für die Polarisierbarkeitsflächen.

Nur die Schwingungsmode ν_4 schwankt recht stark mit der Wahl der verwendeten Elektronenstrukturmethode. Offenbar beinhalten diese Polarisierbarkeitsflächen starke Korrelationseffekte.

Zusammengefasst liefern die implementierten Raman Aktivitäten und Depolarisationsverhältnisse für H_2O und H_2CO sinnvolle Ergebnisse. Die numerische Bestimmung der Polarisierbarkeitsflächen liefert zuverlässige Ergebnisse, jedoch ist diese aufgrund der hohen Rechenzeit für größere Moleküle nicht praktikabel. Um eine hohe Genauigkeit für größere Moleküle erzielen zu können, würden analytische Polarisierbarkeiten für höher korrelierte Elektronenstrukturmethoden innerhalb von MOLPRO³⁹ benötigt. Wie gezeigt werden konnte, hängt die Qualität der Ergebnisse maßgeblich von den Potentialflächen

(Polarisierbarkeits-, sowie Energieflächen) ab. Außerdem hat auch die Schwingungswellenfunktion einen deutlichen Einfluss auf die Ergebnisse. Die Depolarisationsverhältnisse sind im Gegensatz zu den Raman Aktivitäten wesentlich weniger sensitiv bezüglich der Schwingungswellenfunktion und der Potentialflächen. Die Raman Aktivitäten basierend auf HF oder MP2 Polarisierbarkeitsflächen können als gute Abschätzung der relativen Intensitäten im Spektrum dienen.

4.1.4 Schwingungsgemittelte Rotationskonstanten

Die implementierte Bestimmung der schwingungsgemittelten Rotationskonstanten verläuft nach dem von CSÁSZÁR⁷⁷ vorgestellten Verfahren, welches erweitert wurde, um eingeführte Näherungen zu kompensieren. Häufig werden Rotationskonstanten über den VPT2 Formalismus^{78–82} bestimmt, welcher eine Korrektur zu der Rotationskonstanten in der Gleichgewichtslage ($B_{e,\alpha}$) liefert. Bei wellenfunktionsbasierten Methoden können effektive Rotations-Hamilton-Operatoren für einen bestimmten Schwingungszustand I verwendet werden.

$$\hat{H}_{eff,I}^{rot} = A_I \hat{J}_x^2 + B_I \hat{J}_y^2 + C_I \hat{J}_z^2 + \sum_{\alpha\beta}^3 T_I^{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha^2 + \hat{J}_\beta^2)^2 + \dots \quad (4.10)$$

mit $\alpha, \beta \in x, y, z$

Die Konstanten A_I , B_I und C_I werden typischerweise als Rotationskonstanten bezeichnet. Die Kopplungskonstanten zwischen Rotationen, wie z. B. $T_I^{\alpha\beta}$, werden in den allermeisten Fällen vernachlässigt. Die Route, welche CSÁSZÁR⁷⁷ in seinem Verfahren einschlägt, verwendet den Watson-Operator für Rotationen ($J \neq 0$) und Schwingungen $\hat{H}^{vib-rot}$ unter Berücksichtigung der Eckart-Bedingungen (s. Kapitel 2.3.1).

$$\hat{H}^{vib-rot} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) - \frac{1}{8} \sum_{\alpha}^3 \mu_{\alpha\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V(\vec{q}) \quad (4.11)$$

Vergleicht man diesen Operator mit dem Watson-Operator für die reine Schwingungsbewegung in Gl. 4.12, so ist leicht zu erkennen, dass sich diese beiden Operatoren nur in ihrem ersten Term unterscheiden.

$$\hat{H}^{vib} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta - \frac{1}{8} \sum_{\alpha}^3 \mu_{\alpha\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V(\vec{q}) \quad (4.12)$$

Betrachtet man den ersten Term aus Gl. 4.11 genauer, so lässt sich der Zusammenhang zwischen den beiden Operatoren gut verstehen. Für den reinen Schwingungsfall ($J = 0$) bleibt nur der letzte Term in Gl. 4.13 erhalten.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \hat{J}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{J}_\beta \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \hat{J}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{J}_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta \end{aligned} \quad (4.13)$$

Mit den Schwingungswellenfunktionen kann der Watson-Operator für Rotationen und Schwingungen für jeden beliebigen Schwingungszustand I über die Bildung eines Erwartungswertes schwingungsgemittelt werden. Dabei liefert der reine Schwingungsanteil des Operators den Energieeigenwert E_I^{vib} des Schwingungszustandes I . Übrig bleiben die Rotationsterme, welche gelöst werden müssen, um die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten zu bestimmen. Die genaue Form der Größen $\mu_{\alpha\beta}$ und $\hat{\pi}_\alpha$ bzw. $\hat{\pi}_\beta$ wurden bereits in Kapitel 2.10.2 bei der Beschreibung der VAM-Terme erläutert. Wichtig ist, dass der Coriolis-Kopplungsoperator $\hat{\pi}$ Anteile im komplexen Zahlenraum enthält.

$$\begin{aligned} \langle \Psi^I | \hat{H}^{vib-rot} | \Psi^I \rangle &= E_I^{vib} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \hat{J}_\alpha \langle \Psi^I | \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta | \Psi^I \rangle \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \langle \Psi^I | \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} | \Psi^I \rangle \hat{J}_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \hat{J}_\alpha \langle \Psi^I | \mu_{\alpha\beta} | \Psi^I \rangle \hat{J}_\beta \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$= E_I^{vib} - \sum_{\alpha\beta}^3 \langle \Psi^I | \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} | \Psi^I \rangle \hat{J}_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta}^3 \hat{J}_\alpha \langle \Psi^I | \mu_{\alpha\beta} | \Psi^I \rangle \hat{J}_\beta \quad (4.15)$$

Die Arbeit von CSÁSZÁR⁷⁷ fokussiert sich rein auf dreiatomige Moleküle. Um die Analogie der obigen Gleichung zu dem effektiven Rotations-Hamilton-Operator in Gl. 4.10 gut zu erkennen, soll nun im Folgenden auch ein dreiatomiges Molekül in der xy -Ebene betrachtet werden. Dies führt dazu, dass einige Terme verschwinden ($\hat{\pi}_x = \hat{\pi}_y = 0$ und $\mu_{xz} = \mu_{zx} = \mu_{yz} = \mu_{zy} = 0$).

$$\begin{aligned} \langle \Psi^I | \hat{H}^{vib-rot} | \Psi^I \rangle &= E_I^{vib} - \langle \Psi^I | \hat{\pi}_z \mu_{zz} | \Psi^I \rangle \hat{J}_z + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^3 \langle \Psi^I | \mu_{\alpha\alpha} | \Psi^I \rangle \hat{J}_\alpha^2 \\ &+ \frac{1}{2} \langle \Psi^I | \mu_{xy} | \Psi^I \rangle \left(\hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_x \right) \end{aligned} \quad (4.16)$$

CSÁSZÁR⁷⁷ vernachlässigt nun den zweiten und vierten Term in Gl. 4.16. Der zweite Term enthält die Coriolis-Kopplung, welche aufgrund der komplexen Form schwer zu lösen ist

und der vierte Term enthält die nicht-diagonalen Rotationskopplungselemente. Dadurch reduziert sich Gl. 4.16 zu:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^I | \hat{H}^{vib-rot} | \Psi^I \rangle &\approx E_I^{vib} + \frac{1}{2} \langle \Psi^I | \mu_{xx} | \Psi^I \rangle \hat{J}_x^2 + \frac{1}{2} \langle \Psi^I | \mu_{yy} | \Psi^I \rangle \hat{J}_y^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle \Psi^I | \mu_{zz} | \Psi^I \rangle \hat{J}_z^2 \end{aligned} \quad (4.17)$$

Diese Gleichung hat eine sehr analoge Form wie der effektive Rotations-Hamilton-Operator in Gl. 4.10. Somit ergeben sich die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten zu:

$$A_I \approx \frac{1}{2} \langle \Psi^I | \mu_{xx} | \Psi^I \rangle \quad B_I \approx \frac{1}{2} \langle \Psi^I | \mu_{yy} | \Psi^I \rangle \quad C_I \approx \frac{1}{2} \langle \Psi^I | \mu_{zz} | \Psi^I \rangle \quad (4.18)$$

Wie CSÁSZÁR⁷⁷ selbst schreibt, führt die Vernachlässigung der Coriolis-Kopplung zu einem nicht-vernachlässigbaren Fehler, wodurch nicht direkt mit dem Experiment verglichen werden kann. Für den Fall eines dreiatomigen Moleküls in Standardorientierung hat die Coriolis-Kopplung nur eine Auswirkung auf die Rotationskonstante C . Um diese Näherung zu kompensieren, wurde in dieser Arbeit ein störungstheoretischer Korrekturterm für die Coriolis-Kopplung $\mu_{\alpha\alpha}^{\text{corio}}$ eingeführt.

$$\mu_{\alpha\alpha}^{\text{corio}} = - \sum_k^N \left(\frac{2B_{e,\alpha}^2}{\omega_k} \right) \sum_l^N (\zeta_{kl}^\alpha)^2 \left(\frac{3\omega_k^2 + \omega_l^2}{\omega_k^2 - \omega_l^2} \right) \quad (4.19)$$

Dieser störungstheoretische Korrekturterm wurde dem Buch von ALIEV¹ bei der störungstheoretischen Behandlung der Rotations-Schwingungskopplung entnommen. Dabei ist $B_{e,\alpha}$ die Rotationskonstante des Gleichgewichtszustandes und ω_k die harmonische Schwingungsfrequenz der k -ten Fundamentalbande. Die Form der Konstanten ζ_{kl}^α wurde bereits in Kapitel 2.10.2 genauer erläutert und soll hier nicht wiederholt werden.

Überprüfung des implementierten Ansatzes

Zur Überprüfung des neuen Ansatzes wird im Folgenden mit experimentellen Werten⁸³ und simulierten schwingungsgemittelten Rotationskonstanten⁸³ verglichen. Getestet wurden die Moleküle H_2O , H_2CO und HOF , sowie verschiedene Isotopologe dieser drei Moleküle. Insgesamt wurden dadurch acht verschiedene Moleküle betrachtet. Dabei wurden immer die Rotationskonstanten für den Schwingungsgrundzustand betrachtet. Die Potentialenergieflächen für die dreiatomigen Moleküle wurden für alle Dimensionen der Mehrmoden-Entwicklung auf CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau bestimmt. Für die

Potentiale von H_2CO und dessen Isotopologe wurde der Multi-Level Ansatz verwendet. Die 1D-Terme der Mehrmoden-Entwicklung wurden auf CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau und die höher dimensionalen Flächen auf CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12 Niveau berechnet. Für alle Potentiale wurden zusätzlich Schwingungs-Rotationskopplungsflächen bestimmt, welche für die Transformation der Potentialflächen zwischen Isotopologen wichtig sind. Außerdem wurden alle Potentiale bis zu den 4D-Termen entwickelt. Die Potentiale für H_2O und H_2CO , sowie deren Isotopologe, wurden aus der Potentialdatenbank^{70,71} der Arbeitsgruppe RAUHUT entnommen. Diese Potentiale wurden in den Arbeiten von MEIER^{42,60} zu der Koordinatentransformation von Potentialenergieflächen bestimmt. Die Potentiale für HOF und dessen Isotopologe wurden innerhalb dieser Arbeit bestimmt.

Im Folgenden wird mit den simulierten schwingungsgemittelten Rotationskonstanten aus Ref. 83 verglichen, die durch einen anderen theoretischen Ansatz bestimmt wurden, welcher hier noch etwas genauer beschrieben werden soll. Die Rotationskonstanten für die Gleichgewichtslage $B_{e,\alpha}$ wurden auf fc-CCSD(T)/cc-pV ∞ Z Niveau bestimmt. Die Basisatzextrapolation wurde über die Basissätze von cc-pVTZ bis cc-pV6Z durchgeführt. Zusätzlich kamen noch Korrekturen zur Core Correlation $\Delta_{\text{core}}/\text{cc-pVQZ}$, Coupled-Cluster Triple Korrekturen $\Delta\text{T}/\text{cc-pVTZ}$ und Coupled-Cluster Quadruple Korrekturen $\Delta\text{Q}/\text{cc-pVDZ}$ hinzu, wodurch die Ergebnisse für die Rotationskonstanten der Gleichgewichtslage sehr genau sein sollten. Der Schwingungsbeitrag der Rotationskonstanten wurde mittels VPT2-Theorie auf Basis eines QFF's auf CCSD(T)/cc-pVQZ Niveau bestimmt. Für das QFF wurden alle Elektronen miteinander korreliert. Außerdem wurde noch ein elektronischer Beitrag ΔB_{el} zu den Rotationskonstanten berechnet, welcher üblicherweise vernachlässigt wird, da dieser sehr klein ist. Zur Bestimmung dieses elektronischen Beitrages wird der Rotations- g -Tensor benötigt, welcher durch zweifaches Differenzieren der elektronischen Wellenfunktion nach einem externen Magnetfeld erhalten wird. Die Berechnung dieses elektronischen Beitrages wurde auf fc-CCSD(T)/cc-pVQZ Niveau durchgeführt. Mit diesem sehr genauen, aber auch rechenzeit-intensiven Ansatz konnten sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Nach den Schlussfolgerungen von Ref. 83 wäre insbesondere eine Verbesserung im Schwingungsbeitrag zu den Rotationskonstanten nötig, um eine noch höhere Genauigkeit erreichen zu können.

Nachdem nun beide Ansätze zur Simulation der schwingungsgemittelten Rotationskonstanten bekannt sind, können die Ergebnisse dieser beiden Ansätze miteinander und mit den experimentellen Daten verglichen werden. In den folgenden Tabellen wird die prozentuale Abweichung zum Experiment immer in Klammern hinter den simulierten Rotationskonstanten angegeben. Um die Übersicht zu wahren, wird für die experimentellen Daten

auch Ref. 83 zitiert. In den folgenden drei Tabellen wird außerdem mit den Ergebnissen des VPT2-Programms⁵⁹ in MOLPRO³⁹ und den Rotationskonstanten für die Gleichgewichtslage ($B_{e,\alpha}$) auf CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau verglichen. Für die VPT2-Rechnungen wurde aus den Potentialen, welche in einer Mehrmoden-Entwicklung dargestellt sind, ein QFF generiert.

Tabelle 4.8: Schwingungsgemittelte Rotationskonstanten in GHz und prozentuale Abweichungen zum Experiment für H₂O und dessen Isotopologe. Vergleich mit den Ergebnissen aus Ref. 83, schwingungsgemittelten Rotationskonstanten für VTP2 und den Rotationskonstanten für die Gleichgewichtslage ($B_{e,\alpha}$).

H ₂ O				
Exp. ^a	Ref. 83	VCI	VPT2	$B_{e,\alpha}$
A 278.140	278.378 (0.09%)	277.855 (0.10%)	277.740 (0.14%)	284.740 (2.37%)
B 435.347	434.543 (0.18%)	434.667 (0.16%)	434.590 (0.17%)	436.876 (0.35%)
C 835.839	834.218 (0.19%)	831.949 (0.47%)	828.710 (0.85%)	817.663 (2.18%)
D ₂ O				
Exp. ^a	Ref. 83	VCI	VPT2	$B_{e,\alpha}$
A 145.258	145.304 (0.03%)	145.052 (0.14%)	145.031 (0.16%)	147.647 (1.65%)
B 218.038	217.703 (0.15%)	217.774 (0.12%)	217.756 (0.13%)	218.606 (0.26%)
C 462.279	462.227 (0.01%)	460.236 (0.44%)	459.365 (0.63%)	454.865 (1.60%)
HDO				
Exp. ^a	Ref. 83	VCI	VPT2	$B_{e,\alpha}$
A 192.056	192.247 (0.10%)	191.894 (0.08%)	191.842 (0.11%)	195.780 (1.94%)
B 272.912	272.470 (0.16%)	272.381 (0.20%)	272.273 (0.23%)	273.212 (0.11%)
C 701.932	701.091 (0.12%)	698.937 (0.43%)	697.184 (0.67%)	690.793 (1.59%)

^a Aus Ref. 83.

In Tabelle 4.8 sind die Ergebnisse für H₂O und dessen beide Isotopologe D₂O und HDO aufgelistet. Vergleicht man die relativen Abweichungen zum Experiment von Ref. 83 und den VCI-Ergebnissen miteinander, so liegen die relativen Abweichungen der Konstanten A und B im gleichen Bereich. Die relativen Abweichungen für die Rotationskonstante C liegen bei der Implementierung im VCI-Verfahren etwas höher als für Ref. 83. Wie zuvor bei der Besprechung der dreiatomigen Moleküle schon erwähnt, hat die Coriolis-Kopplung

in diesem Fall nur einen Einfluss auf die Rotationskonstante C . In der hier vorgestellten Theorie liegen die hauptsächlichen Näherungen in der Coriolis-Kopplung, wodurch die erhöhte Abweichung aus diesem Term resultieren wird. Dies könnte beispielsweise daher kommen, dass die Rotationskonstante für die Gleichgewichtslage nicht so hoch genau beschrieben wird, wie in Ref. 83. Für H_2O liegt für Ref. 83 der simulierte Wert der Rotationskonstanten C für die Gleichgewichtslage bei $B_{e,\alpha} = 822.675$ GHz, welcher somit nur eine relative Abweichung von 1.57% zum Experiment hat. Die relative Abweichung der Rotationskonstanten für die Gleichgewichtslage auf CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau liegt hingegen bei 2,18% und die absolute Abweichung beträgt ca. 5 GHz. In den störungstheoretischen Korrekturterm für die Coriolis-Kopplung, sowie in der VPT2-Theorie, gehen sowohl die Rotationskonstanten für die Gleichgewichtslage, als auch die harmonischen Schwingungsfrequenzen ein. Da in Ref. 83 ein extrem hohes Elektronenstrukturniveau verwendet wurde, sind diese Parameter besser beschrieben als bei den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Dennoch liegt die relative Abweichung der VCI-Ergebnisse zum Experiment unter 0.5%, welches ein sehr gutes Ergebnis ist. Die relativen Abweichungen der VPT2-Ergebnisse dieser Arbeit sind im Vergleich zu den VCI-Resultaten etwas erhöht. Die Rotationskonstante C hat auch in diesem Fall für H_2O und seine Isotopologe die größten relativen Abweichungen. Die Gründe dafür sind dieselben, wie für die VCI-Ergebnisse. Die relativen Abweichungen für die Rotationskonstanten der Gleichgewichtslage sind im Vergleich dazu deutlich erhöht. Der anharmonische Schwingungsbeitrag liefert, wie bereits in Ref. 83 geschlussfolgert, einen entscheidenden Beitrag für die Genauigkeit der Ergebnisse. Die relativen Abweichungen der Rotationskonstante B für die Gleichgewichtslage sind sehr gering, sogar wesentlich geringer als die entsprechenden Ergebnisse aus Ref. 83. Da das Elektronenstrukturniveau in Ref. 83 noch höher ist, als in der vorliegenden Arbeit, können diese geringen Abweichungen nur durch eine Fehlerkompensation zustande kommen.

In Tabelle 4.9 sind die Ergebnisse für H_2CO und dessen Isotopologe D_2CO und HDCO dargestellt. Die Ergebnisse von Ref. 83 sind in diesem Fall nahezu identisch mit den experimentellen Daten. Betrachtet man die VCI-Ergebnisse relativ zu den experimentellen Daten und Ref. 83, so liegen alle Abweichungen unter 0.4%. In diesem Fall sind die Abweichungen zum Experiment für die Rotationskonstanten A und B höher als für die Rotationskonstante C . Für H_2CO hat der Coriolis-Kopplungsterm auf alle drei Rotationskonstanten einen Einfluss. Nur in dem speziellen Fall für die dreiatomigen Moleküle sind alle ζ -Konstanten für die Rotationskonstanten A und B gleich null. Die VPT2-Ergebnisse

Tabelle 4.9: Schwingungsgemittelte Rotationskonstanten in GHz und prozentuale Abweichungen zum Experiment für H₂CO und dessen Isotopologe. Vergleich mit den Ergebnissen aus Ref. 83, schwingungsgemittelten Rotationskonstanten für VTP2 und den Rotationskonstanten für die Gleichgewichtslage ($B_{e,\alpha}$).

H ₂ CO					
Exp. ^a	Ref. 83	VCI	VPT2	$B_{e,\alpha}$	
A	34.004	34.008 (0.01%)	33.894 (0.32%)	33.890 (0.34%)	34.194 (0.56%)
B	38.834	38.832 (0.01%)	38.704 (0.34%)	38.695 (0.36%)	38.855 (0.05%)
C	281.971	282.034 (0.02%)	281.710 (0.09%)	281.794 (0.06%)	285.014 (1.08%)
D ₂ CO					
Exp. ^a	Ref. 83	VCI	VPT2	$B_{e,\alpha}$	
A	26.185	26.187 (0.01%)	26.101 (0.32%)	26.098 (0.33%)	26.336 (0.58%)
B	32.284	32.281 (0.01%)	32.173 (0.34%)	32.167 (0.36%)	32.301 (0.05%)
C	141.654	141.631 (0.02%)	141.371 (0.20%)	141.393 (0.18%)	142.617 (0.68%)
HDCO					
Exp. ^a	Ref. 83	VCI	VPT2	$B_{e,\alpha}$	
A	29.562	29.565 (0.01%)	29.467 (0.32%)	29.465 (0.33%)	29.730 (0.57%)
B	34.911	34.907 (0.01%)	34.791 (0.34%)	34.786 (0.36%)	34.931 (0.06%)
C	198.118	198.126 (0.00%)	197.837 (0.14%)	197.832 (0.14%)	199.668 (0.78%)

^a Aus Ref. 83.

liefern in diesem Fall das gleiche Verhalten und nahezu die gleichen Ergebnisse, wie das VCI-Verfahren. Im Vergleich zu den anharmonischen Ergebnissen sind die relativen Abweichungen der Rotationskonstanten der Gleichgewichtslage wiederum erhöht, außer für die Rotationskonstante B . Im Gegensatz zu H₂O und seinen Isotopologen sind die relativen Abweichungen zum Experiment jedoch generell geringer, woraus sich schließen lässt, dass für H₂CO und seine Isotopologe die anharmonischen Effekte auf die Rotationskonstanten geringer sind.

In Tabelle 4.10 sind die Ergebnisse für HOF und dessen Isotopolog DOF aufgelistet. Die relativen Abweichungen zu den experimentellen Daten für die Ergebnisse aus Ref. 83 sind für die Rotationskonstanten A und B wesentlich höher als für die Rotationskonstante

Tabelle 4.10: Schwingungsgemittelte Rotationskonstanten in GHz und prozentuale Abweichungen zum Experiment für HOF und dessen Isotopolog DOF. Vergleich mit den Ergebnissen aus Ref. 83, schwingungsgemittelten Rotationskonstanten für VPT2 und den Rotationskonstanten für die Gleichgewichtslage ($B_{e,\alpha}$).

HOF				
Exp. ^a	Ref. 83	VCI	VPT2	$B_{e,\alpha}$
A 25.510	25.571 (0.24%)	25.524 (0.06%)	25.520 (0.04%)	25.813 (1.19%)
B 26.761	26.818 (0.21%)	26.771 (0.04%)	26.766 (0.02%)	26.997 (0.88%)
C 585.631	585.999 (0.06%)	584.413 (0.21%)	584.058 (0.27%)	588.451 (0.48%)
DOF				
Exp. ^a	Ref. 83	VCI	VPT2	$B_{e,\alpha}$
A 23.585	23.638 (0.23%)	23.594 (0.04%)	23.592 (0.03%)	23.842 (1.09%)
B 25.594	25.646 (0.20%)	25.601 (0.03%)	25.598 (0.02%)	25.781 (0.73%)
C 316.096	316.350 (0.08%)	315.512 (0.19%)	315.391 (0.22%)	316.960 (0.27%)

^a Aus Ref. 83.

C. Betrachtet man die VCI-Ergebnisse hingegen, so stellt man ein genau umgekehrtes Verhalten fest. Für die VCI-Resultate hat wiederum die Rotationskonstante *C* die größte relative Abweichung zum Experiment. Dies war zu erwarten, da es sich bei HOF und DOF wieder um dreiatomige Moleküle handelt und somit wieder nur die Rotationskonstante *C* einen Coriolis-Kopplungs Beitrag enthält. Die VPT2-Resultate sind wiederum nahezu identisch mit den VCI-Ergebnissen. Nur für die Rotationskonstante *C* von HOF ist die Abweichung des VPT2-Ergebnisses zum Experiment etwas höher. Die Rotationskonstanten für die Gleichgewichtslage haben auch für HOF und DOF eine geringere relative Abweichung zum Experiment, als dies für H₂O und dessen Isotopologe der Fall ist. Insbesondere für die Rotationskonstante *C* ist die relative Abweichung zum Experiment gering. Dies kann auch dafür verantwortlich sein, dass die relativen Abweichungen für die Rotationskonstante *C* für HOF und DOF generell geringer sind als für H₂O und dessen Isotopologe.

Für die getesteten Moleküle liefert der hier vorgestellte Ansatz sehr gute Ergebnisse im Vergleich zum Experiment und den sehr genauen theoretischen Ergebnissen aus Ref. 83. Insbesondere, wenn man bedenkt, dass es sich nur um eine Näherung handelt. Um eine

noch höhere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen, sollten insbesondere die Rotationskonstanten für die Gleichgewichtslage, als auch die harmonischen Frequenzen auf einem höheren Elektronenstrukturniveau bestimmt werden. Dies ist notwendig, um den Beitrag des störungstheoretischen Korrekturterms für die Coriolis-Kopplung zu verbessern. Dadurch sollten die Ergebnisse dann nahezu exakt mit dem Experiment übereinstimmen.

Einfluss der Koordinatentransformation der Potentialflächen auf die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Koordinatentransformation der Potentialflächen auf die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten untersucht. Die Theorie zu der Koordinatentransformation wurde in Kapitel 2.7 beschrieben und kann in den Arbeiten von MEIER^{42,60} noch genauer nachvollzogen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auch an der grundlegenden Entwicklung dieser Theorie mitgearbeitet. Diese Entwicklung hatte zur Folge, dass die Bestimmung der Normalkoordinaten, die Erkennung der Symmetrie und das Einhalten der Standardorientierung⁸⁴ innerhalb des Flächengenerators von MOLPRO³⁹ verbessert werden mussten. Diese Verbesserungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt. In der sehr ausführlichen Studie von Ref. 83 zu theoretisch ermittelten Rotationskonstanten wurden 16 Moleküle und insgesamt 97 Isotopologe dieser betrachtet. Dies zeigt deutlich die Bedeutung von Isotopologen in Bezug auf Rotationskonstanten. Durch die Koordinatentransformation der Potentialflächen müsste für den in dieser Arbeit vorgestellten Ansatz nicht jede Potentialfläche für verschiedene Isotopologe berechnet werden, wodurch viel Rechenzeit eingespart werden könnte. Für alle folgenden Potentialtransformationen wurden Schwingungs-Rotations-Kopplungsflächen verwendet, damit die Transformationen möglichst exakt sind.

In Tabelle 4.11 werden die VCI-Ergebnisse der schwingungsgemittelten Rotationskonstanten für H₂O und dessen Isotopologe D₂O und HDO mit den Ergebnissen, die durch die Koordinatentransformation der Potentialflächen erhalten werden, verglichen. Wie bereits in Tabelle 4.8 beobachtet und beschrieben, hat die Rotationskonstante C aufgrund der Coriolis-Kopplung die größte relative Abweichung zum Experiment. Die relativen Abweichungen für die transformierten Potentialflächen liegen im gleichen Bereich, wie für die direkt über Elektronenstrukturrechnungen bestimmten Potentialflächen in Spalte 2. Dies gilt für alle drei betrachteten Isotopologe von H₂O und alle möglichen Transformationen

Tabelle 4.11: Schwingungsgemittelte Rotationskonstanten des VCI-Verfahrens in GHz und prozentuale Abweichungen zum Experiment für H₂O und dessen Isotopologe. Betrachtung des Einflusses der Koordinatentransformation der Potentialflächen aus Kapitel 2.7 auf die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten für Isotopologe von H₂O.

Exp. ^a	H ₂ O	D ₂ O → H ₂ O	HDO → H ₂ O
A 278.140	277.855 (0.10%)	277.855 (0.10%)	278.048 (0.03%)
B 435.347	434.667 (0.16%)	434.672 (0.16%)	434.923 (0.10%)
C 835.839	831.949 (0.47%)	832.008 (0.46%)	832.635 (0.38%)
Exp. ^a	D ₂ O	H ₂ O → D ₂ O	HDO → D ₂ O
A 145.258	145.052 (0.14%)	145.052 (0.14%)	145.044 (0.15%)
B 218.038	217.774 (0.12%)	217.765 (0.13%)	217.745 (0.13%)
C 462.279	460.236 (0.44%)	460.285 (0.43%)	460.357 (0.42%)
Exp. ^a	HDO	H ₂ O → HDO	D ₂ O → HDO
A 192.056	191.894 (0.08%)	191.873 (0.10%)	191.894 (0.08%)
B 272.912	272.381 (0.20%)	272.343 (0.21%)	272.385 (0.19%)
C 701.932	698.937 (0.43%)	698.693 (0.46%)	698.938 (0.43%)

^a Aus Ref. 83.

zwischen diesen Isotopologen. In manchen Fällen sind die Abweichungen der transformierten Potentialflächen sogar etwas geringer als für die über Elektronenstrukturrechnungen bestimmten Potentialflächen. Dies kann allerdings nur aus einer Fehlerkompensation resultieren. Die größte Abweichung zwischen den gerechneten und transformierten Potentialflächen findet sich bei der Rotationskonstante *C* von H₂O für die Transformation von HDO zu H₂O und beträgt knapp ein GHz. Aber selbst für diese schwierigen Potentialtransformationen, die das unsymmetrisch substituierte Wassermolekül enthalten, sind die Abweichungen hin zum Experiment kaum unterschiedlich.

In Tabelle 4.12 sind die VCI-Ergebnisse der schwingungsgemittelten Rotationskonstanten für H₂CO und dessen Isotopologe D₂CO und HDCO für die transformierten Potentialflächen dargestellt. Auch für H₂CO und seine Isotopologe sind die relativen Abweichungen zum Experiment für die transformierten Potentialflächen nahezu identisch mit den Abweichungen für die über Elektronenstrukturrechnung bestimmten Potentialflächen aus Spalte 2. Für die Transformationen der Potentialflächen, die das unsymmetrisch substituierte

Tabelle 4.12: Schwingungsgemittelte Rotationskonstanten des VCI-Verfahrens in GHz und prozentuale Abweichungen zum Experiment für H₂CO und dessen Isotopologe. Betrachtung des Einflusses der Koordinatentransformation der Potentialflächen aus Kapitel 2.7 auf die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten für Isotopologe von H₂CO.

Exp. ^a	H ₂ CO	D ₂ CO → H ₂ CO	HDCO → H ₂ CO
A 34.004	33.894 (0.32%)	33.897 (0.32%)	33.893 (0.33%)
B 38.834	38.704 (0.34%)	38.706 (0.33%)	38.703 (0.34%)
C 281.971	281.710 (0.09%)	281.770 (0.07%)	281.691 (0.10%)
Exp. ^a	D ₂ CO	H ₂ CO → D ₂ CO	HDCO → D ₂ CO
A 26.185	26.101 (0.32%)	26.101 (0.32%)	26.101 (0.32%)
B 32.284	32.173 (0.34%)	32.173 (0.34%)	32.173 (0.34%)
C 141.654	141.371 (0.20%)	141.371 (0.20%)	141.365 (0.20%)
Exp. ^a	HDCO	H ₂ CO → HDCO	D ₂ CO → HDCO
A 29.562	29.467 (0.32%)	29.467 (0.32%)	29.466 (0.33%)
B 34.911	34.791 (0.34%)	34.791 (0.34%)	34.790 (0.35%)
C 198.118	197.837 (0.14%)	197.828 (0.15%)	197.839 (0.14%)

^a Aus Ref. 83.

Isotopolog HDCO enthalten, ergeben sich auch in diesem Fall keine sonderlich erhöhten Abweichungen hin zum Experiment.

In Tabelle 4.13 sind die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten des VCI-Verfahrens für die transformierten Potentialflächen von HOF und dessen Isotopolog DOF dargestellt. Die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten für die Potentialtransformationen sind in diesem Fall identisch mit den Ergebnissen für die über Elektronenstrukturrechnung bestimmten Potentialflächen aus Spalte 2. Nur für die Rotationskonstante *C* der Transformation von HOF zu DOF ist eine minimale Abweichung zu erkennen. Dadurch sind auch die relativen Abweichungen zum Experiment nahezu identisch.

Die Koordinatentransformation der Potentialflächen liefert für die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten sehr gute Ergebnisse. In allen getesteten Fällen sind die relativen Abweichungen zum Experiment für die transformierten Potentialflächen nahezu identisch mit den relativen Abweichungen für die über Elektronenstrukturrechnung bestimmten Potentialflächen. Nur für die schwierigen Transformationen, die das unsymmetrisch

Tabelle 4.13: Schwingungsgemittelte Rotationskonstanten des VCI-Verfahrens in GHz und prozentuale Abweichungen zum Experiment für HOF und dessen Isotopolog DOF. Betrachtung des Einflusses der Koordinatentransformation der Potentialflächen aus Kapitel 2.7 auf die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten für HOF und DOF.

Exp. ^a	HOF	DOF → HOF
<i>A</i> 25.510	25.524 (0.06%)	25.524 (0.06%)
<i>B</i> 26.761	26.771 (0.04%)	26.771 (0.04%)
<i>C</i> 585.631	584.413 (0.21%)	584.413 (0.21%)
Exp. ^a	DOF	HOF → DOF
<i>A</i> 23.585	23.594 (0.04%)	23.594 (0.04%)
<i>B</i> 25.594	25.601 (0.03%)	25.601 (0.03%)
<i>C</i> 316.096	315.512 (0.19%)	315.516 (0.18%)

^a Aus Ref. 83.

substituierte Wassermolekül enthalten, sind die Abweichungen ein klein wenig unterschiedlich. Somit kann die Koordinatentransformation der Potentialflächen auch für die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten verwendet werden, wodurch viel Rechenzeit für die Berechnung der Potentialflächen der verschiedenen Isotopologe eingespart werden kann.

4.2 Lithiumfluorid-Cluster

Im Fokus dieses Kapitels stehen Lithiumfluorid-Cluster der Summenformel $(\text{LiF})_n$ mit $n = 2 - 10$. Die meisten Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits in Ref. 85 publiziert. Häufig werden derartige anorganische Cluster analytisch mittels Massenspektrometrie nachgewiesen.⁸⁶⁻⁹⁴ Damit lassen sich die verschiedenen Clustergrößen gut analysieren. Die exakte Struktur und welche Isomere vorliegen, bleibt jedoch verborgen. Um die strukturellen Parameter zu bestimmen, wird für viele Cluster die Infrarotspektroskopie verwendet.⁹⁵⁻¹⁰⁰ Die Interpretation dieser Spektren ist ohne die Hilfe von Simulationen nur schwer möglich, da diese Cluster nur Gerüstschwingungen aufweisen und keinerlei funktionelle Gruppen besitzen.¹⁰¹ Mit Hilfe dieser Serie von Lithiumfluorid-Clustern konnte der damalige VCI-Algorithmus analysiert und weiterentwickelt werden.

4.2.1 Chemische Eigenschaften und Darstellung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften kleiner Cluster unterscheiden sich oft stark von denen des entsprechenden Festkörpers.¹⁰² Aufgrund dessen sind viele verschiedene Cluster, wie z. B. von C, Si, SiC, BN oder GaN,¹⁰³ heutzutage im Fokus der Wissenschaft. Ihre speziellen magnetischen, elektrischen oder optischen Eigenschaften erlauben es, nanostrukturierte und hoch funktionalisierte Materialien zu designen. Aufgrund ihrer hervorragenden photolumineszenten Eigenschaften und thermischen Stabilität bei Raumtemperatur wurden Alkalihalogenid-Cluster in der Literatur intensiv untersucht.^{86, 88-98, 102, 104-116} Neben Natriumchlorid-Clustern wurden auch neutrale, sowie geladene Lithiumfluorid-Cluster experimentell^{95-98, 107-112} und theoretisch^{93, 94, 102, 104, 112-115} untersucht. Dabei beschränken sich die theoretischen Arbeiten hauptsächlich auf die Suche nach stabilen Minima, sowie deren relative energetische Stabilität. Diese Lithiumfluorid-Cluster können als optische Wellenleiter^{107, 108} oder molekulare Laserquellen¹⁰⁹ verwendet werden und weisen mikroskopische Hohlräume¹⁰⁸ auf. Des Weiteren werden in OLEDs nanostrukturierte Lithiumfluoridschichten als Interface zwischen Kathodenmaterial und der organischen Phase verwendet.¹¹¹ Alkalihalogenid-Cluster können durch verschiedene Techniken erzeugt werden: z. B. Pulverisierung durch Ionenbeschuss,^{86, 88, 93, 94} Dampfkondensation^{87, 89, 90} oder Laserverdampfungsverfahren.^{91, 92}

4.2.2 Generierung der Potentialflächen

Basierend auf der Arbeit von DOLL *et al.*¹¹³ wurden Strukturen der $(\text{LiF})_n$ Cluster bis $n = 8$ ausgewählt, für welche anschließend Potentialflächen generiert wurden, um Schwingungsspektren zu simulieren. In der Arbeit von DOLL *et al.*¹¹³ wurde eine globale Suche nach möglichen Strukturen der $(\text{LiF})_n$ Cluster bis $n = 8$ auf Hartree-Fock-Niveau durchgeführt. Die gefundenen Minimumstrukturen wurden dann mittels der *local density approximation*, kurz LDA, verifiziert. Der größte $(\text{LiF})_n$ Cluster mit $n = 10$ in der vorliegenden Arbeit wurde aus den Strukturen der etwas kleineren Cluster abgeleitet. Die Auswahl der Cluster erfolgte dabei nicht rein nach der energetischen Stabilität, sondern vielmehr nach struktureller Verwandtschaft, um herauszufinden, ob diese strukturell sehr ähnlichen Cluster mittels Infrarotspektroskopie unterschieden werden können. In den meisten theoretischen Studien zu Alkalihalogenid-Clustern wurde zur Beschreibung der Elektronenstruktur Hartree-Fock (HF),^{102,113,115} Dichtefunktionaltheorie (DFT)^{93,94,104,113} oder Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)^{93,94,102,104,114} verwendet. Nur in wenigen Studien wurden bisher Coupled-Cluster-Methoden (CC), im speziellen CCSD¹⁰⁴ bzw. CCSD(T),¹¹⁴ genutzt. Für die Geometrieoptimierung, als auch die Berechnung der Hesse-Matrix und der Normalkoordinaten wurde zur Beschreibung der Elektronenstruktur der Lithiumfluorid-Cluster das explizit korrelierte lokale Coupled-Cluster-Verfahren DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12¹¹⁷⁻¹³¹ mit Dichtefitting (DF) verwendet, um einen akkuraten Start für die Generierung der Potentialflächen zu gewährleisten. In den folgenden drei Unterkapiteln soll kurz auf die Details und Feinheiten dieser Methode eingegangen werden, damit ersichtlich ist, wie diese Rechnungen reproduziert werden können.

Lokale Korrelationsmethoden

Bei lokalen Korrelationsmethoden werden die besetzten Molekülorbitale (LMOs) lokalisiert. Die Verwendung des Großbuchstabens „L“ vor der Abkürzung der verwendeten Elektronenstrukturmethode weist auf lokale Methoden hin. Ursprünglich wurde diese Theorie von PULAY¹¹⁹ vorgeschlagen und später von WERNER und anderen^{120-124,128,129} weiterentwickelt. Die besetzten Orbitale (LMOs) werden durch das Verfahren von PIPEK und MEZEY¹³² lokalisiert, da dieses Verfahren chemisch intuitive, lokalisierte Orbitale liefert und für die Berechnung von analytischen Gradienten vorteilhaft ist.¹²⁵⁻¹²⁷ Der virtuelle Orbitalraum wird durch projizierte Atomorbitale (PAOs) aufgespannt. Dabei

wird der besetzte Orbitalraum aus den vorhandenen Atomorbitalen heraus projiziert.¹¹⁹ Aufgrund der lokalen Natur der LMOs und PAOs ist es möglich, die Anregungen auf paarspezifische Unterräume, sogenannte Domänen, zu beschränken. Dadurch können weit entfernte Kopplungen, die kaum einen Energiebeitrag liefern, vernachlässigt werden. Diese Domänen wurden durch das Verfahren von BOUGHTON und PULAY¹³³ mit einem Vollständigkeitskriterium von 0.98 bestimmt. Mehr Details zu dieser Methode können in Ref. 128 und 129 gefunden werden. Bei der Berechnung von Potentialenergieflächen durch diskrete Auslenkungen ist es wichtig, dass sich die Domänen nicht ändern, damit man glatte Flächen erhält.¹³⁴ Dies wird erreicht, indem an der Gleichgewichtsgeometrie die Domänen bestimmt und dann eingefroren werden. Diese Domänen werden anschließend für die Bestimmung aller Gitterpunkte der Potentialfläche verwendet, um eine einheitliche Beschreibung der Elektronenstruktur zu gewährleisten. Diese Näherung führt allerdings, im Vergleich zu konventionellen Methoden, an den Rändern der Potentialfläche zu größeren Abweichungen in der Korrelationsenergie als nahe der Gleichgewichtsstruktur. Da die Ränder der Potentialfläche jedoch keinen großen Einfluss auf sehr tief liegende Schwingungsniveaus (nahe dem Potentialminimum) haben, ist dies trotzdem eine sehr gute Näherung.¹³⁵ In früheren Arbeiten wurde bereits gezeigt, dass lokale Methoden gut geeignet sind, um Potentialenergieflächen zu beschreiben.¹³⁵

Dichtefitting

Die Bestimmung der Zweielektronenintegrale innerhalb lokaler Korrelationsmethoden kann zum zeit-bestimmenden Schritt dieser Simulationen werden. Durch die Verwendung der Dichtefitting (DF) Näherung, welche zuerst von VAHTRAS, ALMLÖF und FEYEREISEN^{136,137} innerhalb von MP2-Rechnungen verwendet wurde, kann die Bestimmung und Transformation dieser Integrale stark beschleunigt werden. Diese Näherung kann außerdem ganz analog bei DF-HF-Rechnungen¹³⁰ oder analytischen Gradienten¹²⁶ verwendet werden. Der Einfluss dieser Näherung auf die Genauigkeit von Energiedifferenzen oder optimierte Strukturen bleibt dabei gering. In allen Rechnungen dieser Arbeit, in denen die DF Näherung genutzt wurde, wurden der Def2-QZVPP/JKFIT¹³⁸ und der cc-pVnZ/MP2FIT¹³⁹ Fittingbasissatz verwendet. Dabei entspricht n der Kardinalzahl des Orbitalbasissatzes.

Explizit korrelierte Elektronenstrukturmethoden

Explizit korrelierte Methoden erreichen eine verbesserte Beschreibung des elektronischen Cusps, wodurch die Basissatzkonvergenz schneller erreicht wird. Erfahrungsgemäß haben die Ergebnisse explizit korrelierter Methoden die Qualität eines um zwei Kardinalzahlen erhöhten Basissatzes im Vergleich zu konventionellen Methoden. Bei den durchgeführten Rechnungen wurde der MP2-F12/**3A(FIX,NOX)** Ansatz^{117,118} und die aug-cc-pVnZ/MP2FIT Basissätze von WEIGEND *et al.*¹³⁹ verwendet, wobei n der Kardinalzahl des Orbitalbasissatzes entspricht. Zur Bestimmung der Fock-Matrix in AO und RI Basis wurde der Def2-QZVPP/JKFIT¹³⁸ Basissatz verwendet. Diese Basissätze wurden auch für die *resolution of identity* (RI) verwendet. Die Hartree Fock Referenzenergie wurde außerdem durch die CABS (*complementary auxiliary basis set*) Singles Korrektur verbessert.

Ansatz zur Bestimmung der Potentialflächen

Die Potentialflächen für die $(\text{LiF})_n$ Cluster wurden mit Hilfe des Multi-Level Ansatzes bestimmt. Hierbei wurden die verschiedenen dimensional Potentialbeiträge der Mehrmoden-Entwicklung auf unterschiedlichen Elektronenstrukturniveaus berechnet (s. Kapitel 2.6.1). Der gewählte Multi-Level Ansatz aus der Kombination von explizit korrelierten lokalen Coupled-Cluster-Methoden und einer semiempirischen Modellierung soll im folgenden als LCC-Ansatz bezeichnet werden. Um diesen Ansatz zu verifizieren, wurden für die beiden kleinsten $(\text{LiF})_n$ Cluster mit $n = 2, 3$ Referenzrechnungen auf Coupled-Cluster-Niveau nahe dem Basissatzlimit durchgeführt. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 4.14. Die 1D-Terme der Potentialentwicklung wurden jeweils auf demselben Elektronenstrukturniveau durchgeführt wie die Geometrieoptimierung und die Bestimmung der Normalkoordinaten, in welchen die Potentialfläche aufgespannt wird. Für die

Tabelle 4.14: Multi-Level Ansatz für die PES Generierung der $(\text{LiF})_n$ Cluster.

Dimension	LCC-Ansatz	Referenz
1D	DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12	CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12
2D	DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12	CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12
3D	semiempirische Modellierung	CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12

2D-Terme wurde die Größe des Basissatzes um eine Kardinalzahl verringert, um Rechenzeit zu sparen. Zu beachten ist, dass die explizit korrelierten Methoden die Qualität der Ergebnisse um etwa zwei Kardinalzahlen erhöht, weshalb die Ergebnisse für die 2D-Terme näherungsweise die Qualität eines cc-pVQZ Basissatzes haben. Da die Anzahl der 3D-Punkte rapide mit der Systemgröße ansteigt, wurde für die Berechnung der 3D-Flächen eine semiempirische Modellierung⁵³ verwendet. Hierbei wurden die semiempirischen Parameter anhand der 1D- und 2D-Flächen auf DF-LCCSD(T)-F12a Niveau optimiert, wodurch die Qualität der Ergebnisse der semiempirischen MO-Theorie deutlich verbessert wird. Für die Referenzrechnungen wurden die 3D-Flächen auf demselben Elektronenstrukturniveau wie die 2D-Flächen bestimmt.

In Abbildung 4.1 sind die optimierten Gleichgewichtsstrukturen von Li_2F_2 und Li_3F_3 auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau dargestellt. Diese beiden Strukturen waren die einzigen stabilen Minima auf diesem Elektronenstrukturniveau.

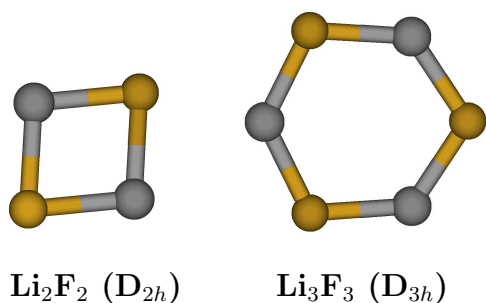


Abbildung 4.1: Optimierte Strukturen von Li_2F_2 und Li_3F_3 . Lithium (grau) und Fluor (gelb).

In der Literatur^{102,112,115} wurden noch Ketten- und Doppelkettenstrukturen beschrieben, jedoch wurden alle diese Rechnungen nur auf Hartree-Fock-Niveau durchgeführt. Auch bei der globalen Suche von DOLL *et al.*,¹¹³ bei welcher die gefundenen Minima zusätzlich mittels LDA verifiziert wurden, wurden nur die Ringstrukturen als stabile Minima identifiziert.

In Tabelle 4.15 sind die VCI-Schwingungsfrequenzen, sowie experimentelle Daten für diese beiden Lithiumfluorid-Cluster angegeben. In den Spalten 5 und 6 sind die VCI-Ergebnisse für eine 2D-PES für den LCC-Ansatz und die Referenzrechnung aus Tabelle 4.14 gegeben. Anhand dieser beiden Spalten lässt sich der Einfluss bzw. die Abweichung durch die lokalen Methoden erkennen. In Spalte 7 sind die Differenzen für die beiden PES Ansätze dargestellt. Für Li_2F_2 liegt die maximale Abweichung bei nur einer Wellenzahl. Für Li_3F_3 erhöht sich die maximale Abweichung auf zwei Wellenzahlen. Daraus lässt sich schließen, dass die lokale Näherung sehr gut geeignet ist, um die Potentialflächen der $(\text{LiF})_n$ Cluster zu beschreiben. In den Spalten 8 und 9 sind die VCI-Ergebnisse für die 3D PES gelistet. Anhand der Differenzen in Spalte 10 lässt sich nun die Qualität

Tabelle 4.15: Vergleich der VCI-Ergebnisse für Li_2F_2 und Li_3F_3 für unterschiedliche PES Ansätze und mit experimentellen Schwingungsfrequenzen. Alle Größen sind in cm^{-1} gegeben.

(LiF) _n	Cluster	Mode	Expt. ^a		PES bis zu 2D-Kopplungstermen				PES bis zu 3D-Kopplungstermen			
			Ne	Ar	VCISDTQ	Referenz ^b	LCC-Ansatz ^c	Δ^d	VCISDTQ	Referenz ^b	LCC-Ansatz ^c	Δ^d
Li_2F_2	1	B_{1u}	641	626	656.4	656.3	0.1	638.6	639.1	-0.5		
	2	A_g			650.6	650.4	0.2	649.3	650.1	-0.8		
	3	B_{2u}	553	538	569.0	568.3	0.7	555.4	555.2	0.2		
	4	B_{3g}			549.4	548.3	1.1	536.4	536.5	-0.1		
	5	A_g			355.8	356.0	-0.2	356.1	356.5	-0.4		
	6	B_{3u}	287	276	285.2	286.2	-1.0	285.4	286.6	-1.2		
Li_3F_3	1	E'	736	720.5	740.9	740.2	0.7	727.4	729.4	-2.0		
	2	A'_2			721.2	719.2	2.0	704.4	706.5	-2.1		
	3	E'	509	497.5	506.2	504.9	1.3	503.9	503.6	0.3		
	4	A'_1			483.8	483.3	0.5	482.5	481.2	1.3		
	5	A'_1			288.9	291.0	-2.1	288.3	290.4	-2.1		
	6	A''_2	267	255.2	277.5	278.8	-1.3	274.2	275.2	-1.0		
	7	E''			154.9	156.2	-1.3	152.7	154.2	-1.5		
	8	E'			147.1	149.4	-2.3	146.5	148.5	-2.0		

^a Experimentelle Daten aus Referenzen 95 and 96.

^b 1D: CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12, 2D/3D: CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12.

^c 1D: DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12a, 2D: DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12a, 3D: semiempirische Modellierung.

^d Differenz zwischen der Referenz und dem LCC-Ansatz.

der 3D Flächen erkennen, die durch die semiempirische Modellierung bestimmt wurden. Die maximalen Abweichungen bleiben für beide Cluster im gleichen Bereich, wobei sich die Abweichungen für die einzelnen Schwingungsmoden ändern. Dieses Ergebnis zeigt, dass die reparametrisierten 3D Flächen eine hervorragende Näherung für diese Systeme liefern. Dies wird weiter durch die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (RMSD) für das Reproduzieren der 1D- und 2D-Flächen innerhalb der Reparametrisierung untermauert. Für Li_2F_2 liegt der RMSD bei $0.98 \text{ m}E_h$ (1D) bzw. $0.58 \text{ m}E_h$ (2D). Die RMSD Werte für Li_3F_3 liegen im gleichen Bereich, $0.77 \text{ m}E_h$ (1D) bzw. $0.75 \text{ m}E_h$ (2D). Dies zeigt, dass die Abweichungen zu den Flächen auf DF-LCCSD(T)-F12a Niveau nur sehr gering sind und die Reparametrisierung der semiempirischen Parameter gut funktioniert. Schon bei der Bestimmung der PES für Li_3F_3 bis zu den 3D Termen ist ein Geschwindigkeitsvorteil des LCC-Ansatzes im Vergleich zu der Referenzrechnung von einem Faktor 70 zu beobachten. All diese Ergebnisse zeigen, dass der LCC-Ansatz mit der Kombination aus explizit korrelierten lokalen Coupled-Cluster-Methoden plus semiempirischer Modellierung für die höher dimensional Potentialterme hervorragend dafür geeignet ist, die Potentialflächen der $(\text{LiF})_n$ Cluster zu beschreiben.

Vergleicht man in Tabelle 4.15 die VCI-Ergebnisse zwischen den 2D und 3D Potentialen, so zeigt sich, dass die 3D Terme sehr wichtig für die Beschreibung der Schwingungen über 500 cm^{-1} sind. Dabei lassen sich Korrekturen von bis zu 17 cm^{-1} beobachten. Für CH Streckschwingungen ist dieser Effekt wohl bekannt.¹⁴⁰ Für im Spektrum niedrig liegende Gerüstschwingungen ist dies jedoch ein überraschendes Ergebnis.

Betrachtet man die experimentellen Daten von REDINGTON^{95,96} in Tabelle 4.15, so zeigen sich größere Unterschiede in den Schwingungsfrequenzen bei den Aufnahmen in verschiedenen Edelgasmatrixen. Die Schwingungen in der Argonmatrix liegen immer unterhalb der Schwingungen in der Neonmatrix. Dies entspricht einer Schwächung der LiF Bindungen innerhalb der Argonmatrix. Das Argon wird aufgrund seiner höheren Polarisierbarkeit stärker durch die Fluoratome polarisiert als Neon, wodurch eine Schwächung der LiF Bindungen entsteht. Bei der Berechnung der VCI-Schwingungsfrequenzen wurden keinerlei Umgebungseffekte mit einbezogen, weshalb diese besser mit den Daten in der Neonmatrix verglichen werden sollten, da in dieser die Umgebungseffekte geringer sind. Die VCI-Ergebnisse für Li_2F_2 liegen sehr nahe an den experimentellen Schwingungsfrequenzen der Neonmatrix. Der größte Unterschied beträgt nur zwei Wellenzahlen. Für Li_3F_3 liegen die meisten Schwingungsfrequenzen zwischen den Neon und Argon Werten. Nur bei Mode 6 liegt die VCI-Frequenz 8 cm^{-1} oberhalb der gemessenen Schwingung in der Neonmatrix.

Bestimmung der Potentialflächen größerer Lithiumfluorid-Cluster

Die Potentialflächen der $(\text{LiF})_n$ Cluster bis zu $n = 5$ wurden in voll automatisierter paralleler Weise durch den vorhandenen Flächengenerator bestimmt. Da sowohl die Rechenzeit pro Gitterpunkt, als auch die Anzahl der Gitterpunkte mit der Systemgröße stark ansteigt, wurde für die größeren Cluster $n = 6 - 10$ die *Grid Computing* Fähigkeit des Flächengenerators, wie in Kapitel 2.6.1 beschrieben, genutzt. Dadurch konnte eine wesentlich höhere Parallelität erreicht werden. Die Potentialflächen der Cluster mit $n = 6 - 8$ wurden bis zu den 2D-Termen am Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart (HLRS) berechnet. Dabei konnten über 10 000 Prozessorkerne zur gleichen Zeit für die Parallelisierung mittels *Grid Computing* genutzt werden. Durch diese hohe Parallelität waren selbst die Potentialflächen der großen Lithiumfluorid-Cluster schnell zugänglich.

Tabelle 4.16: Benötigte und absolute Anzahl der Gitterpunkte für die Berechnung der Potentialflächen der $(\text{LiF})_n$ Cluster.

$(\text{LiF})_n$ Cluster	Absolute		Benötigte			
	Gitterpunkte	Gitterpunkte	% ^a	1D	2D	3D (Screening ^b)
Li_3F_3	918 208	20 384 ^c	2.2	216	3 632	16 536 (99%)
Li_4F_4^d	3 381 792	24 843 ^c	0.7	215	4 130	20 498 (75%)
Li_5F_5	8 361 344	49 593 ^c	0.6	259	6 462	42 872 (62%)
Li_6F_6	16 741 600	138 620	0.8	540	17 120	120 960 (40%)
Li_7F_7	29 407 296	307 836	1.1	580	28 160	279 096 (58%)
Li_8F_8	47 243 168	185 668	0.4	652	16 536	168 480 (20%)
$\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$	101 964 384	276 856	0.3	972	50 412	225 472 (13%)

^a Prozentualer Anteil der benötigten zu den absoluten Gitterpunkten.

^b Prozentuale Anzahl der berechneten 3D-Flächen. Vernachlässigung flacher Flächen durch Prescreening.

^c Unter Ausnutzung von Symmetrie.

^d Exemplarisch wurde der Cluster Li_4F_4 (d) aus Abbildung 4.2 verwendet.

In Tabelle 4.16 findet sich eine Übersicht der nach Gleichung 2.37 formell absoluten und der in Wirklichkeit benötigten Gitterpunkte für die Bestimmung der Potentialflächen. Die absoluten Gitterpunkte wurden für eine Potentialfläche bis zu den 3D-Termen mit 16 Gitterpunkten pro Dimension berechnet, deren Anzahl dann allerdings in der gitterbasierten

Integralberechnung zum tragen kommen. Es lässt sich leicht erkennen, dass die Anzahl der absoluten Gitterpunkte sehr schnell mit der Systemgröße ansteigt und dass effiziente Näherungen unabdingbar sind. Betrachtet man die benötigten Gitterpunkte, die in Wirklichkeit gerechnet wurden, so ist deren Anzahl wesentlich geringer. In den meisten Fällen liegt die benötigte Anzahl an Gitterpunkten unter einem Prozent. Die größte Einsparung an Gitterpunkten kommt durch den iterativen Aufbau der Fläche zustande. Für die meisten Flächen reichte es aus, 4 bzw. 6 Gitterpunkte pro Dimension zu rechnen, anstelle der formellen 16 Gitterpunkte. Eine weitere große Einsparung konnte durch das Prescreening in den 3D-Flächen erreicht werden. Dabei werden auf Basis der 2D-Flächen voraussichtlich sehr flache 3D-Flächen bei der Berechnung vernachlässigt. Da diese flachen Flächen keinen großen Kopplungsbeitrag in den Schwingungskorrelationsrechnungen liefern, beeinflusst dies die Ergebnisse kaum. Insbesondere für die größeren $(\text{LiF})_n$ Cluster können viele 3D-Kopplungsflächen vernachlässigt werden. Vergleicht man die benötigten Gitterpunkte für Li_7F_7 mit den beiden größeren $(\text{LiF})_n$ Cluster mit $n = 8$ und 10 , so ist die Anzahl der benötigten Punkte für diesen Cluster wesentlich höher als für die beiden größeren Cluster. Dies kommt im Wesentlichen daher, dass bei den 3D-Flächen weniger Flächen durch das Prescreening vernachlässigt werden.

In Tabelle 4.17 soll ein qualitativer Vergleich der Rechenzeiten zwischen der herkömmlichen voll automatisierten Flächenrechnung auf einem Rechenknoten und dem *Grid Computing* geführt werden. In den ersten drei Zeilen für die $(\text{LiF})_n$ Cluster mit $n = 3 - 5$, die in voll automatisierter paralleler Weise gerechnet wurden, lässt sich erkennen, dass die 2D-Terme den Hauptanteil der benötigten Rechenzeit ausmachen. Würden die 3D-Flächen auch auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12 Niveau gerechnet, würden diese entsprechend die meiste Zeit benötigen. Dies resultiert natürlich aus der starken Zunahme an Gitterpunkten mit erhöhter Dimensionalität, wie in Tabelle 4.16 leicht zu erkennen ist. Erhöht man nun die Parallelität der Flächenrechnung mittels *Grid Computing* drastisch von einem Rechenknoten auf viele tausend Prozessorkerne, so verringert sich die Gesamtzeit der Bestimmung der PES immens. Mit Gesamtzeit ist hier die Zeit gemeint, die benötigt wird, bis die Fläche bestimmt wurde und verwendet werden kann. Somit ist die benötigte Zeit mehr abhängig von der Anzahl von Sätzen an Gitterpunkten, die durch den iterativen Aufbau der Fläche entstehen und der Dauer der einzelnen Elektronenstrukturrechnung für einen Gitterpunkt. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass für $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ bereits über 1000 Basisfunktionen für einen Gitterpunkt auf 1D-Niveau verwendet wurden. So kann beispielsweise die Potentialfläche von Li_7F_7 bis zu den 2D-Termen

Tabelle 4.17: Benötigte Zeit in s zur Berechnung der Potentialflächen der $(\text{LiF})_n$ Cluster. Die Rechenzeiten entsprechen CPU Zeiten, soweit nicht anders angegeben.

$(\text{LiF})_n$ Cluster	Gesamtzeit ^a	Repar.	1D	2D	3D
Li_3F_3^b	107 989	6 163	18 413	82 992	421
Li_4F_4^b	325 543	30 551	54 481	239 401	1 110
Li_5F_5^b	457 051	20 656	81 748	352 124	2 521
Li_6F_6	144 808	88 075	$3 \cdot 13\,000^c$	$2 \cdot 2\,900^c$	11 933
Li_7F_7	805 238	685 969	$3 \cdot 24\,000^c$	$2 \cdot 7\,200^c$	33 443
Li_8F_8	384 659	191 890	$3 \cdot 44\,000^c$	$2 \cdot 12\,500^c$	17 883

^a Die Gesamtzeit entspricht der Summe der Einträge in einer Zeile.

^b Die Rechenzeiten dieser Zeile sollten nur innerhalb der Zeile verglichen werden, da die CPU Architektur, als auch die Parallelisierung bei der Berechnung eine andere war als in den anderen Zeilen.

^c x Sätze an Gitterpunkten mal y Sekunden (*wall clock time*) für die Bestimmung eines einzelnen Elektronenstrukturpunktes.

innerhalb eines Tages berechnet werden. Zu beachten ist, dass die absolute Rechenzeit zur Bestimmung der Potentialfläche durch die Erhöhung der Parallelität nicht reduziert wird. Die Rechenoperationen werden sozusagen nur effizienter verteilt. Das Konzept moderner Rechnerarchitekturen, wie z. B. der Cray XE6 am Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart, auf welcher diese Flächen bestimmt wurden, zielt jedoch genau auf die Erhöhung der Parallelität. Während früher hauptsächlich versucht wurde, die Rechenleistung eines einzelnen Prozessorkerns zu steigern, wird heutzutage verstärkt auf die Parallelisierung gesetzt. Somit ist es wichtig, bestehende Algorithmen an dieses neue Konzept anzupassen. Da die Reparametrisierung der semiempirischen Parameter für die Modellierung keine so hohe Parallelisierung zulässt, weil die Schritte bei der Optimierung der Parameter voneinander abhängen, nimmt diese bei der Bestimmung nun einen großen Teil der Gesamtzeit ein. Verglichen mit der absoluten Rechenzeit, die benötigt würde, wenn die 3D-Terme auf dem Elektronenstrukturniveau der 2D-Terme bestimmt würden, ist es dennoch lohnend diese Modellierung zu verwenden. Der größte Cluster $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ ist in dieser Tabelle nicht gelistet, da diese PES nicht am HLRS, sondern über sehr verteilte Rechnerarchitekturen bestimmt wurde.

Bei der Nutzung von Supercomputern, deren Hardware für unterschiedlichste Anwendungen bereit gestellt wird, muss speziell darauf geachtet werden, wie diese effizient für die vorhandene Anwendung genutzt werden können. Die meisten hoch korrelierten quantenchemischen Methoden tendieren dazu viel Arbeitsspeicher pro Prozessorkern und viel Festplattenspeicher in Anspruch zu nehmen. In Tabelle 4.18 sind die benötigten

Tabelle 4.18: Benötigter Arbeits- und Festplattenspeicher pro Gitterpunkte für die Berechnung der Potentialflächen der $(\text{LiF})_n$ Cluster.

$(\text{LiF})_n$ Cluster	Arbeitsspeicher		Festplattenspeicher	
	pro Prozessorkern		pro Gitterpunkt	
	1D	2D	1D	2D
Li_7F_7	<1 GB	<1 GB	18.8 GB	8.1 GB
Li_8F_8	1.4 GB	<1 GB	28.8 GB	12.8 GB
$\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$	3.4 GB	1.3 GB	66.4 GB	28.4 GB

Arbeits- bzw. Festplattenspeicheranforderungen für den verwendeten Multi-Level Ansatz der $(\text{LiF})_n$ Cluster dargestellt. Oft stehen bei diesen Rechnerarchitekturen nur 1 bis 2 GB an Arbeitsspeicher pro Prozessorkern zur Verfügung. Der Festplattenspeicher muss entsprechend mit der Anzahl der gleichzeitig bestimmten Gitterpunkte multipliziert werden, wodurch sehr viel Festplattenspeicher benötigt werden kann bzw. auch eine große Last im Netzwerk herrschen kann. Dies ist der Fall, da Festplatten bei großen Rechnerarchitekturen nicht unbedingt lokal in den Rechenknoten vorhanden sind. Mit dem immer weiter fortschreitenden Ausbau von Supercomputern steigt auch die verfügbare Hardware immer weiter an. Jedoch kann die bisherige Vorgehensweise noch nicht als *Black Box* Anwendung gesehen werden, da viele Parameter noch vorab durch den Nutzer überprüft werden müssen, um die Nutzung dieser Architekturen effizient zu gestalten. Im Hinblick auf Hardwareanforderungen hat die verwendete DF-LCC-F12 Methode zwei deutliche Vorteile. Zum einen wird aufgrund der lokalen Implementierung der maximal benötigte Arbeitsspeicher reduziert. Zum anderen arbeiten diese Methoden Integral-direkt, wodurch die Integraldateien massiv verkleinert werden und nicht so viel Festplattenspeicher benötigt wird. Werden jedoch sehr viele Elektronenstrukturpunkte gleichzeitig gerechnet, so kann der benötigte Festplattenspeicher wieder eine beträchtliche Größe annehmen.

4.2.3 Infrarotspektren

Nach der Berechnung der Potentialflächen für die $(\text{LiF})_n$ Cluster wurden deren Schwingungsspektren und die dazu gehörigen Infrarotintensitäten simuliert. Als Erstes wurden die Potentialgitterflächen in ein- bzw. mehrdimensionale Polynome bis zu 8. Ordnung überführt. Anschließend wurden zustandsspezifische VSCF-Rechnungen durchgeführt, die zur Bestimmung der Modals als Basis 20 verteilte Gaußfunktionen verwendeten. Diese Modals wurden dann in zustandsspezifischen VCI-Rechnungen verwendet, um den Konfigurationsraum bis hin zu Vierfachanregungen aufzuspannen. Dabei wurden 6 Modals pro Schwingungsmode berücksichtigt und die Summe der Anregungsniveaus einer Konfiguration wurde auf 9 limitiert. Die VAM-Terme des Watson-Operators wurden auf den konstanten Term (0D) der Entwicklung limitiert,^c da höhere Terme bereits bei den kleineren $(\text{LiF})_n$ Clustern mit $n = 2, 3$ keinen signifikanten Energiebeitrag lieferten. Um den mit der Systemgröße rasch anwachsenden Konfigurationsraum handhaben zu können, wurde innerhalb des VCI-Verfahrens eine iterative Konfigurationsselektion auf VMP2 Basis verwendet.^{35,37,38,141} Zur Bestimmung der IR-Intensitäten wurden Dipolflächen auf DF-HF-Niveau bis zu den 2D-Termen berechnet. Die Schwingungswellenfunktionen bei der Berechnung der IR-Intensitäten basieren jedoch auf den hoch genauen Energieflächen. Diese Näherung hat sich als sehr effizient herausgestellt und wurde im weiteren Verlauf nochmals überprüft, worauf im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird. Zur grafischen Darstellung der IR-Spektren wurden Lorentzfunktionen mit einer Halbwertsbreite von 2 cm^{-1} verwendet.

Li_4F_4 Isomere

Die erste Clustergröße der $(\text{LiF})_n$ Cluster, die verschiedene Isomere aufweist, ist Li_4F_4 . Die verschiedenen Isomere dieser Clustergröße sind in Abbildung 4.2 dargestellt, wobei die Strukturen und Punktgruppen der Isomere sehr unterschiedlich sind. In Tabelle 4.19 sind die gemittelten LiF Bindungslängen der verschiedenen Isomere aufgelistet. Unterschieden wird dabei zwischen den Koordinationszahlen und den Bindungslängen in der Gleichgewichtsstruktur r_e bzw. der schwingungsgemittelten Struktur r_0 . Für Lithium- und Fluoratome mit einer Koordinationszahl von zwei, liegt die gemittelte LiF Bindungslänge für r_e bei etwa 172 pm. Die schwingungsgemittelte Struktur ist in diesem Bereich nahezu identisch und die Bindungslängen r_0 vergrößern sich nur um etwa 1 pm.

^cDer 0D Term wurde nur auf der Hauptdiagonalen der VCI-Matrix berücksichtigt.

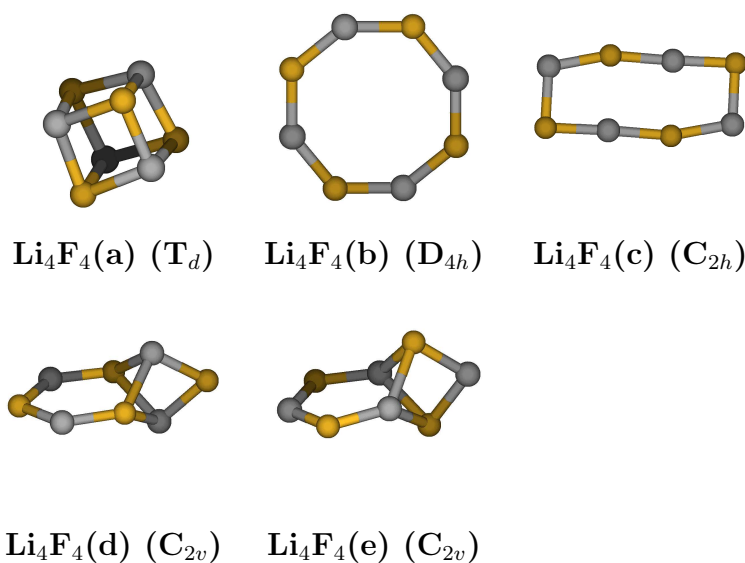


Abbildung 4.2: Optimierte Strukturen der $(\text{LiF})_4$ Reihe. Lithium (grau) und Fluor (gelb).

Für Atome mit einer Koordinationszahl von drei erhöhen sich die Bindungslängen um ca. 10 bis 20 pm, wobei der Cluster $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{a})$ eine kürzere Bindungslänge aufweist, als die anderen Isomere. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, dass dieser Lithiumfluorid-Cluster nur Atome mit einer Koordinationszahl von drei besitzt und energetisch viel stabiler ist, wie in Tabelle 4.20 zu erkennen ist. Für eine Koordinationszahl von drei hat auch die Schwingungsmittelung einen

größeren Effekt, wodurch die Bindungslängen r_0 um 2 bis 4 pm größer sind als die Bindungslängen r_e in der Gleichgewichtslage. Wie leicht zu erkennen ist, hängen die Bindungslängen innerhalb der Lithiumfluorid-Cluster stark von den Koordinationszahlen ab. Für eine Koordinationszahl von drei nähern sich diese sogar sehr dem atomaren Abstand im Festkörper von 202 pm¹¹⁵ an. Die Bindungswinkel innerhalb der Lithiumfluorid-

Tabelle 4.19: Gemittelte LiF Bindungslängen der $(\text{LiF})_4$ Reihe für die Gleichgewichtslage und die schwingungsgemittelte Struktur in pm.

$(\text{LiF})_4$ Cluster	Koordinationszahl			
	2		3	
	r_e	r_0	r_e	r_0
$\text{Li}_4\text{F}_4(\text{a})$			183	185
$\text{Li}_4\text{F}_4(\text{b})$	171	172		
$\text{Li}_4\text{F}_4(\text{c})$	174	175		
$\text{Li}_4\text{F}_4(\text{d})$	172	173	193	197
$\text{Li}_4\text{F}_4(\text{e})$	172	172	194	197

Cluster bleiben durch die Schwingungsmittelung nahezu unbeeinflusst, weshalb auf diese nicht näher eingegangen wird.

Tabelle 4.20: Relative energetische Stabilität der $(\text{LiF})_4$ Cluster auf verschiedenen Elektronenstrukturniveaus. Alle Energien sind in kJ mol^{-1} gegeben.

$(\text{LiF})_4$ Cluster	LDA ^a	DF-LCC-F12a/VTZ-F12 ^b	DF-LCC-F12a+ZPVE ^b
$\text{Li}_4\text{F}_4(\text{a})$	0.00 ^c	0.00 ^d	0.00 ^e
$\text{Li}_4\text{F}_4(\text{b})$	43.06	40.49	35.82
$\text{Li}_4\text{F}_4(\text{c})$	57.24	52.73	46.66
$\text{Li}_4\text{F}_4(\text{d})$	101.87	104.40	99.26
$\text{Li}_4\text{F}_4(\text{e})$	121.82	104.55	99.76

^a Aus Ref. 113.

^b Diese Arbeit bzw. Ref. 85.

^c Absolute Energie $-426.8772 E_h$.

^d Absolute Energie: $-429.5604 E_h$.

^e Anharmonische ZPVE: $45.15 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Strukturen der Li_4F_4 Cluster in Abbildung 4.2 sind die einzigen stabilen Minima, die in dieser und der Studie von DOLL *et al.*¹¹³ gefunden wurden. In Tabelle 4.20 ist die relative energetische Stabilität dieser Isomere aufgelistet. Dabei wird die relative Stabilität auf verschiedenen Levels der Theorie betrachtet. Zum einen die relativen Stabilitäten aus der Arbeit von DOLL *et al.*¹¹³ auf LDA-Niveau und zum anderen auf DF-LCCSD(T)-F12a/VTZ-F12 Niveau mit bzw. ohne Korrektur durch die anharmonische Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE). Das stabilste Isomer ist $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{a})$, das mit der Punktgruppe T_d gleichzeitig auch die höchste Symmetrie der Li_4F_4 Reihe besitzt. Die anderen vier Isomere treten je paarweise in einem sehr engen energetischen Rahmen auf. Bei der Berücksichtigung der anharmonischen ZPVE rücken alle Isomere energetisch näher an den stabilsten Cluster. Die energetische Reihenfolge wird jedoch nicht verändert. Die simulierten Energien für die beiden Cluster $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{d})$ und $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{e})$ auf DF-LCCSD(T)-F12a Niveau liegen sehr dicht beieinander. Dies ist zu erwarten, da bei diesen beiden Strukturen nur die Positionen der Lithium- und Fluoratome permutiert sind, wodurch diese Strukturen nahezu identisch sind. Die Bindungslängen innerhalb dieser beiden Cluster unterscheiden sich kaum, wie in Tabelle 4.19 zu erkennen ist.

Der hauptsächliche strukturelle Unterschied besteht darin, dass bei der Permutation der Atompositionen auch die LiFLi bzw. FLiF Winkel permutiert werden. Dabei ist der LiFLi Winkel etwas spitzer als der FLiF Winkel. Dies lässt sich gut an dem kleinsten $(\text{LiF})_n$ Cluster Li_2F_2 in Abbildung 4.1 erkennen. Der kleinere Bindungswinkel an den Fluoratomen kommt dabei durch die beiden freien Elektronenpaare am Fluor zustande. Betrachtet man die Energie dieser beiden $(\text{LiF})_4$ Cluster auf LDA-Niveau, so sind diese energetisch wesentlich stärker separiert. Diese große Differenz kommt aufgrund der schlechteren Beschreibung der Elektronenkorrelation im Vergleich zu DF-LCCSD(T)-F12a zustande.

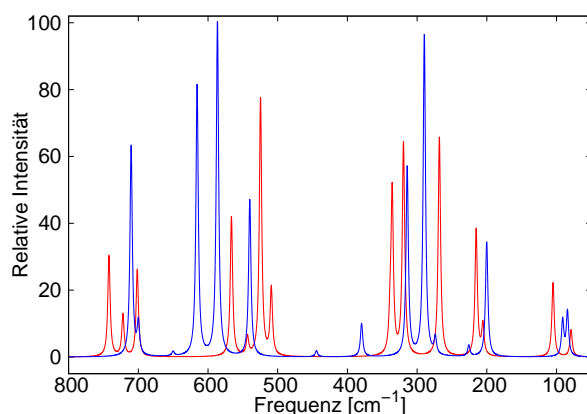


Abbildung 4.3: Simuliertes IR-Spektrum von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{d})$ (rot) und $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{e})$ (blau) auf VCI-Niveau in cm^{-1} .

Insbesondere im Fall dieser beiden $(\text{LiF})_4$ Cluster stellt sich die Frage, ob diese mittels IR-Spektroskopie unterschieden werden können. In Abbildung 4.3 sind die simulierten IR-Spektren der Cluster $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{d})$ (rot) und $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{e})$ (blau) auf VCI-Niveau dargestellt. Es sind deutliche Unterschiede bei den IR-Spektren dieser Cluster zu erkennen, wodurch sich hervorragend zeigt, wie sensitiv und spezifisch die Schwingungsspektroskopie für einzelne chemische Verbindungen ist. Selbst diese beiden strukturell sehr ähnlichen Lithiumfluorid-Cluster lassen sich damit eindeutig unterscheiden. Die IR-Spektren der Cluster $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{b})$ und $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{c})$ in den Abbildungen 4.4 und 4.5 unterscheiden sich auch deutlich von allen anderen $(\text{LiF})_4$ Isomeren. Das IR-Spektrum von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{a})$ wird in diesem Abschnitt nicht präsentiert, da dieses aufgrund der hohen Symmetrie des Clusters im Wesentlichen aus lediglich zwei dominierenden Absorptionsbanden besteht. Das Spektrum ist jedoch in Anhang C.1 zu finden. Das IR-Spektrum von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{b})$ zeigt außerdem ein sich wiederholendes Muster. Dabei sind die Fundamentalbanden dieses Clusters in rot dargestellt. Alle blau dargestellten Absorptionsbanden dieses Spektrums entstehen

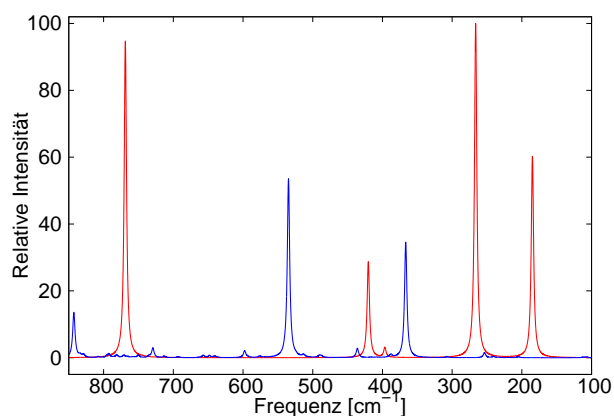


Abbildung 4.4: Simuliertes IR-Spektrum von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{b})$ auf VCI-Niveau in cm^{-1} . Fundamentalbanden in rot, Obertöne und Kombinationsbanden in blau.

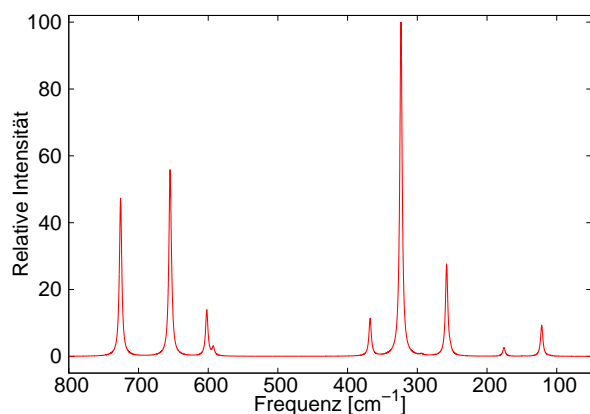


Abbildung 4.5: Simuliertes IR-Spektrum von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{c})$ auf VCI-Niveau in cm^{-1} .

durch Obertöne oder Kombinationsbanden. Die sehr intensiven blauen Banden sind die ersten Obertöne der Fundamentalbanden zwischen 100 und 500 cm^{-1} . Diese zeigen die gleiche Intensitätsverteilung wie ihre korrespondierenden Fundamentalbanden. Da die Dipolflächen für die Intensitätsberechnung nur auf DF-HF Dipolmomenten basieren und diese Obertöne auch schon auf VSCF-Niveau starke Intensitäten zeigen, wurde diese Näherung in den Dipolflächen für diesen Lithiumfluorid-Cluster überprüft. Es wurden neue Dipolflächen auf Basis von analytischen DF-LMP2 Gradienten bestimmt, um zu überprüfen, inwiefern die zusätzliche Elektronenkorrelation in den Dipolmomenten diese starken Intensitäten beeinflusst. Die berechneten Intensitäten auf Basis der DF-LMP2 Dipolflächen waren dabei nahezu identisch mit den Intensitäten der DF-HF Dipolflächen. Dadurch konnte auch diese Näherung noch genauer verifiziert werden. Diese außergewöhn-

lich starken Intensitäten bei den ersten Obertönen kommen höchstwahrscheinlich durch zwei Effekte zustande. Die meisten der intensiven Banden in diesem Spektrum sind entartete Schwingungen, die aufgrund der nicht-Abelschen Symmetriegruppe D_{4h} auftreten. Dadurch wird die Intensität der Obertöne sozusagen durch die Symmetrie verstärkt. Der zweite wichtige Effekt resultiert daraus, dass diese Lithiumfluorid-Cluster stark ionischer Natur sind. Schon kleine Auslenkungen der Gleichgewichtsstruktur führen zu großen Änderungen in den Dipolmomenten und dadurch zu sehr intensiven Absorptionsbanden. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass die Spektren der $(\text{LiF})_n$ Cluster nicht durch die harmonische Näherung beschrieben werden können, da innerhalb dieser keinerlei Intensitäten für Obertöne oder Kombinationsbanden auftreten können.² Außerdem tritt eine Vielzahl an Resonanzen in diesen Spektren auf, die nur durch anharmonische Korrelationseffekte adäquat beschrieben werden können. Dies wird im nächsten Abschnitt noch genauer diskutiert.

Größere $(\text{LiF})_n$ Cluster

In Abbildung 4.6 sind die optimierten Strukturen der $(\text{LiF})_n$ Cluster mit $n = 5, 6, 7, 8$ und 10 abgebildet. Die Trends für die Bindungslängen in der Gleichgewichtslage und der schwingungsgemittelten Struktur entsprechen denen der Li_4F_4 Isomere aus Tabelle 4.19 und werden deshalb an dieser Stelle nicht noch einmal wiederholt. Die Strukturen von $n = 6$ bis 10 bauen strukturell stark aufeinander auf. Dabei werden an den Cluster Li_6F_6 jeweils an die rautenförmigen Seitenflächen entsprechend viele LiF Fragmente angefügt, um den jeweils größeren Lithiumfluorid-Cluster zu erhalten. Nachdem im vorherigen Abschnitt die IR-Spektren innerhalb einer Clustergröße verglichen wurden, sollen nun die IR-Spektren dieser strukturell verwandten Lithiumfluorid-Cluster verschiedener Clustergrößen verglichen werden. Das IR-Spektrum von Li_6F_6 ist dabei von wenigen dominanten Peaks geprägt, die durch die entarteten Fundamentalbanden dieses Clusters zustande kommen, weshalb dieses Spektrum nur in Anhang C.1 präsentiert wird. Wie erwartet, stieg der Konfigurationsraum innerhalb der VCI-Rechnungen für die gewählten Randbedingungen immens mit der Systemgröße an. Für Li_8F_8 stieg der Konfigurationsraum bereits auf 14.5 Millionen Konfigurationen an. Diese VCI-Rechnung war durch die Verwendung der iterativen VMP2-Selektion noch durchführbar. Für $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ stieg die Anzahl der Konfigurationen auf über 40 Millionen an und die VCI-Rechnung war trotz Konfigurationsselektion damals nicht mehr in einer angemessenen Zeitspanne durchzuführen. Deshalb wurde der Konfigurationsraum auf fünf Modals pro Schwingungsmode und einer

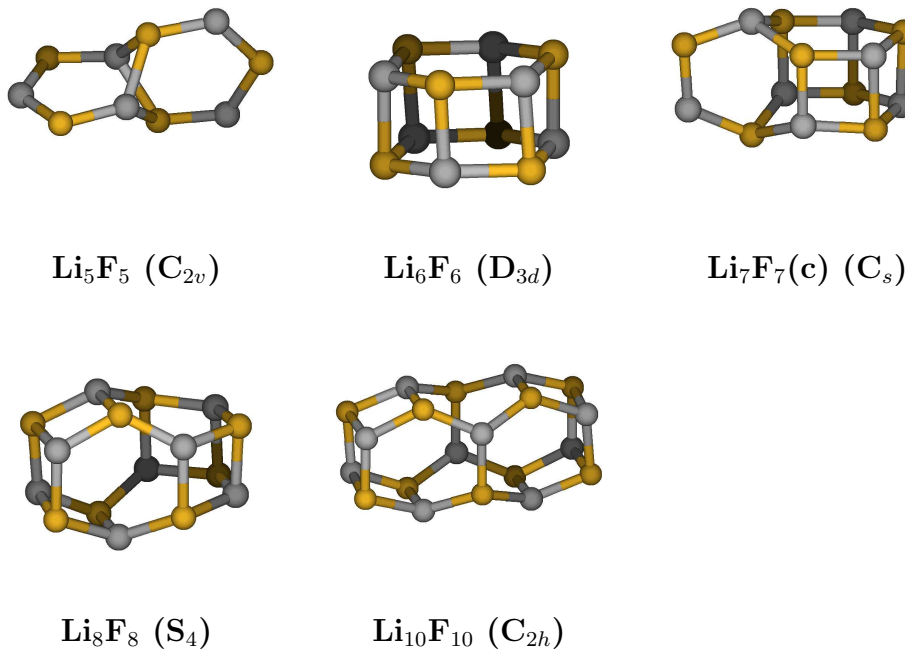


Abbildung 4.6: Optimierte Strukturen der $(\text{LiF})_n$ Cluster mit $n = 5, 6, 7, 8, 10$. Lithium (grau) und Fluor (gelb).

Summe der Anregungslevels pro Konfiguration von sieben reduziert. Es wurden weiterhin bis zu Vierfachanregungen innerhalb der VCI-Rechnungen verwendet, da diese erfahrungsgemäß noch einen großen Korrelationsbeitrag liefern. Dadurch konnte der Konfigurationsraum von 40 Million auf 12 Millionen reduziert werden und die Berechnung aller 55 Schwingungszustände war möglich. Dies zeigte deutlich die damaligen Limitierungen des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens auf und bot eine Grundlage für die folgende Optimierung des Algorithmus. Durch die starke strukturelle Verwandtschaft zu Li_8F_8 wurde der Effekt dieses reduzierten Konfigurationsraumes mit diesem Lithiumfluorid-Cluster überprüft. Dabei lag die maximale Abweichung der VCI-Schwingungsfrequenzen für Li_8F_8 bei nur 0.02 cm^{-1} , weshalb der Effekt dieses reduzierten Konfigurationsraumes auf die Schwingungsfrequenzen von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ als gering eingeschätzt wurde. Diese Annahme konnte im späteren Verlauf dieser Arbeit mit dem neu entwickelten und optimierten VCI-Algorithmus verifiziert und bestätigt werden.

In Abbildung 4.7 ist ein Vergleich der IR-Spektren von Li_8F_8 (blau) und $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ (rot) gezeigt. Trotz einiger sehr ähnlicher Motive in den Spektren, wie z. B. in dem Bereich von 300 bis 360 cm^{-1} , lassen sich diese beiden strukturell sehr ähnlichen Lithiumfluorid-

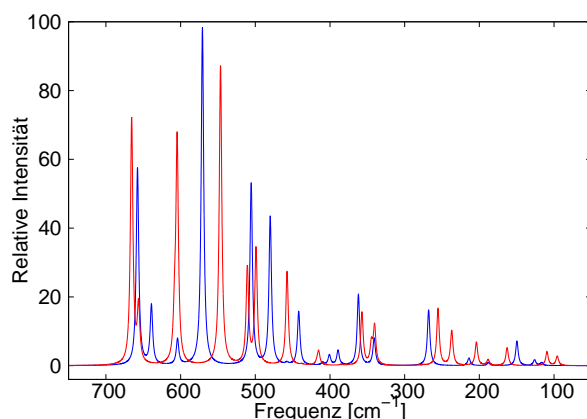


Abbildung 4.7: Simuliertes IR-Spektrum von Li_8F_8 (blau) und $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ (rot) auf VCI-Niveau in cm^{-1} .

Cluster mittels IR-Spektroskopie analytisch separieren. Dies resultiert hauptsächlich aus den unterschiedlichen Punktgruppen der beiden Cluster (S_4 im Vergleich zu C_{2h}), welche das Absorptionsverhalten in diesen Spektren deutlich prägen.

In Tabelle 4.21 sind die VCI-Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ aufgelistet. Wie anhand dieser Tabelle eindrucksvoll zu sehen ist, liegen alle Fundamentalbanden in einem sehr engen spektralen Bereich. Dies führt schon im Bereich der Fundamentalbanden, die alle unterhalb von 700 cm^{-1} liegen, zu vielen Kombinationsbanden und Obertönen. Daraus resultiert eine Vielzahl an Resonanzen zwischen den verschiedenen Schwingungszuständen. Dies ist insbesondere für $(\text{LiF})_n$ Cluster mit niedriger Symmetrie der Fall, da in diesen die Zustandsdichte innerhalb einer irreduziblen Darstellung sehr schnell sehr hoch wird.

Das beste Beispiel der betrachteten $(\text{LiF})_n$ Cluster in dieser Arbeit für ein System mit vielen Resonanzen ist Li_7F_7 , dessen simuliertes IR-Spektrum auf VCI- (rot) und VMP2-Niveau (blau) in Abbildung 4.8 dargestellt ist. Betrachtet man das VCI-Spektrum im Vergleich zu den $(\text{LiF})_n$ Clustern mit $n = 8$ und 10 , so ist bei Li_7F_7 eine viel größere Anzahl an Schwingungsbanden zu beobachten. Dies liegt zum einen an der geringeren Symmetrie (C_2), zum anderen aber auch an den starken Resonanzen, die schon im Bereich der Fundamentalbanden auftreten. Dadurch wird Intensität von den Fundamentalbanden auf verschiedene Kombinationsbanden übertragen. Eine starke Fermi Resonanz ist z. B. zwischen den beiden Banden bei 608.1 cm^{-1} ($60.8\% \nu_{34}$) und bei 606.4 cm^{-1} ($46.6\% \nu_{11}\nu_{17}$) zu beobachten. Beide Absorptionsbanden weisen eine vergleichbare IR-Intensität

Tabelle 4.21: Anharmonische Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in km mol^{-1} für $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ auf VCI-Niveau.

Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.
ZPVE	A_g	9808.9		41	A_g	493.7	0.0	27	B_g	370.7	0.0	13	A_g	199.3	0.0
54	A_u	665.6	635.8	40	A_u	495.7	0.0	26	B_u	357.2	136.3	12	A_u	188.2	14.6
53	A_g	654.3	0.0	39	B_g	499.0	298.9	25	B_u	344.5	52.7	11	B_u	162.8	46.3
52	B_u	656.3	143.5	38	B_u	457.5	242.4	24	A_u	340.2	98.2	10	B_g	154.3	0.0
51	B_g	642.2	0.0	37	B_g	428.0	0.0	23	A_g	316.4	0.0	9	A_g	140.0	0.0
50	A_u	610.5	0.0	36	A_g	444.6	0.0	22	A_g	276.6	0.0	8	B_g	133.8	0.0
49	A_g	610.0	0.0	35	A_u	437.5	2.4	21	A_u	274.8	1.4	7	B_g	111.5	0.0
48	B_g	608.1	99.2	34	A_g	416.1	0.0	20	B_g	268.6	0.0	6	B_u	109.5	35.3
47	A_u	604.7	576.9	33	A_u	417.3	7.2	19	B_u	255.4	147.0	5	B_u	95.8	17.1
46	B_u	603.4	1.5	32	A_g	415.2	35.4	18	A_g	246.5	0.0	4	A_u	95.2	7.5
45	B_g	564.6	0.0	31	B_u	405.3	0.0	17	B_u	237.8	0.0	3	A_g	87.4	0.0
44	B_u	546.6	774.1	30	B_g	398.3	0.0	16	A_u	237.0	89.5	2	A_g	69.9	0.0
43	A_g	523.0	0.0	29	A_g	379.0	0.0	15	B_g	225.3	0.0	1	A_u	62.1	0.0
42	B_u	510.6	248.4	28	A_u	384.8	2.2	14	B_u	204.0	60.1				

auf (68.4 km mol^{-1} im Vergleich zu 57.4 km mol^{-1}). Die Kombinationsbande $\nu_{11}\nu_{17}$ besitzt auf VSCF-Niveau keinerlei Intensität, wodurch diese im VCI-Spektrum ihre komplette Intensität durch die Kopplung mit der Fundamentalbande ν_{34} erhält. Eine weitere starke

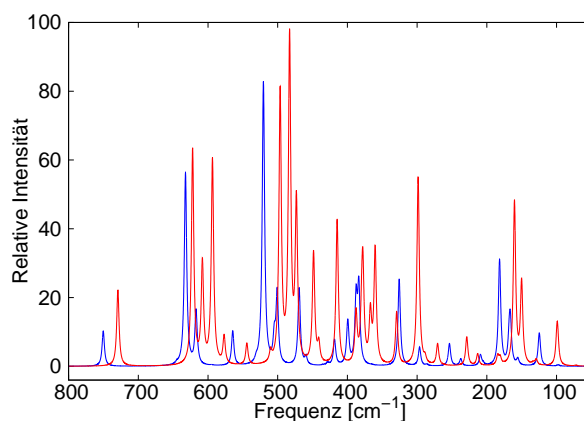


Abbildung 4.8: Simuliertes IR-Spektrum von Li_7F_7 auf VCI- (rot) und VMP2-Niveau (blau) in cm^{-1} .

Fermi Resonanz tritt zwischen der Fundamentalbande ν_{34} und der Kombinationsbande $\nu_{11}\nu_{26}$ auf. In diesem Spektrum treten noch eine Reihe weiterer und teils wesentlich komplizierterer Fermi Resonanzen auf. Nicht weiter verwunderlich ist deshalb, dass das störungstheoretische VMP2-Spektrum (blau) im Vergleich zum VCI-Spektrum (rot) ein vollkommen falsches Bild des Spektrums liefert. Deshalb werden zur Simulation der Spektren der $(\text{LiF})_n$ Cluster Methoden benötigt, wie z. B. VCI, die diese Resonanzen auflösen können.

4.3 Der Konfigurationsraum

Der Konfigurationsraum spielt eine entscheidende Rolle im Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren. Zum einen bestimmt dieser maßgeblich die Genauigkeit des VCI-Verfahrens, zum anderen steigt die Rechenzeit jedoch auch stark mit der Größe des Konfigurationsraumes an. Um diesen starken Anstieg der Rechenzeit zu reduzieren, muss der Konfigurationsraum eingeschränkt werden. Eine Möglichkeit der Einschränkung bietet immer der Anregungsgrad in der VCI-Entwicklung, wobei jedoch in den meisten Fällen Quadruple Anregungen benötigt werden, um genaue Ergebnisse im VCI-Verfahren zu erhalten. Weitere Einschränkungen können beispielsweise über ein Energiekriterium gemacht werden oder über die Schwingungsquantenzahlen, wie in MOLPRO³⁹ und in dieser Arbeit. Dabei lässt sich ein Maximalwert für die Besetzungszahlen innerhalb einer Schwingungsmode und ein Maximalwert für die Summe der Besetzungszahlen einer Konfiguration definieren (vergleiche Kapitel 2.10).

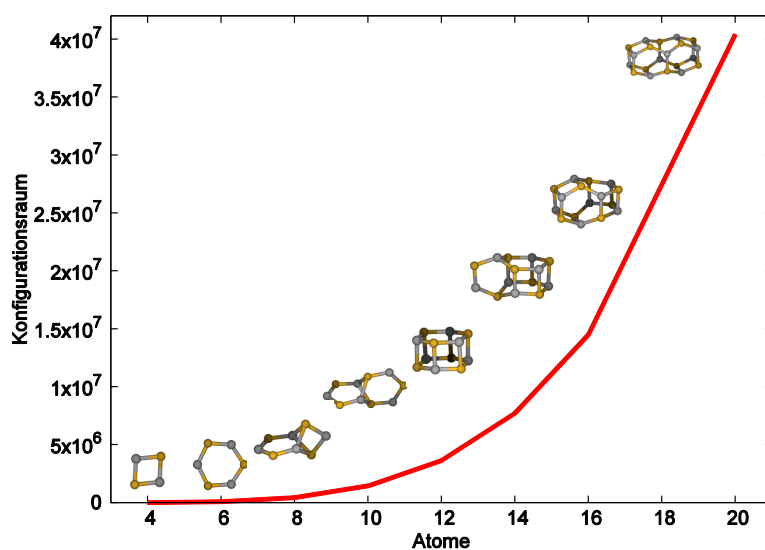


Abbildung 4.9: Anstieg des Konfigurationsraumes mit der Anzahl an Atomen für VCISDTQ.

In Abbildung 4.9 ist der Anstieg des Konfigurationsraumes in Abhängigkeit von der Anzahl an Atomen für eine VCISDTQ-Rechnung aufgetragen. Die Besetzungszahl innerhalb einer Mode i wurde auf maximal $n_i = 5$ (sechs Modals) limitiert und die Summe der Besetzungszahlen auf maximal neun. Selbst mit diesen Einschränkungen steigt der Konfigurationsraum mit der Anzahl an Atomen rapide an. Bereits für zehn Atome beinhaltet

der Konfigurationsraum über eine Million Konfigurationen und für 20 Atome sind es bereits über 40 Millionen. Somit sind schon für relativ kleine Moleküle effiziente Ansätze notwendig, wie beispielsweise konfigurationsselektive VCI-Verfahren.

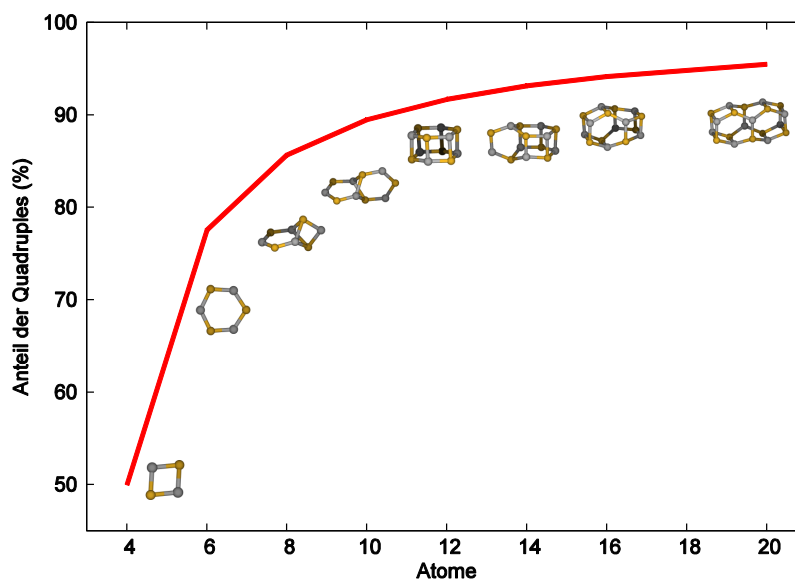


Abbildung 4.10: Prozentualer Anteil der Quadruple Konfigurationen innerhalb des VCISDTQ Konfigurationsraumes.

In Abbildung 4.10 ist der prozentuale Anteil der Quadruple Anregungen mit steigender Anzahl an Atomen dargestellt. Der prozentuale Anteil bezieht sich dabei auf die absoluten Konfigurationsräume aus Abbildung 4.9. Wie zu erwarten, nehmen die Quadruple Anregungen für größere Moleküle den Großteil des Konfigurationsraumes ein.

In Abbildung 4.11 ist der prozentuale Anteil der selektierten Konfigurationen für die Schwingungsgrundzustände der verschiedenen Lithiumfluorid-Cluster aufgetragen. Die Konfigurationsselektion wurde über das in Kapitel 2.10.1 beschriebene Verfahren durchgeführt. Der prozentuale Anteil ist dabei genau gegenläufig zum Verhalten des Konfigurationsraumes und der Quadruples. Selbst für vier Atome liegt der prozentuale Anteil bereits unter 2% und fällt für die größeren Lithiumfluorid-Cluster sehr schnell unter 0.1%. Die Beschreibung des Schwingungsgrundzustandes erfordert meistens weniger selektierte Konfigurationen, da dieser für die meisten Moleküle stark von anderen Schwingungszuständen separiert ist. Der Schwingungsgrundzustand ist jedoch im Vergleich zu anderen Schwingungen von Molekülen am ehesten vergleichbar. Für höher liegende Schwingungszustände, insbesondere CH Streckschwingungen oder Resonanzfälle, kann es auch vorkommen, dass 30 000 bis 40 000 Konfigurationen selektiert werden. Derartige Resonanzfälle

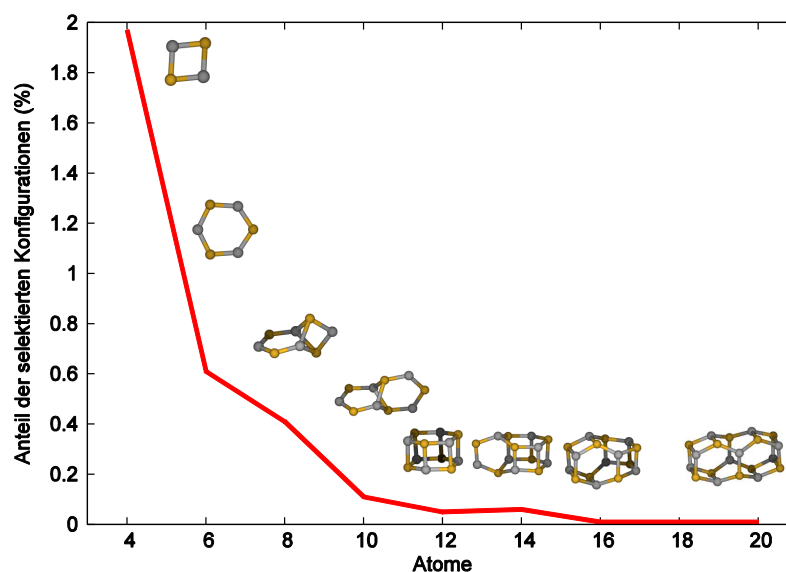


Abbildung 4.11: Prozentualer Anteil der selektierten Konfigurationen für den Schwingungsgrundzustand für verschiedene Lithiumfluorid-Cluster im konfigurationsselektiven VCI-Verfahren.

traten beispielsweise bei Li_7F_7 auf. Bezogen auf dessen absoluten Konfigurationsraum mit ca. 7.7 Millionen Konfigurationen, entspricht dies einem prozentualen Anteil von 0.4% bzw. 0.5%.

Dies zeigt deutlich, dass mit den bisherigen Ansätzen viel zu viele Konfigurationen generiert werden, die keinen Beitrag zur Schwingungsenergie liefern. Gleichzeitig zeigt dies auch, dass die hierarchische Entwicklung nach den Anregungsgraden von Konfigurationen keine geeignete Entwicklung für den Konfigurationsraum von Schwingungszuständen darstellt.

4.3.1 Wahl der Referenz des Konfigurationsraumes

In diesem Kapitel soll auf die Wahl der Referenz des Konfigurationsraumes näher eingegangen werden. Dabei werden relativ zur Referenzkonfiguration alle angeregten Konfigurationen definiert. Im Vergleich zum Grundzustand $|000\rangle$ wäre die Konfiguration $|110\rangle$ eine zweifach angeregte Konfiguration (Double). Würde jedoch die Konfiguration $|100\rangle$ der entsprechenden Fundamentalbande als Referenz dienen, so wäre die Konfiguration $|110\rangle$ nur eine einfach angeregte Konfiguration (Single). Über diese Wahl der

Referenz können verschiedene Konfigurationen in den Konfigurationsraum hinzukommen oder herausfallen. Im Folgenden sollen zustandsspezifische Konfigurationsräume mit einem grundzustandsbasierten Konfigurationsraum verglichen werden. Für den Fall von zustandsspezifischen Konfigurationsräumen gilt die Brillouin-Bedingung, da die Modals auch zustandsspezifisch sind. Wird jedoch für jede Schwingungsmode ein grundzustandsbasierter Konfigurationsraum verwendet, so gilt die Brillouin-Bedingung nicht mehr.

Tabelle 4.22: Vergleich zwischen einer grundzustandsbasierten (GZ) und einer zustandsspezifischen (Z) Wahl des Konfigurationsraumes für C_2H_2O für verschiedene VCI-Rechnungen. Alle Daten sind in cm^{-1} angegeben.

Mode	$\Delta VCI[4]Z^a$	$\Delta VCI[4]GZ^a$	$\Delta VCI[5]Z^a$	$\Delta VCI[5]GZ^a$	$\Delta VCI[6]Z^a$	VCI[6]GZ
ν_9 B ₂	9.93	1.79	4.12	1.01	0.03	3161.94
ν_8 A ₁	0.42	0.96	0.22	0.17	-0.01	3070.24
ν_7 A ₁	-0.50	2.75	1.52	0.29	0.06	2150.62
ν_6 A ₁	4.39	3.56	2.00	0.31	0.00	1383.31
ν_5 A ₁	2.27	3.35	2.32	0.31	0.11	1122.19
ν_4 B ₂	0.79	2.09	0.06	0.08	-0.08	975.06
ν_3 B ₁	0.52	2.00	0.15	0.25	-0.01	588.53
ν_2 B ₁	1.04	2.32	0.41	0.37	-0.01	519.67
ν_1 B ₂	0.81	1.90	0.13	0.10	-0.05	437.04

^a Differenz zu VCI[6]GZ.

In Tabelle 4.22 werden diese beiden Konfigurationsräume für Keten (C_2H_2O) verglichen. Dabei wurden verschiedene VCI-Rechnungen durchgeführt, die relativ zu der VCI-Rechnung mit sechsfach Anregungen und einem grundzustandsbasierten Konfigurationsraum dargestellt sind. Diesen Rechnungen liegt ein 4D-Potential für Keten zugrunde, das der Potentialdatenbank^{70,71} der Arbeitsgruppe RAUHUT entnommen wurde und in Ref. 142 bestimmt wurde. Die 1D-Terme wurden auf CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau gerechnet und die höher dimensional Flächen auf CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12 Niveau. Betrachtet man die beiden VCI[6]-Rechnungen, so sind diese nahezu identisch und beide Konfigurationsräume können für die Rechnungen mit sechsfach Anregungen als konvergiert betrachtet werden. Für die VCI[5]-Rechnungen ergeben sich schon Unterschiede für die zustandsspezifischen und grundzustandsbasierten Konfigurationsräume. Während der grundzustandsbasierte Konfigurationsraum schon nahezu konvergiert ist

und nur in der Schwingungsmode ν_9 noch um eine Wellenzahl von der Referenz abweicht, so weichen die Ergebnisse für den zustandsspezifischen Konfigurationsraum in einigen Moden wesentlich stärker von der Referenz ab. Die maximale absolute Abweichung beträgt über 4 cm^{-1} für die Mode ν_9 . Bei den VCI[4]-Rechnungen liegen die Abweichungen zur Referenz generell höher. Für den grundzustandsbasierten Konfigurationsraum erhöhen sich die Abweichungen für alle Moden um ein bis drei Wellenzahlen. Für den zustandsspezifischen Konfigurationsraum liegen manche Moden näher an der Referenz als für den grundzustandsbasierten. Dafür erhöht sich die Abweichung in Mode ν_9 beträchtlich auf fast 10 cm^{-1} . Offenbar fehlen in dem zustandsspezifischen Konfigurationsraum gewisse Konfigurationen, die zur Beschreibung der Korrelationsenergie von Mode ν_9 wichtig sind. Betrachtet man für diesen Fall auch die Anzahl der selektierten Konfigurationen für die beiden Konfigurationsräume, so werden im grundzustandsbasierten Raum 2567 Konfigurationen selektiert und im zustandsspezifischen nur 1529 Konfigurationen. Dadurch wird die Behauptung, dass dieser Mode im zustandsspezifischen Konfigurationsraum gewisse Konfigurationen fehlen, weiter untermauert. Es gibt ganz spezielle Konfigurationen, die im grundzustandsbasierten Raum enthalten sind, im zustandsspezifischen jedoch nicht. In Tabelle 4.23 sind Beispiele für Konfigurationen gezeigt, die je nach Wahl der Referenz in einer VCI[4]-Rechnung enthalten sind oder nicht. Somit fehlen dem zustandsspezifischen

Tabelle 4.23: Beispiele für Konfigurationen, die sich zwischen den Quadruples und Pentuples bei der Wahl der Referenz des Konfigurationsraumes verschieben.

Konfiguration	Referenz	
	$ 000000000\rangle$	$ 000000001\rangle$
$ n_1 n_2 n_3 n_4 00000\rangle$	Quadruple	Pentuple
$ n_1 n_2 n_3 n_4 00001\rangle$	Pentuple	Quadruple

Konfigurationsraum diese speziellen fünffach angeregten Konfigurationen, bei denen die Anregung der Referenzmode auf null zurück geht. Diese speziellen Konfigurationen haben offenbar eine wichtige Bedeutung bei der Beschreibung der Korrelationsenergie. Eine analoge Betrachtung kann auch zwischen fünffach und sechsfach Anregungen gemacht werden. Die gleichen Ergebnisse wie für Ketten wurden auch für andere Moleküle festgestellt, jedoch wesentlich schwächer, weshalb hier nur der Fall für Ketten präsentiert wird. Nach diesen Tests wurde entschieden, dass die Generierung des Konfigurationsraumes standardmäßig immer grundzustandsbasiert geschieht, da die maximalen Abweichungen zum konvergierten Konfigurationsraum in diesem Fall geringer sind und eine schnellere

Konvergenz dieses Konfigurationsraumes festgestellt werden konnte. Es sei darauf hingewiesen, dass die Brillouin-Bedingung in diesem Fall nicht mehr gilt.

4.3.2 Partitionierung des VCI-Konfigurationsraumes

Eine Möglichkeit zur Beschleunigung von Konfigurationswechselwirkungsmethoden stellt die Partitionierung des Konfigurationsraumes dar.^{143,144} Diese Theorie wurde ursprünglich für elektronische CI-Methoden hergeleitet, kann aber ganz analog auf das Schwingungsproblem übertragen werden. Außerdem kann diese Theorie genutzt werden, um für das VMRCI-Verfahren ein Selektionskriterium herzuleiten.⁷⁰ In diesem Kapitel geht es jedoch um die Partitionierung des VCI-Konfigurationsraumes. Das Eigenwertproblem in Gl. 4.20 mit der Überlappungsmatrix \mathbf{S} ist dafür der Ausgangspunkt.

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{C} \quad (4.20)$$

Die Hamilton-Matrix \mathbf{H} kann dabei, wie in Abbildung 4.12 gezeigt, in zwei Konfigurationsräume A und B zerlegt werden. Die Wahl dieser Konfigurationsräume wird später entscheidend sein. Die Gl. 4.20 kann unter Berücksichtigung der Partitionierung auf Gl. 4.21

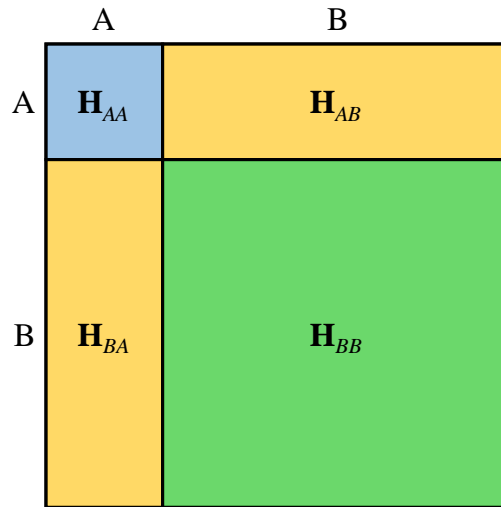


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Partitionierung der VCI-Matrix.

zurückgeführt werden. Im Kontext der vorliegenden Arbeit entspricht die Überlappungsmatrix \mathbf{S} der Einheitsmatrix.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{AA} & \mathbf{H}_{AB} \\ \mathbf{H}_{BA} & \mathbf{H}_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{c}_A \\ \vec{c}_B \end{pmatrix} = E^{AB} \begin{pmatrix} \vec{c}_A \\ \vec{c}_B \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

Dabei kann Gl. 4.21 durch die Partitionierung auch als zwei einzelne Gleichungen geschrieben werden.

$$\mathbf{H}_{AA}\vec{c}_A + \mathbf{H}_{AB}\vec{c}_B = E^{AB}\vec{c}_A \quad (4.22)$$

$$\mathbf{H}_{BA}\vec{c}_A + \mathbf{H}_{BB}\vec{c}_B = E^{AB}\vec{c}_B \quad (4.23)$$

Löst man Gl. 4.23 nach \vec{c}_B auf

$$\vec{c}_B = (E^{AB}\mathbf{1} - \mathbf{H}_{BB})^{-1} \mathbf{H}_{BA}\vec{c}_A \quad (4.24)$$

und setzt diese in Gl. 4.22 ein, so wird ein Ausdruck erhalten, der unabhängig von den Koeffizienten \vec{c}_B ist.

$$\mathbf{H}_{AA}\vec{c}_A + \mathbf{H}_{AB} (E^{AB}\mathbf{1} - \mathbf{H}_{BB})^{-1} \mathbf{H}_{BA}\vec{c}_A = E^{AB}\vec{c}_A \quad (4.25)$$

Die Bestimmung des Eigenwertes E^{AB} ist somit durch Gl. 4.27 gegeben.

$$E^{AB} = \vec{c}_A^t \mathbf{H}_{AA} \vec{c}_A + \vec{c}_A^t \mathbf{H}_{AB} (E^{AB}\mathbf{1} - \mathbf{H}_{BB})^{-1} \mathbf{H}_{BA} \vec{c}_A \quad (4.26)$$

$$= E^A + \vec{c}_A^t \mathbf{H}_{AB} (E^{AB}\mathbf{1} - \mathbf{H}_{BB})^{-1} \mathbf{H}_{BA} \vec{c}_A \quad (4.27)$$

Diese Gleichung kann genutzt werden, um Näherungen einzuführen. Die Bestimmung der inversen Matrix $(E^{AB}\mathbf{1} - \mathbf{H}_{BB})^{-1}$ kann aufgrund der kubischen Skalierung entsprechender numerischer Verfahren sehr viel Rechenzeit in Anspruch nehmen. Außerdem hängt der Eigenwert E^{AB} von sich selbst ab, weshalb die Gleichung iterativ gelöst werden müsste. Das mehrfache Lösen von Gl. 4.27 würde wiederum viel Rechenzeit benötigen. Um die

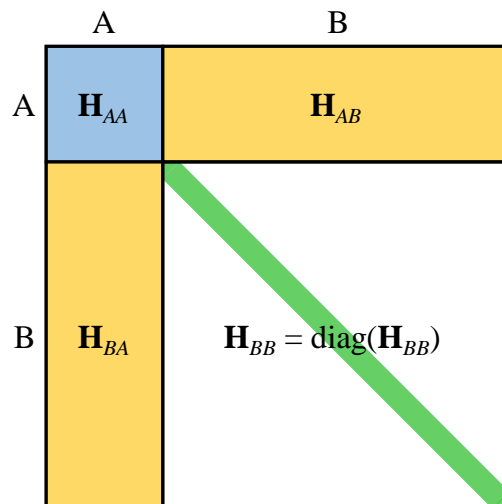


Abbildung 4.13: Näherung der Matrix \mathbf{H}_{BB} als Diagonalmatrix.

iterative Bestimmung des Eigenwertes E^{AB} zu verhindern, sollte der Konfigurationsraum A so gewählt werden, dass $E^{AB} \approx E^A$ ist. Dadurch kann die Inverse als $(E^A \mathbf{1} - \mathbf{H}_{BB})^{-1}$ geschrieben werden. Um nun die Berechnung der inversen Matrix zu umgehen, kann \mathbf{H}_{BB} als Diagonalmatrix genähert werden, indem nur die Hauptdiagonale von \mathbf{H}_{BB} betrachtet wird. Dies ist in Abbildung 4.13 veranschaulicht. Zudem gilt $\|\vec{c}_A\| = 1$. Summiert man nun auf, so ergibt sich Gl. 4.28, über die innerhalb der getroffenen Näherungen der Eigenwert E^{AB} berechnet werden kann.

$$E^{AB} = E^A + \sum_i \left(\frac{\sum_j (\vec{c}_A^t)_j (\mathbf{H}_{AB})_{ji} (\mathbf{H}_{BA})_{ij} (\vec{c}_A)_j}{E^A - (\mathbf{H}_{BB})_{ii}} \right) \quad (4.28)$$

Diese Gleichung wurde innerhalb dieser Arbeit für das Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren implementiert. Dabei wurden verschiedene Partitionierungen des Konfigurationsraumes getestet, um eine Partitionierung zu finden, deren Ergebnisse nahezu identisch im Vergleich zur vollständigen Betrachtung des Konfigurationsraumes sind.

Tabelle 4.24: Übersicht der partitionierten Konfigurationsräume. Einschränkungen für den Partitionsraum A für die höheren Anregungstypen. Singles, Doubles und Triples Anregungen befinden sich immer im Konfigurationsraum A. Einschränkung der maximalen Besetzungszahl (max. n_i) pro Mode bzw. der Besetzungszahl der Referenzmode (n_{ref}) für Fundamentalbanden.

Raum	1a	1b	1c
Quadruples	max. $n_i = 3$	max. $n_i = 2$	max. $n_i = 3$, max. $n_{ref} = 5$
Pentuples	max. $n_i = 2$	max. $n_i = 1$	max. $n_i = 2$, max. $n_{ref} = 5$
Sechstuples	max. $n_i = 1$	max. $n_i = 0$	max. $n_i = 0$
Raum	2a	3a	3b
Quadruples	Quasisym. ^a	max. $n_i = 5$, $n_{ref} = 0 / 1$	max. $n_i = 5$, $n_{ref} = 0 / 2$
Pentuples	Quasisym. ^a	max. $n_i = 5$, $n_{ref} = 0$	max. $n_i = 5$, $n_{ref} = 0$
Sechstuples	Quasisym. ^a	max. $n_i = 0$	max. $n_i = 0$

^a Quasisymmetrisch zur Konfiguration des gesuchten Zustandes, z. B. Ref: $|1000\rangle$,
 Quadruples: $|1222\rangle$, $|3222\rangle$, $|5222\rangle$, $|5444\rangle$ usw.

In Tabelle 4.24 sind verschiedene Ansätze für partitionierte Konfigurationsräume dargestellt. Die Beschränkung des Konfigurationsraumes bezieht sich dabei immer auf den

Konfigurationsraum A. Alle restlichen Konfigurationen werden dann entsprechend im Konfigurationsraum B behandelt. Die nachfolgenden Rechnungen wurden immer bis zu den fünffach Anregungen der VCI-Entwicklung geführt. Die maximale Besetzungszahl innerhalb einer Mode betrug fünf und der Maximalwert für die Summe der Besetzungszahlen zwölf. Dabei sollten die im Voraus gewonnenen Erkenntnisse dazu genutzt werden, um diese riesigen Konfigurationsräume zu partitionieren. Zum einen sollten die höheren Anregungstypen stark beschränkt werden, da diese den größten Anteil der Konfigurationen liefern (insbesondere Räume 1a bis 1c) und zum anderen sollten insbesondere die speziellen Konfigurationen enthalten sein, die sich im vorherigen Kapitel als wichtig erwiesen hatten (speziell Räume 3a und 3b). Dabei wurden meistens die Maximalwerte für die Besetzungszahlen (max. n_i) oder die Besetzungszahl für die Mode der betrachteten Fundamentalbande (n_{ref}) eingeschränkt.

Tabelle 4.25: Abweichungen der verschieden partitionierten Konfigurationsräume (A und B gesamt) zum vollständigen Konfigurationsraum für C_2H_2O . Alle Daten sind in cm^{-1} angegeben.

Mode	1a	1b	1c	2a	3a	3b	Ref. ^a
0 A ₁	0.04	0.04	0.04	-0.03	0.04	0.04	6814.92
ν_9 B ₂	7.73	26.77	7.97	34.36	35.47	-1.05	3145.61
ν_8 A ₁	13.80	0.46	3.47	-1.35	3.57	3.96	3057.87
ν_7 A ₁	-0.34	1.28	-0.35	1.32	-0.02	0.00	2146.90
ν_6 A ₁	-0.01	-1.14	-0.01	-0.33	-0.03	0.00	1383.02
ν_5 A ₁	-0.17	-2.06	-0.17	-3.99	0.00	-0.03	1109.10
ν_4 B ₂	-0.03	-0.22	-0.04	-0.63	-0.19	-0.17	967.66
ν_3 B ₁	0.00	-0.20	0.01	-0.18	-0.34	-0.19	569.31
ν_2 B ₁	0.00	-0.22	-0.01	-0.73	-0.20	-0.13	506.29
ν_1 B ₂	0.01	-0.18	0.01	-0.36	-0.28	-0.16	430.79

^a Keine Partitionierung des Konfigurationsraumes.

In Tabelle 4.25 sind die Ergebnisse für Keten für die verschiedenen partitionierten Konfigurationsräume aufgelistet. Das Potential, das den Rechnungen zugrunde liegt, ist in der Potentialdatenbank^{70,71} der Arbeitsgruppe RAUHUT zu finden und wurde bis zu den 3D-Termen auf CCSD(T)-F12a/AVTZ Niveau bestimmt. Insbesondere die Schwingungs-mode ν_9 weist für alle partitionierten Konfigurationsräume, außer für den Raum 3b, sehr

hohe Abweichungen im Vergleich zur Referenz auf. Im partitionierten Konfigurationsraum 3b hat dafür die Mode ν_8 eine erhöhte Abweichung zur Referenz mit dem vollständigen Konfigurationsraum. Um einen genaueren Einblick zu bekommen, wie diese Abweichungen zustande kommen, müssen die Einzelergebnisse der beiden partitionierten Konfigurationsräume A und B in den Tabellen 4.26 und 4.27 betrachtet werden. Die

Tabelle 4.26: Ergebnisse des Konfigurationsraumes A für die verschieden partitionierten Konfigurationsräume für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$. Alle Daten sind in cm^{-1} angegeben.

Mode	1a	1b	1c	2a	3a	3b	Ref. ^a
0 A ₁	-0.07	-0.45	-0.07	-0.88	-0.07	-0.07	6814.92
ν_9 B ₂	-3.49	20.17	-2.92	-5.31	26.68	-4.79	3145.61
ν_8 A ₁	2.84	-3.36	-0.76	-9.83	-0.06	0.54	3057.87
ν_7 A ₁	-1.11	-1.24	-1.08	-2.02	-0.34	-0.75	2146.90
ν_6 A ₁	-0.75	-5.36	-0.71	-9.49	-0.83	-0.76	1383.02
ν_5 A ₁	-1.90	-9.45	-1.90	-15.22	-0.27	-0.69	1109.10
ν_4 B ₂	-0.40	-1.09	-0.34	-1.96	-1.07	-1.07	967.66
ν_3 B ₁	-0.44	-1.06	-0.19	-1.76	-1.53	-1.30	569.31
ν_2 B ₁	-0.36	-1.05	-0.30	-1.94	-1.11	-0.99	506.29
ν_1 B ₂	-0.42	-1.15	-0.23	-1.65	-1.43	-1.21	430.79

^a Keine Partitionierung des Konfigurationsraumes.

VCI-Ergebnisse des Konfigurationsraumes A haben für die Räume 1a, 1c und 3b für alle Fundamentalbanden von Keten nur kleine Abweichungen im Vergleich zur Referenz. Die Korrekturen durch den Konfigurationsraum B in Tabelle 4.27 kompensieren die Abweichungen, die im Konfigurationsraum A entstehen, jedoch nicht. Oftmals werden die Abweichungen durch den Korrekturbeitrag des Raumes B sogar noch erhöht. Da in diesem Korrekturbeitrag beide Näherungen enthalten sind, muss getestet werden, welche der Näherungen die fehlerhaften Korrekturen verursacht. Löst man den Korrekturterm iterativ, so ergeben sich nahezu keine Unterschiede zu den bisher präsentierten Ergebnissen. Somit kommt die Abweichung durch die zweite getroffene Näherung zustande, dass die Matrix \mathbf{H}_{BB} über ihre Hauptdiagonale als Diagonalmatrix angenähert wird. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da durch diese Näherungen weitreichende indirekte Kopplungen zwischen Konfigurationen vernachlässigt werden. Es wäre somit notwendig, diese indirekt koppelnden Konfigurationen in den Raum A zu verschieben, um exakte Ergebnis-

Tabelle 4.27: Korrekturbeiträge des Konfigurationsraumes B für die verschiedenen partitionierten Konfigurationsräume für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$. Alle Daten sind in cm^{-1} angegeben.

Mode	1a	1b	1c	2a	3a	3b
0 A ₁	0.11	0.50	0.11	0.84	0.11	0.11
ν_9 B ₂	11.33	7.09	11.00	40.52	8.90	3.84
ν_8 A ₁	11.07	4.31	4.34	9.33	3.74	3.54
ν_7 A ₁	0.88	3.02	0.84	4.19	0.43	0.85
ν_6 A ₁	0.85	4.72	0.81	10.00	0.90	0.87
ν_5 A ₁	1.85	7.88	1.84	12.08	0.38	0.77
ν_4 B ₂	0.48	1.36	0.41	2.18	0.99	1.01
ν_3 B ₁	0.55	1.35	0.31	2.43	1.30	1.22
ν_2 B ₁	0.47	1.33	0.40	2.05	1.02	0.97
ν_1 B ₂	0.54	1.47	0.35	2.13	1.26	1.16

se zu erhalten. Dafür müsste allerdings die ganze VCI-Matrix aufgebaut und analysiert werden. Dies wäre viel zu aufwendig, um die gewünschte Genauigkeit zu erzielen. Da die exakte Betrachtung der Matrix \mathbf{H}_{BB} aufgrund der Berechnung der Inversen auch zu viel Rechenzeit erfordert, können die Fehler dieser Näherung nicht kompensiert werden. Dadurch kann das vorgestellte Verfahren mit einer vordefinierten Partitionierung des Konfigurationsraumes nie exakte Ergebnisse liefern. Für exakte Ergebnisse müsste für jeden Schwingungszustand ein eigener partitionierter Konfigurationsraum verwendet werden, wodurch man wieder bei einer Art Konfigurationsselektionsverfahren wäre. Die Partitionierung des Konfigurationsraumes liefert jedoch eine akzeptable Näherung der Schwingungsenergien, welche als Abschätzung oder für Systeme mit zu großen Konfigurationsräumen im VCI genutzt werden kann. Da das Verfahren jedoch keine exakten Ergebnisse liefern konnte, wurde es in dieser Arbeit nicht weiter verwendet.

Im Anhang A befinden sich noch die Ergebnisse für C_2H_2 , bei denen die Abweichungen im Vergleich zu Keten noch etwas erhöht sind, aber für alle partitionierten Konfigurationsräume ein ähnliches Bild liefern. Außerdem wurden noch die Moleküle H_2CO , Li_2F_2 und N_2H_2 getestet, für welche die Abweichungen zur Referenz jedoch wesentlich geringer waren, weshalb diese nicht extra präsentiert werden.

4.3.3 Slater-Condon Subräume

Da die Einschränkung des Konfigurationsraumes durch eine vordefinierte Partitionierung nicht die gewünschte Genauigkeit liefern wird, soll im Folgenden betrachtet werden, ob sich der Konfigurationsraum innerhalb der Iterationsschritte des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens einschränken lässt. Dies soll möglichst ohne Näherungen geschehen, die nicht kompensiert werden können. In Gl. 4.29 ist nochmals das VMP2 basierte Selektionskriterium gezeigt. Dabei wird die Wechselwirkung einer nicht-selektierten Konfiguration Φ^J mit der aktuellen VCI-Wellenfunktion $\Psi^{(a)} = \sum_{I \in \{a\}} c_I^{(a)} \Phi^I$ des Iterationsschrittes a berechnet. Liegt die Wechselwirkungsenergie $\varepsilon_J^{(a)}$ über einem gewissen Schwellenwert, so wird die Konfiguration Φ^J selektiert.

$$\varepsilon_J^{(a)} = \frac{\left| \sum_{I \in \{a\}} c_I^{(a)} \langle \Phi^I | \hat{H}^{(1)} | \Phi^J \rangle \right|^2}{\varepsilon^{(a)} - \varepsilon_J} \quad (4.29)$$

Spaltet man die VCI-Wellenfunktion in die Anteile aus dem Iterationsschritt $a - 1$ und a auf, so wird Gl. 4.30 erhalten, die identisch ist mit der ursprünglichen Selektionsgleichung 4.29.

$$\varepsilon_J^{(a)} = \frac{\left| \sum_{I \in \{a-1\}} c_I^{(a)} \langle \Phi^I | \hat{H}^{(1)} | \Phi^J \rangle + \sum_{I \in \{a\} \setminus \{a-1\}} c_I^{(a)} \langle \Phi^I | \hat{H}^{(1)} | \Phi^J \rangle \right|^2}{\varepsilon^{(a)} - \varepsilon_J} \quad (4.30)$$

Die erste Summe entspricht nahezu der Selektionsgleichung aus dem Iterationsschritt $a - 1$. Lediglich die Koeffizienten $c_I^{(a)}$ haben sich geändert. Unter der Annahme, dass sich diese Koeffizienten kaum oder gar nicht geändert haben, so muss die zweite Summe für $a \setminus (a - 1)$ einen nicht-verschwindenden Beitrag liefern, damit eine Konfiguration Φ^J selektiert wird. Dies bedeutet wiederum, dass die Integrale $\langle \Phi^I | \hat{H}^{(1)} | \Phi^J \rangle$ für $I \in \{a \setminus (a - 1)\}$ ungleich null sein müssen. Sehr viele dieser Integrale, insbesondere für größere Moleküle, sind jedoch aufgrund der Slater-Condon analogen Regeln im Schwingungsproblem null. Dadurch kann aus den Konfigurationen, die im Iterationsschritt $a - 1$ selektiert wurden, ein Subraum an Konfigurationen auf Basis der Slater-Condon analogen Regeln generiert werden. Praktisch angewendet bedeutet dies, dass für eine 3D-Potentialfläche aus allen Konfigurationen Φ^I für $I \in \{a \setminus (a - 1)\}$ all jene Konfigurationen erzeugt werden, die sich in drei oder weniger Moden zu diesen Konfigurationen Φ^I unterscheiden.

Die einzige Näherung, die dabei verwendet wurde, ist dass sich die Koeffizienten $c_I^{(a)}$ und $c_I^{(a-1)}$ für $I \in \{a - 1\}$ nicht unterschieden. Da dies insbesondere für Fälle mit Resonanzen nicht zutreffen wird, muss der Unterschied in den Koeffizienten betrachtet

werden. Aus Konfigurationen Φ^I für $I \in \{a - 1\}$, deren Koeffizienten sich stark zwischen zwei Iterationsschritten ändern, müssen daher auch Konfiguration für den Subraum erzeugt werden, damit durch diese Näherung keine großen Abweichungen entstehen. Die Generierung dieser Slater-Condon Subräume, sowie die Kompensation der eingeführten Näherung wurden in das in dieser Arbeit neu entwickelte VCI-Verfahren eingebaut.

Das implementierte Slater-Condon Subraum Verfahren wurde an den Lithiumfluorid-Clustern aus Kapitel 4.2 getestet. Sofern die eingeführte Näherung Abweichungen verursachte, konnte dies durch das Anpassen des Verhältnisses $\frac{c_I^{(a)}}{c_I^{(a-1)}}$ kompensiert werden. Über dieses Verhältnis konnten dann Konfigurationen aus dem Iterationsschritt $a - 1$ zur Erzeugung des Slater-Condon Subraumes hinzugenommen werden. Dies hatte zur Folge, dass nahezu keine Abweichungen zu den Referenzrechnungen mit dem vollen Konfigurationsraum auftraten. Im Folgenden soll jedoch ein Fall betrachtet werden, bei dem diese Kompensation nicht erforderlich war.

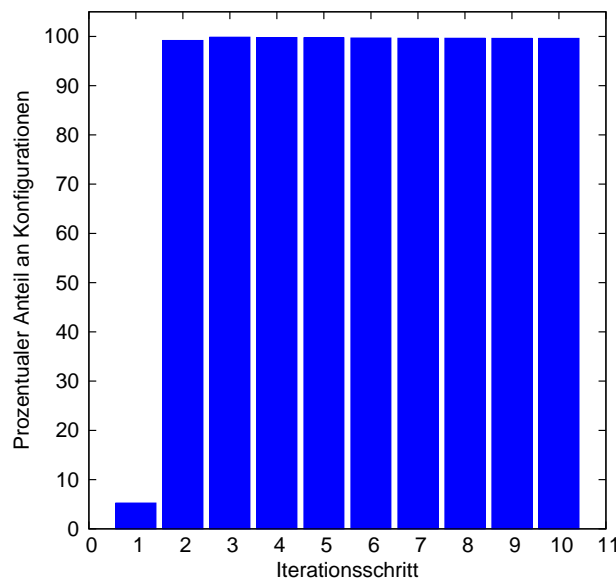


Abbildung 4.14: Prozentualer Anteil der generierten Konfigurationen durch das Slater-Condon Subraum Verfahren, relativ zum gesamten Konfigurationsraum für ν_{34} von Li_7F_7 .

Insbesondere galt es die Frage zu klären, in wie weit der Konfigurationsraum durch die Generierung der Slater-Condon Subräume in den Iterationsschritten eingeschränkt werden kann, damit dadurch eine Beschleunigung des VCI-Verfahrens erzielt werden kann.

In Abbildung 4.14 ist der prozentuale Anteil der generierten Konfigurationen durch das Slater-Condon Subraum Verfahren für die einzelnen Iterationsschritte der Schwingungsmode ν_{34} von Li_7F_7 dargestellt. Diese Schwingungsmode erweist sich aufgrund ihres Selektionsverhaltens als ideales Testobjekt, da zum einen viele Konfigurationen selektiert werden und zum anderen in den Iterationsschritten unterschiedlich viele Konfigurationen selektiert werden. Es ist leicht zu erkennen, dass ab dem zweiten Iterationsschritt der Slater-Condon Subraum fast alle möglichen Konfigurationen des vollen Konfigurationsraumes enthält. Durch die Generierung dieser Subräume können nahezu keine Konfigurationen in den höheren Iterationsschritten eingespart werden. Nur im ersten Iterationsschritt kann ein großer prozentualer Anteil der Konfigurationen eingespart werden. Die VCI-Wellenfunktion besteht in diesem Fall aus nur einer Konfiguration, nämlich der Konfiguration des gesuchten Zustandes. Deshalb werden im ersten Iterationsschritt nur die Singles, Doubles und Triples zu dieser Konfiguration erzeugt. Durch die Vernachlässigung der kompletten Quadruple Anregungen können deshalb viele Konfigurationen eingespart werden.

Um eine Erklärung dafür zu finden, warum der Slater-Condon Subraum in allen Iterationsschritten, bis auf den Ersten, so viele Konfigurationen enthält, wird in Abbildung 4.15 die Anzahl der selektierten Konfigurationen pro Iterationsschritt für die Schwingungsbande ν_{34} von Li_7F_7 betrachtet. In den ersten Iterationsschritten werden jeweils mehrere

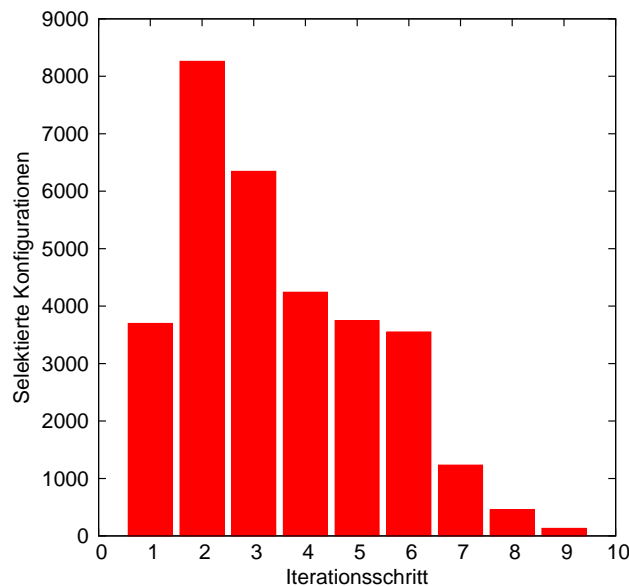


Abbildung 4.15: Anzahl der selektierten Konfigurationen für ν_{34} von Li_7F_7 pro Iterationsschritt.

tausend Konfigurationen selektiert, in welchen durchaus viele Konfigurationen mit unterschiedlichen Besetzungszahlenvektoren auftreten können. Generiert man aus all diesen Konfigurationen bis zu Dreifachanregungen, so ist es durchaus möglich, dass wiederum fast der gesamte Konfigurationsraum erhalten wird. Jedoch wird selbst im letzten Iterationsschritt, in welchem nur 131 Konfigurationen selektiert werden, nahezu der ganze Konfigurationsraum erhalten. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Besetzungszahlenvektoren dieser wenigen Konfigurationen ebenfalls extrem unterschiedlich sein müssen und kaum Gemeinsamkeiten aufweisen. Dies ist insofern ein überraschendes Ergebnis, da Li_7F_7 bereits 36 Schwingungsfreiheitsgrade besitzt und der volle Konfigurationsraum auf Quadruple Anregungen (grundzustandsbasiert) limitiert ist.

Diese Beobachtung konnte auch bei anderen Schwingungszuständen und noch größeren Lithiumfluorid-Clustern festgestellt werden. Dadurch lohnt es sich, nur dieses Verfahren auf den ersten Iterationsschritt des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens anzuwenden, da in diesem ein Großteil der Konfigurationen aufgrund der Vernachlässigung der Quadruple Anregungen eingespart werden können. Dadurch kann die Rechenzeit für die Konfigurationsselektion in diesem Schritt stark reduziert werden.

4.3.4 Erkenntnisse

In diesem Kapitel wurde genauer auf den Konfigurationsraum im VCI-Verfahren eingegangen. Es konnte gezeigt werden, dass die hierarchische Entwicklung nach den Anregungsgraden keine gute Entwicklung für den Konfigurationsraum von Schwingungszuständen darstellt und dass nur ein sehr geringer Prozentsatz des Konfigurationsraumes benötigt wird, um Schwingungszustände gut zu beschreiben. Auch für zustandsspezifische Rechnungen hat sich ein grundzustandsbasierter Konfigurationsraum aufgrund seiner schnelleren Konvergenz und der Beinhaltung spezieller Konfigurationen bewährt. Eine vordefinierte Einschränkung des Konfigurationsraumes durch eine Partitionierung kann zu einigen Wellenzahlen an Abweichungen führen, da weitreichende indirekte Kopplungen vernachlässigt werden. Um exakte Ergebnisse zu erhalten, müssten für jeden Schwingungszustand speziell partitionierte Konfigurationsräume verwendet werden, damit diese indirekten Kopplung in der VCI-Rechnung voll berücksichtigt werden. Eine Erzeugung von Slater-Condon Subräumen in den Iterationsschritten des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens lohnt sich nur für den ersten Selektionsschritt, da in diesem die gesamten Quadruple Anregungen eingespart werden können. Für die höheren Iterationsschritte

enthält der Subraum fast alle Konfigurationen des Gesamtraumes. Dies führt zu der Erkenntnis, dass Konfigurationen mit sehr unterschiedlichen Besetzungszahlenvektoren selektiert werden, wodurch eine weitere Einschränkung des Konfigurationsraumes durch die Verwendung der Schwingungsquantenzahlen erschwert wird.

4.4 Die Beschleunigung des Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahrens

In diesem Kapitel wird auf die Beschleunigungen eingegangen, die bei der Entwicklung des neuen VCI-Verfahrens in dieser Arbeit erzielt wurden. Um die programm-technischen Ansätze besser zu verstehen, muss zuerst genauer auf den Algorithmus des konfigurati-onsselektiven VCI-Verfahrens eingegangen werden. In Abbildung 4.16 ist eine schematische Darstellung des konfigurati-onsselektiven VCI-Algorithmus gezeigt. Dieser ist in verschiedene Teilschritte gegliedert, die alle unterschiedliche Anforderungen in Bezug auf Computerressourcen haben. Dadurch können diese Schritte durch unterschiedliche programm-technische Ansätze optimiert werden. Im Folgenden werden diese Teilschritte

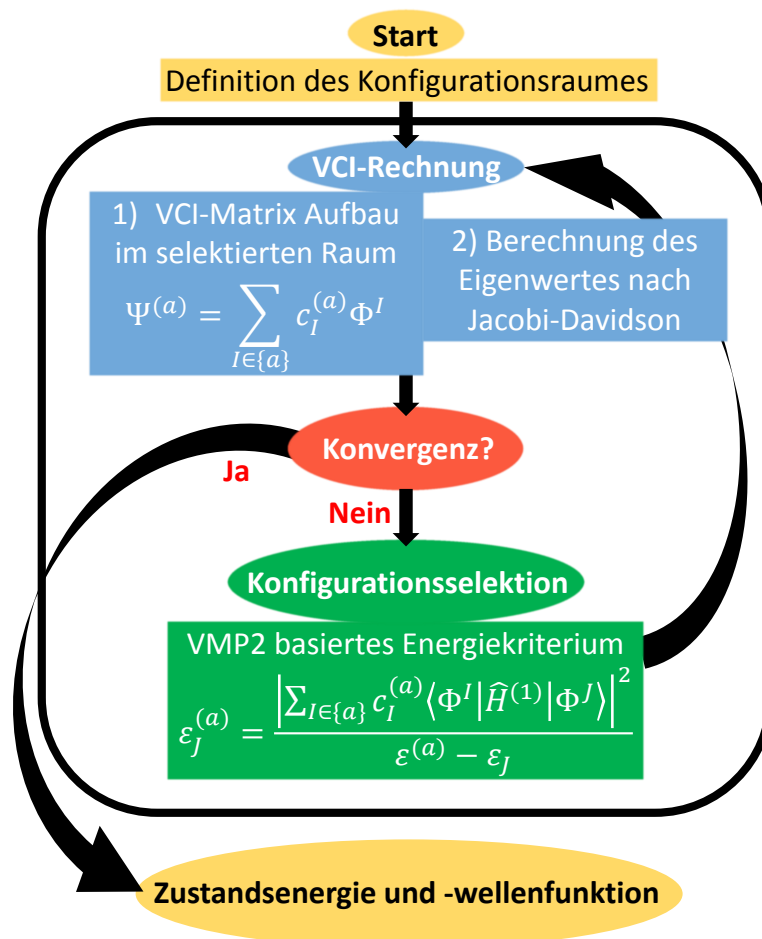


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung des konfigurati-onsselektiven VCI-Algorithmus.

genauer erläutert. Die Rechenzeit des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens wird hauptsächlich durch die folgenden drei Teilschritte dominiert: Den Aufbau der VCI-Matrix, die Bestimmung des Eigenwertes und die Konfigurationsselektion.

- **Start des Verfahrens:** Die Referenzkonfiguration des gesuchten Schwingungszustandes Φ^0 wird für den ersten Iterationsschritt als selektiert markiert und der Konfigurationsraum wird entsprechend der gewählten Definition aufgebaut.
- **Aufbau der VCI-Matrix:** Zu Beginn eines jeden Iterationsschrittes a wird die VCI-Matrix aufgebaut, indem die Integrale $\langle \Phi^I | \hat{H} | \Phi^J \rangle$ für $I, J \in \{a\}$ berechnet werden. Dabei wird ausgenutzt, dass die VCI-Matrix symmetrisch ist.
- **Bestimmung des Eigenwertes:** Nach dem Aufbau der VCI-Matrix kann aus dieser über verschiedene Verfahren der Eigenwert des gesuchten Schwingungszustandes bestimmt werden. Je nach gewähltem Verfahren werden mehrere oder nur ein Eigenwert der VCI-Matrix berechnet. Alle diese Verfahren haben unterschiedliche Vor- und Nachteile und unterscheiden sich insbesondere in der benötigten Rechenzeit und dem Arbeitsspeicherbedarf. Genauer wird darauf in Kapitel 4.4.3 eingegangen. Im ersten Iterationsschritt ist das Ergebnis immer der Erwartungswert $\langle \Phi^0 | \hat{H} | \Phi^0 \rangle$, da der selektierte Raum nur die Konfiguration Φ^0 enthält und die VCI-Matrix somit nur ein Element enthält.
- **Überprüfung auf Konvergenz:** Nachdem der aktuelle Eigenwert für den Iterationsschritt a bekannt ist, kann auf Konvergenz geprüft werden, indem mit dem Eigenwert aus dem Iterationsschritt $a - 1$ verglichen wird. Standardmäßig beträgt der Schwellenwert für die Konvergenz des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens 0.05 cm^{-1} . Im ersten Iterationsschritt kann die Konvergenz natürlich noch nicht erreicht werden.
- **Konfigurationsselektion:** Wurde keine Konvergenz zum vorherigen Iterationsschritt erreicht, so werden über das VMP2 basierte Energiekriterium neue Konfigurationen selektiert. Die Besonderheit des ersten Iterationsschrittes für die Konfigurationsselektion ist, dass nur direkte Kopplungen zur Referenzkonfiguration Φ^0 selektiert werden. Mit den neu selektierten Konfigurationen kann im nächsten Iterationsschritt wieder die VCI-Matrix aufgebaut werden, der Eigenwert berechnet und auf Konvergenz geprüft werden. Die maximale Anzahl an Iterationsschritten beträgt 20. Es konnte bisher noch nie beobachtet werden, dass diese Anzahl erreicht wurde.

4.4.1 Beschleunigung der Integralberechnung

Eine Möglichkeit zur Beschleunigung des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens besteht darin, die Integralberechnung zu beschleunigen.⁴³ Sowohl beim Aufbau der VCI-Matrix als auch bei der Konfigurationsselektion werden viele Integrale berechnet. Bei dem Großteil der berechneten Integrale unterscheiden sich die Konfigurationen Φ^I und Φ^J , weshalb die Berechnung dieser Integrale im Folgenden beschleunigt wurde. In Gl. 4.32 ist ein polynombasiertes Integral zwischen zwei Konfigurationen Φ^I und Φ^J für die Wechselwirkung über eine 3D-Differenzfläche dargestellt.

$$H_{3D}^{IJ} = \langle \Phi^I | \hat{V}_{3D} | \Phi^J \rangle \quad (4.31)$$

$$= \sum_{i < j < k} \sum_{rst} p_{rst}^{(ijk)} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} \prod_{\ell \neq i, j, k} \delta_{n_\ell^I n_\ell^J} \quad (4.32)$$

$$\text{mit } Q_{ir}^{IJ} = \langle \varphi_i^{n_i^I} | q_i^r | \varphi_i^{n_i^J} \rangle$$

Eine wichtige Größe stellt dabei das Produkt über die Kronecker-Deltas dar, welches die Slater-Condon analogen Regeln für das Schwingungsproblem beinhaltet. Bevor die Summen in Gl. 4.32 berechnet werden, wird die Information der Kronecker-Deltas abgefragt und entschieden ob das Integral berechnet wird. Eine Möglichkeit die Berechnung dieses Integrals zu beschleunigen, besteht darin, Summen vorher zu berechnen und kontrahierte Größen, wie beispielsweise $X_{rs}^{(ijk),IJ}$, zu verwenden.⁴³ Dadurch kann viel Rechenzeit gespart werden, jedoch wird zusätzlicher Arbeitsspeicher für die kontrahierten Größen benötigt. Werden mehrere Summen kontrahiert, so steigt der Arbeitsspeicherbedarf schneller an als die dadurch erhaltene Beschleunigung.⁴³ Deshalb wird standardmäßig nur eine der Summen über die Polynomkoeffizienten kontrahiert.

$$H_{3D}^{IJ} = \sum_{i < j < k} \sum_{rs} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} X_{rs}^{(ijk),IJ} \prod_{\ell \neq i, j, k} \delta_{n_\ell^I n_\ell^J} \quad (4.33)$$

$$\text{mit } X_{rs}^{(ijk),IJ} = \sum_t p_{rst}^{(ijk)} Q_{kt}^{IJ}$$

Für die effiziente Berechnung dieses Integrals würde die Doppelsumme über rs durch zwei einzelne Summen ersetzt, um die Integrale Q_{ir}^{IJ} und Q_{js}^{IJ} zu trennen und damit Multiplikationsoperationen einzusparen. Um die Übersicht zu wahren, werden diese Summen in den Formeln jedoch zusammen gezogen. Die eindimensionalen Integrale Q_{ir}^{IJ} enthalten über die Besetzungszahlenvektoren der Konfigurationen Φ^I und Φ^J , Informationen über die Moden ijk . Deshalb können die Summen über die Moden nicht kontrahiert werden. Eine Möglichkeit, diese Summen weiter aufzutrennen, bieten jedoch die Slater-Condon

analogen Regeln. Dabei unterscheiden sich die resultierenden Integrale darin, in wie vielen Moden sich die Besetzungszahlenvektoren der Konfigurationen Φ^I und Φ^J unterscheiden. Diese Integrale sind in den Gleichungen 4.34 bis 4.37 für ein 3D-Integral gegeben. Je nachdem in wie vielen Moden Δn^{IJ} sich die Konfigurationen unterscheiden, können die Summen über die Moden auf eine oder mehrere spezielle Moden fixiert werden. Unterscheiden sich die beiden Konfigurationen in drei Moden ($\Delta n^{IJ} = 3$), so sind die Werte für ijk auf diese drei Moden limitiert. Eine Verschiebung einer dieser drei Moden in das Produkt über die Kronecker-Deltas hätte zur Folge, dass das ganze Integral aufgrund der Slater-Condon analogen Regeln null werden würde.

$$\Delta n^{IJ} \geq 4 : H_{3D}^{IJ} = 0 \quad (4.34)$$

$$\Delta n^{IJ} = 3 : H_{3D}^{IJ} = \sum_{rs} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} X_{rs}^{(ijk),IJ} \quad (4.35)$$

$$\Delta n^{IJ} = 2 : H_{3D}^{IJ} = \sum_{rs} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} \sum_{k \neq i,j} X_{rs}^{(ijk),IJ} \quad (4.36)$$

$$\Delta n^{IJ} = 1 : H_{3D}^{IJ} = \sum_r Q_{ir}^{IJ} \sum_{j < k \neq i} \sum_s Q_{js}^{IJ} X_{rs}^{(ijk),IJ} \quad (4.37)$$

Durch die explizite Betrachtung der Slater-Condon analogen Regeln (eSC) können somit weitere Summen in den Integralberechnungen eingespart werden und dies sogar ohne zusätzlichen Aufwand von Arbeitsspeicher. Die anderen Integrale für die 1D-, 2D- und 4D-Potentialflächenanteile sind analog zu den hier gezeigten 3D-Integralen und können in Anhang B.1 gefunden werden. Eine analoge Formulierung ist auch für die gitter-basierten Integrale möglich.

In Tabelle 4.28 sind die VCI-Rechenzeiten für einen Testsatz an Molekülen für verschiedene Ansätze der Integralberechnung dargestellt. Die Ergebnisse der VCI-Rechnungen werden durch die neue Behandlung der Integrale nicht beeinflusst, da keinerlei Näherungen eingeführt wurden. Informationen über die Potentiale dieser Moleküle können auch in Anhang B.1 gefunden werden. Je nach Molekülgröße erzielt die explizite Behandlung der Slater-Condon analogen Regeln mit und ohne Kontraktion unterschiedliche Beschleunigungen der VCI-Rechnung. Für kleinere Moleküle mit wenigen Schwingungsmoden ist die Reduktion der Schleifenlängen über die Summen der Moden ijk natürlich nicht so effizient wie für größere Moleküle mit vielen Schwingungsmoden. Für die kleineren Moleküle ist die zusätzliche Beschleunigung durch die Kontraktion wesentlich größer als durch die explizite Behandlung der Slater-Condon analogen Regeln. Für größere Moleküle mit

Tabelle 4.28: Vergleich der VCI-Rechenzeiten in s für verschiedene Ansätze der Integralberechnung. (Intel Xeon X5690 @ 3.47 GHz)

	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	Li ₃ F ₃	C ₃ H ₈
normal (Gl. 4.32)	136.5	126.7	700.5	773.1	299046.2
eSC ohne Kontraktion	122.4	124.8	541.7	464.9	242980.3
eSC mit Kontraktion	33.4	23.5	110.2	384.1	240838.2

mehr Schwingungsmoden, wie C₃H₈, erzielt die explizite Behandlung der Slater-Condon analogen Regeln ohne Kontraktion einen höheren Rechenzeitgewinn als die Kontraktion. Generell sinkt jedoch der Faktor für die Beschleunigung durch die beschleunigten Integralberechnungen mit der Systemgröße ab, z.B. von C₂H₄ nach C₃H₈ von einem Faktor 6.4 auf 1.2. Zu beachten ist, dass die in Tabelle 4.28 gezeigten Rechenzeiten für die gesamte VCI-Rechnung benötigt wurden und nicht nur für die Integralberechnung. Die Rechenzeit eines einzelnen Integrals ist so kurz, dass diese nicht zuverlässig gemessen werden kann, weshalb hier die gesamte VCI-Rechenzeit präsentiert wird. Dies hat jedoch auch den Vorteil, dass man für C₃H₈ deutlich sehen kann, dass es noch andere wichtige Faktoren außer der Integralberechnung geben muss, die die Rechenzeit beeinflussen. Die hier präsentierten Rechenzeiten wurden noch mit dem ursprünglich implementierten VCI-Programm^{36–38} gemessen. Die hier entwickelte Implementierung der expliziten Betrachtung der Slater-Condon analogen Regeln konnte jedoch leicht in das in dieser Arbeit neu entwickelte VCI-Programm übernommen werden, wodurch dieses von Beginn an von der erzielten Beschleunigung profitierte.

4.4.2 Linear skalierende Konfigurationsselektion

In diesem Kapitel steht die Beschleunigung der Konfigurationsselektion des VCI-Verfahrens im Vordergrund. Insbesondere für größere Moleküle steigt die benötigte Rechenzeit für die bisherige Implementierung der Konfigurationsselektion quadratisch mit der Größe des Konfigurationsraumes an. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.17 für den Schwingungsgrundzustand von Li₆F₆ veranschaulicht. Die Konfigurationsselektion ist für diesen Schwingungsgrundzustand schon für sehr kleine Konfigurationsräume konvergiert, wodurch keine zusätzlichen Konfigurationen durch die Vergrößerung des Konfigurationsraumes selektiert werden. Die vielen Millionen Konfigurationen, die durch die Vergrößerung des Konfigurationsraumes hinzukommen, haben dadurch keine Änderung

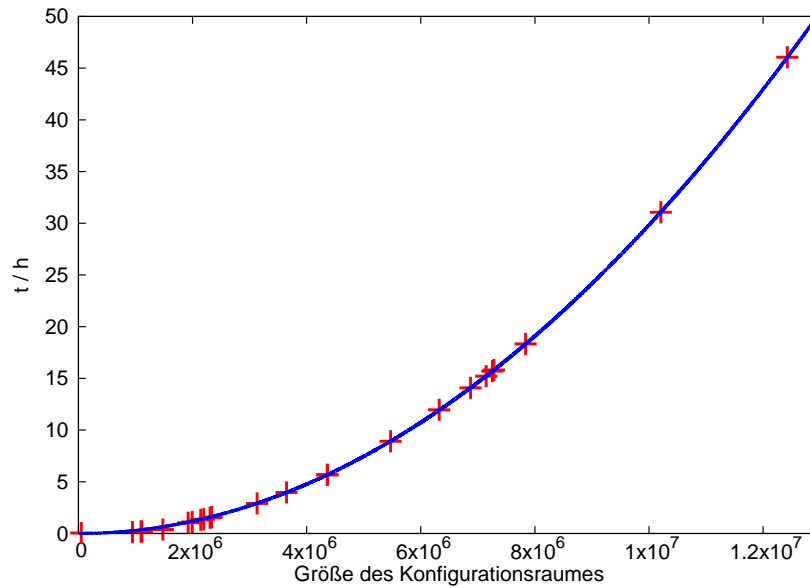


Abbildung 4.17: Anstieg der Rechenzeit der Konfigurationsselektion mit zunehmender Größe des Konfigurationsraumes für den Schwingungsgrundzustand von Li_6F_6 für die bisherige Konfigurationsselektion. (Intel Xeon X5690 @ 3.47 GHz)

des Selektionsverhaltens mehr zur Folge, wodurch das Selektionskriterium nur für mehr Konfigurationen getestet wird, die keinen Beitrag mehr liefern. Aus diesem Grund eignet sich der Schwingungsgrundzustand von Li_6F_6 besonders, um zu testen, wie sich die Rechenzeit durch das Vergrößern des Konfigurationsraumes erhöht. Die Datenpunkte in Abbildung 4.17 wurden mit Gnuplot¹⁴⁵ an die Funktion $f(x) = ax^2$ gefittet, wobei ein Wert von $a = 2.98295 \cdot 10^{-13}$ erhalten wurde. Wie in Abbildung 4.17 deutlich zu sehen ist, spiegelt diese quadratische Funktion den Anstieg der Rechenzeit sehr gut wieder. Das Selektionskriterium bestimmt die Wechselwirkung aller unselektierten Konfigurationen (N_{unsel}) mit den selektierten Konfigurationen (N_{sel}). Die Anzahl der selektierten Konfigurationen ist typischerweise wesentlich kleiner als die Anzahl der unselektierten Konfigurationen (s. Kapitel 4.3). Deshalb sollte das Selektionskriterium eigentlich keine quadratische Abhängigkeit von der Größe des Konfigurationsraumes aufweisen.

Um den Algorithmus der Konfigurationsselektion zu optimieren, muss die Stelle gefunden werden, die den quadratischen Anstieg der Rechenzeit verursacht. Programm-intern wird die Information, ob eine Konfiguration selektiert ist oder nicht, in einem Vektor über alle Konfigurationen des Konfigurationsraumes gespeichert. In Abbildung 4.18 ist die Aufteilung der VCI-Matrix über den ganzen Konfigurationsraum in selektierte (N_{sel}) und

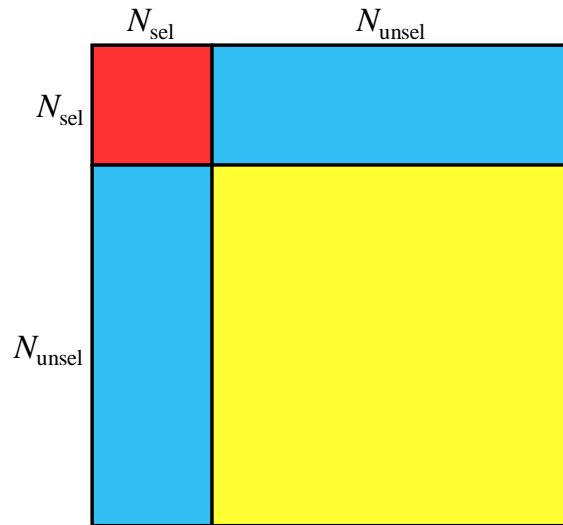


Abbildung 4.18: Grafische Übersicht der Aufteilung der VCI-Matrix in selektierte (N_{sel}) und unselektierte (N_{unsel}) Konfigurationen.

unselektierte (N_{unsel}) Konfigurationen dargestellt. Diese Grafik hat eine sehr große Ähnlichkeit mit der Partitionierung des Konfigurationsraumes, wobei der Block $N_{unsel} \times N_{unsel}$ im konfigurationsselektiven VCI-Verfahren nie betrachtet wird. Die Berechnung der Eigenwerte findet nur im Block $N_{sel} \times N_{sel}$ statt, der wie in Kapitel 4.3 gezeigt, nur einen winzigen prozentualen Anteil der Gesamtmatrix ausmacht. In den Iterationsschritten der Konfigurationsselektion wird getestet, welche der bisher nicht-selektierten Konfigurationen (N_{unsel}) eine große Wechselwirkung mit den aktuell selektierten Konfigurationen (N_{sel}) aufweist. Die ursprüngliche Implementierung^{36–38} der Information über die selektierten und unselektierten Konfigurationen ist in dem verwendeten Vektor jedoch nicht so ideal geblockt, wie dies in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Die Konfigurationen sind in der Reihenfolge enthalten, wie sie generiert wurden und sind nicht nach selektierten oder unselektierten Konfigurationen sortiert. Dies hat zur Folge, dass in dem Algorithmus der Konfigurationsselektion die gesamte Matrix $(N_{sel} + N_{unsel}) \times (N_{sel} + N_{unsel})$ durchlaufen werden muss, um diese Information zu erhalten. Zum Zeitpunkt dieser Implementierung war es aufgrund von Computerressourcen noch nicht möglich, so große Konfigurationsräume zu handhaben, damit dieses quadratische Verhalten deutlich zu erkennen war. Dieses Durchlaufen der gesamten Matrix kann die quadratische Abhängigkeit der Selektion von der Gesamtzahl an Konfigurationen erklären, insbesondere wenn die Anzahl der

unselektierten Konfigurationen N_{unsel} weiter anwächst, während die Anzahl der selektierten N_{sel} konstant bleibt (s. Eigenschaften des Schwingungsgrundzustand von Li_6F_6).

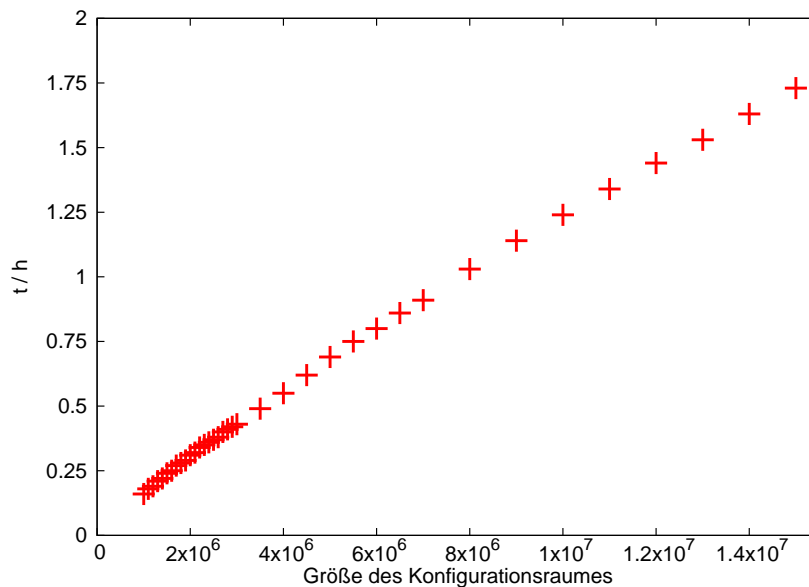


Abbildung 4.19: Anstieg der Rechenzeit der Konfigurationsselektion mit zunehmender Größe des Konfigurationsraumes für den Schwingungsgrundzustand von Li_6F_6 bei der direkten Ansteuerung des Blockes $(N_{sel} + N_{unsel}) \times N_{sel}$. (Intel Xeon X5690 @ 3.47 GHz)

Die Schleife über die selektierten Konfigurationen N_{sel} ist wesentlich kürzer als die Schleife über die unselektierten Konfigurationen. Diese Schleife kann deshalb innerhalb des Algorithmus direkt angesteuert werden ohne viele zusätzliche Ressourcen im Arbeitsspeicher zu beanspruchen. In Abbildung 4.19 ist der Anstieg der Rechenzeit mit wachsender Größe des Konfigurationsraumes für die direkte Ansteuerung des Blockes $(N_{sel} + N_{unsel}) \times N_{sel}$ gezeigt. Wie deutlich zu erkennen ist, wird dadurch das quadratische Verhalten aus Abbildung 4.17 für den Schwingungsgrundzustand von Li_6F_6 sogar auf einen sublinearen Anstieg der Rechenzeit reduziert.

Ein weiteres Detail des Algorithmus ist, dass die Besetzungszahlenvektoren der Konfigurationen des gesamten Konfigurationsraumes programm-intern bitcodiert dargestellt werden, um Arbeitsspeicher zu sparen. Die Decodierung dieser bitcodierten Besetzungszahlenvektoren kostet jedoch wiederum zusätzliche Rechenzeit. Bei der Bitcodierung werden jeweils vier Bit genutzt, um eine Zahl eines Besetzungszahlenvektors darzustellen. Für ein Molekül mit 16 Moden kann also in einem Byte ein kompletter Besetzungszahlenvektor einer Konfiguration gespeichert werden. Wäre die Information nicht bitcodiert,

so würde diese für 64 Bit Integer^d den 16-fachen Arbeitsspeicher benötigen. Die Anzahl der selektierten Konfigurationen N_{sel} übersteigt normalerweise nie einen Wert von 40 000 Konfigurationen für Schwingungen, die eine sichtbare Intensität in einem Schwingungsspektrum besitzen. Hebt man die Bitcodierung für die selektierten Konfigurationen auf, so werden selbst für Moleküle mit sehr vielen Schwingungsmoden nur ein paar MByte mehr an Arbeitsspeicher benötigt. Durch die Aufhebung der Bitcodierung kann jedoch die aufwendige Decodierung der Informationen eingespart werden.

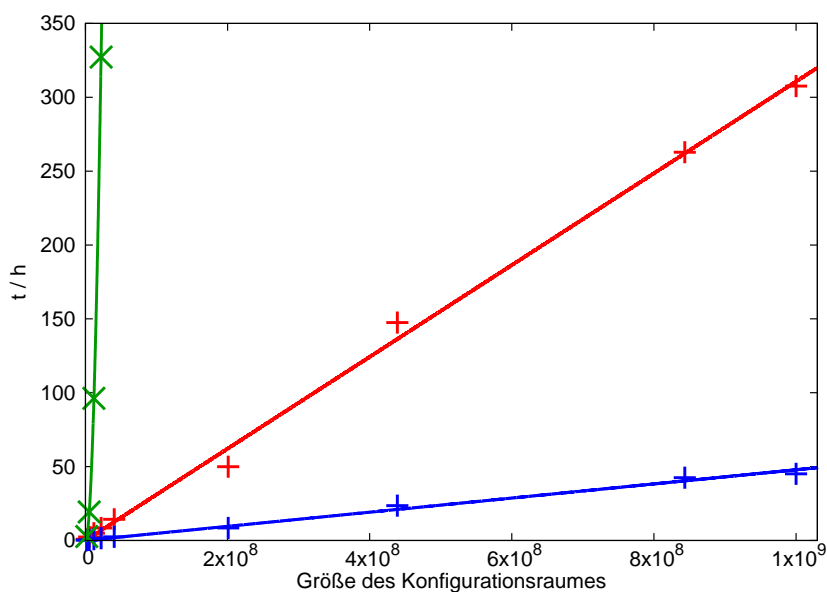


Abbildung 4.20: Anstieg der Rechenzeit der Konfigurationsselektion mit zunehmender Größe des Konfigurationsraumes für den Schwingungsgrundzustand von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$. Ursprüngliche Konfigurationsselektion (grün), direkte Ansteuerung des Blockes $(N_{sel} + N_{unsel}) \times N_{sel}$ (rot), ohne Bitcodierung für N_{sel} (blau). (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

In Abbildung 4.20 ist der Anstieg der Rechenzeit der Konfigurationsselektion mit zunehmender Größe der Konfigurationsraumes aufgetragen. Da in diesem Fall sehr große Konfigurationsräume betrachtet werden sollten und die beschleunigte Konfigurationsselektion für das obige Beispiel von Li_6F_6 zu kurze Rechenzeiten lieferte, wurde aus diesen Gründen der Schwingungsgrundzustand von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ betrachtet. Dieser besitzt im Hinblick auf den Schwingungsgrundzustand von Li_6F_6 eine ähnlich schnelle Konvergenz bezüglich des Konfigurationsraumes. Die grüne Kurve in Abbildung 4.20 zeigt den Anstieg der Rechenzeit der Konfigurationsselektion des ursprünglichen VCI-Verfahrens. Es ist deutlich

^dStandard in MOLPRO.³⁹

zu erkennen, dass die grüne Kurve sehr schnell mit der Größe des Konfigurationsraumes ansteigt. Durch die hohe Rechenzeit ist das ursprüngliche VCI-Verfahren in seiner Anwendbarkeit auf größere Systeme stark limitiert. Auch hier liegt der grünen Kurve ein quadratischer Anstieg der Rechenzeit zugrunde. Für die direkte Ansteuerung des Blockes $(N_{sel} + N_{unsel}) \times N_{sel}$ (rot) wurde die Größe des Konfigurationsraumes im VCI-Verfahren auf bis zu eine Milliarde Konfigurationen erhöht. Selbst für diese riesigen Konfigurationsräume steigt die Rechenzeit weiterhin linear mit der Größe des Konfigurationsraumes an. Für den Fall, dass zusätzlich ohne eine Bitcodierung für die selektierten Konfigurationen N_{sel} (blau) gearbeitet wird, wird auch ein linearer Anstieg der Rechenzeit mit der Größe des Konfigurationsraumes erhalten. Es kann außerdem eine weitere deutliche Reduktion der Rechenzeit beobachtet werden. Die Rechenzeit reduziert sich dabei auf ca. 17% der bereits beschleunigten Konfigurationsselektion (rot), wodurch die Konfigurationsselektion nun für sehr große Moleküle angewendet werden kann. Weitere Beispiele für die lineare Skalierung finden sich in Anhang B.2.

Die bisher gezeigten Rechenzeiten wurden alle seriell auf einem Prozessorkern bestimmt. Da auf modernen Rechnerarchitekturen üblicherweise parallel gerechnet wird, soll im Folgenden auch noch auf diesen Aspekt eingegangen werden. Aufgrund der zustandsspezifischen Vorgehensweise des hier vorgestellten konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens wird für jeden gesuchten Schwingungszustand eine einzelne VCI-Rechnung durchgeführt. In dem ursprünglichen VCI-Verfahren wurden diese einzelnen VCI-Rechnungen für die zu bestimmenden Schwingungszustände über MPI parallelisiert. Dies konnte dazu führen, dass viele Prozessorkerne ihre Arbeit bereits beendet hatten, während ein Prozessorkern noch einen Schwingungszustand bearbeitete, der sehr viel Rechenzeit beansprucht. In dem neu entwickelten VCI-Verfahren wurden aufgrund dieser ungleichmäßigen Balance, die einzelnen Schritte innerhalb einer konfigurationsselektiven VCI-Rechnung parallelisiert und nicht länger die Schleife über die zu bestimmenden Schwingungszustände. Im Fall des Schrittes der Konfigurationsselektion wurde die Schleife über $(N_{sel} + N_{unsel})$ mittels MPI parallelisiert. In Abbildung 4.21 ist die Skalierung der Parallelisierung der Konfigurationsselektion über MPI mit der Anzahl an Prozessorkernen gezeigt. Bei einer idealen Skalierung entspricht die Skalierung der Anzahl an Prozessorkernen. Eine ideale Skalierung wird in der Praxis jedoch nur selten erreicht. In Abbildung 4.21 wird die Skalierung des Schwingungsgrundzustandes von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ (rot) und die Skalierung der Schwingungsmode ν_{34} von Li_7F_7 gezeigt. Diese beiden Schwingungszustände repräsentieren zwei Extreme. Der Schwingungsgrundzustand von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ selektiert sehr wenige Konfigurationen (2 059) und benötigt nur vier Iterationsschritte in der Konfigurationsselektion. Die

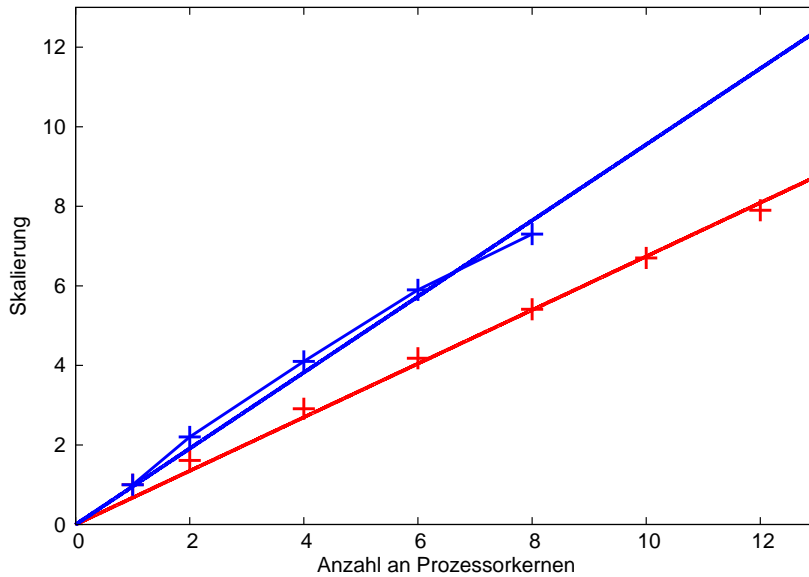


Abbildung 4.21: Skalierung der Parallelisierung der Konfigurationsselektion. Schwingungsgrundzustand von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ (rot) und ν_{34} von Li_7F_7 (blau). (Intel Xeon X5690 @ 3.47 GHz)

Schwingungsmode ν_{34} von Li_7F_7 selektiert hingegen sehr viele Konfigurationen (31 652) und benötigt zehn Iterationsschritte. Für den Schwingungsgrundzustand von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ betrug der absolute Konfigurationsraum etwa 40 Millionen Konfigurationen und für die Schwingungsmode ν_{34} von Li_7F_7 knapp 8 Millionen Konfigurationen. Für den Schwingungsgrundzustand von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ (rot) ergibt sich ein ziemlich linearer Verlauf der Skalierung, wie dies an den Ausgleichsgeraden zu erkennen ist. Dadurch spiegelt die Steigung der Geraden (Skalierung/Anzahl der Prozessorkerne) die parallele Effizienz wieder. Der Schwingungsgrundzustand von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ parallelisiert somit mit einer Effizienz von 67%. Für die Schwingungsmode ν_{34} von Li_7F_7 (blau) flacht der Verlauf der Skalierung langsam mit der Anzahl an Prozessorkernen ab. Für acht Prozessorkerne wird nur noch eine Skalierung von 7.3 erhalten, welche durch die Steigung der Ausgleichsgeraden von 0.96 nicht mehr gut beschrieben wird. Die Tests für einen höheren Grad der Parallelisierung konnten in diesem Fall nicht durchgeführt werden, da nicht genügend Arbeitsspeicher vorhanden war. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass die Kurve weiter abflacht, wodurch die Skalierung für eine höhere Anzahl an Prozessorkernen weiter abnimmt. Dennoch ist ein deutlicher Unterschied in der parallelen Effizienz dieser beiden Schwingungszustände zu beobachten. Der Unterschied in der parallelen Effizienz dieser beiden Schwingungszustände kommt durch den Unterschied in den selektierten Konfigurationen N_{sel} zustande.

Die Parallelisierung geschieht über die Schleife ($N_{sel} + N_{unsel}$) der unselektierten Konfigurationen. Jeder parallele Task berechnet das Selektionskriterium für eine nicht-selektierte Konfiguration Φ^J . Ist die Schleife der selektierten Konfigurationen N_{sel} sehr kurz, so hat die benötigte Zeit für den Wechsel zum nächsten Task und das Laden der erforderlichen Daten einen höheren Einfluss. Dadurch kann die parallele Effizienz sinken. Die Fälle, in denen wenige Konfigurationen selektiert werden, benötigen allerdings auch wesentlich weniger Rechenzeit. Somit ist die parallele Effizienz genau in den Fällen sehr hoch, in welchen viele Konfigurationen selektiert werden und dadurch auch viel Rechenzeit benötigt wird.

4.4.3 Aufbau der VCI-Matrix und Eigenwertberechnung

Nachdem nun die Konfigurationsselektion immens beschleunigt wurde, werden nun die anderen beiden rechenzeit-intensiven Schritte des VCI-Verfahrens genauer betrachtet. Die Konfigurationsselektion hatte bisher selbst für mittelgroße Moleküle die Rechenzeit dominiert. Betrachtet man nun in Abbildung 4.22 den Schwingungszustand ν_{23} von Butadien, so zeigt sich, dass die Konfigurationsselektion (grün) nicht länger dominant ist. Sowohl die Eigenwertberechnung über Jacobi-Davidson^{68,69} (blau), als auch das Aufstellen der VCI-Matrix (rot) benötigen mehr Rechenzeit als die Konfigurationsselektion. Der Schwingungszustand ν_{23} von Butadien ist in diesem Fall sehr anschaulich, da zum einen viele Iterationsschritte gemacht werden und zum anderen auch viele Konfigurationen selektiert werden. Die Iterationsschritte können in Form von selektierten Konfigurationen aufgetragen werden, wodurch die VCI-Matrix sukzessiv vergrößert wird. Generell neigen CH Streckschwingungen oder andere höher liegende Schwingungszustände zu diesem Verhalten. Insbesondere bei solchen Schwingungsmoden und moderaten Konfigurationsräumen wird die beschleunigte Konfigurationsselektion nicht länger die Rechenzeit dominieren. Die erhöhte Rechenzeit für den Datenpunkt bei ca. 28 000 selektierten Konfigurationen für die Eigenwertberechnung (blau) resultiert daraus, dass in diesem Fall einige Iterationen mehr im Jacobi-Davidson-Verfahren benötigt wurden, um die Konvergenz zu erreichen. Das Potential für Butadien wurde zu Testzwecken der Leistungsfähigkeit des VCI-Verfahrens erstellt und wurde bis zu den 3D-Terme auf MP2/cc-pVDZ Niveau bestimmt.

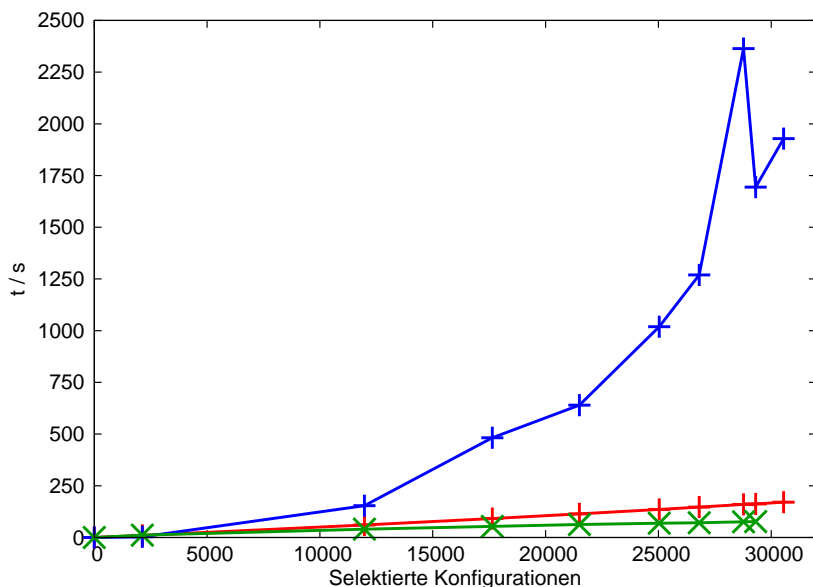


Abbildung 4.22: Rechenzeiten (seriell) für die einzelnen Iterationsschritte des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens für die Schwingungsmode ν_{23} von Butadien. Eigenwertberechnung über Jacobi-Davidson^{68,69} (blau), Aufbau der VCI-Matrix (rot), beschleunigte Konfigurationsselektion (grün). (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

Beschleunigung des Aufbaus der VCI-Matrix

Im bisherigen VCI-Verfahren wurde die VCI-Matrix in jedem Iterationsschritt neu aufgebaut und die berechneten Integrale aus dem vorherigen Iterationsschritt verworfen. Es reicht jedoch aus, diese Integrale einmal zu berechnen, wodurch sie in jedem Iterationsschritt wiederverwendet werden können. Dies im Algorithmus umzusetzen, ist allerdings eine komplexe Aufgabe, da das Zwischenspeichern der Integrale keine gute Lösung darstellt. Sobald die VCI-Matrix größer wird, würden die zwischengespeicherten Integrale sehr viel Arbeitsspeicher benötigen. Das Schreiben und Lesen von der Festplatte sollte aus Gründen der Leistung ebenfalls vermieden werden, da dies je nach Anbindung oder Verfügbarkeit von Festplatten den ganzen Algorithmus verlangsamen kann. Hinzu kommt, dass sich die Methode zur Eigenwertberechnung während den Iterationsschritten ändert. In den ersten beiden Iterationsschritten werden über LAPACK¹⁴⁶ Routinen (Details s. weiter unten) alle Eigenwerte und Eigenvektoren der VCI-Matrix bestimmt. Erst ab dem dritten Iterationsschritt wird dann das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} genutzt, um nur einen speziellen Eigenwert für die zustandsspezifische Rechnung zu bestimmen.

Der Unterschied liegt dabei in der Form, wie die VCI-Matrix gespeichert wird. Im ersten Fall wird die VCI-Matrix voll gespeichert, im zweiten Fall jedoch in symmetrisch gepackter Form.

Der Algorithmus zum Aufbau der VCI-Matrix wurde so umgearbeitet, dass in jedem Iterationsschritt so viel zusätzlicher Arbeitsspeicher für die VCI-Matrix allokiert wird, um die neu zu berechnenden Integrale unterzubringen. Der benötigte Arbeitsspeicher A_{mem} ist von der Anzahl der selektierten Konfigurationen im Iterationsschritt a (N_{sel}^a) und dem vorherigen Iterationsschritt $a - 1$ (N_{sel}^{a-1}) abhängig. In Gl. 4.38 ist der zusätzlich Arbeitsspeicherbedarf zwischen zwei Iterationsschritten für die symmetrisch gepackte Form der VCI-Matrix gezeigt.

$$A_{mem} = \frac{1}{2} (N_{sel}^a (N_{sel}^a + 1) - N_{sel}^{a-1} (N_{sel}^{a-1} + 1)) \quad (4.38)$$

Der Arbeitsspeicher kann als Zeilenvektor betrachtet werden, in dem die Einträge der VCI-Matrix enthalten sind. Die Spalten der symmetrisch gepackten Matrix sind dabei nacheinander in diesem Vektor gespeichert. Eine Vergrößerung der VCI-Matrix durch neu selektierte Konfigurationen hat zur Folge, dass die Einträge innerhalb dieses Vektors umsortiert werden müssen, da sich die Länge der Spalten ändert. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.23 verdeutlicht. Die Spalten aus dem Iterationsschritt $a - 1$ müssen

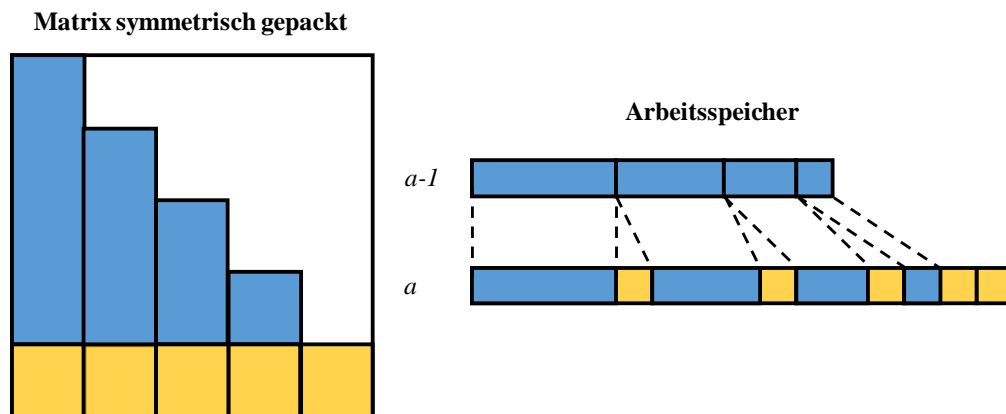


Abbildung 4.23: Symmetrisch gepackte Matrix und vektorielle Darstellung des Arbeitsspeichers für die Iterationsschritte $a - 1$ (blau) und a (gelb).

also sozusagen im Arbeitsspeicher nach hinten verschoben werden. Für die entstehenden Lücken und neu hinzukommenden Spalten der VCI-Matrix, müssen dann die entsprechenden Integrale berechnet werden. Auf diese Art und Weise kann die VCI-Matrix ohne

viel zusätzlichen Arbeitsspeicher einfach umsortiert werden. Dadurch, dass nicht in jedem Iterationsschritt alle Integrale neu berechnet werden müssen, kann beim Aufbau der VCI-Matrix viel Rechenzeit eingespart werden.

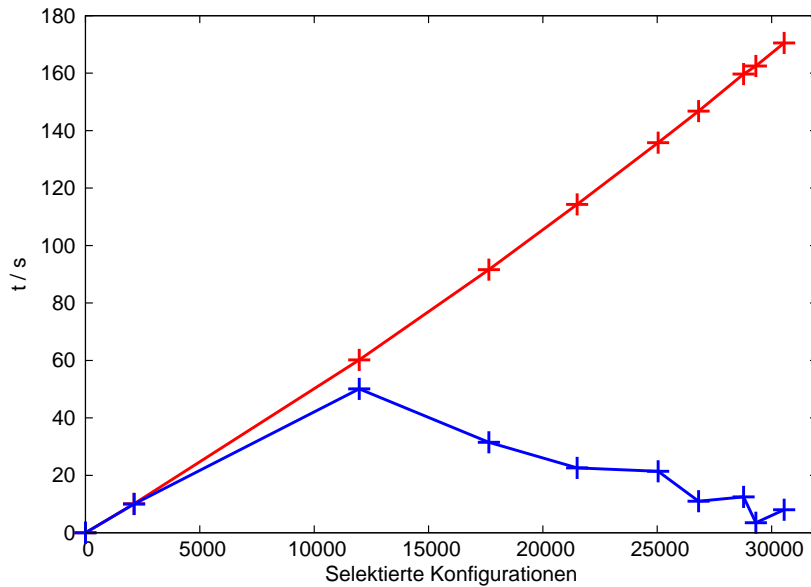


Abbildung 4.24: Anstieg der Rechenzeit für den Aufbau der VCI-Matrix, mit (blau) und ohne (rot) Wiederverwendung der Integrale. (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

In Abbildung 4.24 ist die Rechenzeit des Aufbaus der VCI-Matrix für den Schwingungszustand ν_{23} von Butadien gezeigt. Werden jedes Mal alle Integrale neu berechnet (rot), so steigt die Rechenzeit in den Iterationsschritten mit wachsender Größe der VCI-Matrix immer weiter an. Werden hingegen nur diejenigen Integrale berechnet, die durch die neu selektierten Konfigurationen hinzukommen (blau), so werden in den Iterationsschritten ganz unterschiedliche Rechenzeiten benötigt. Die benötigte Rechenzeit ist dabei abhängig von der Anzahl an neu selektierten Konfigurationen, also $N_{sel}^a - N_{sel}^{a-1}$. Die Rechenzeit eines blauen Datenpunktes (Iterationsschritt a) ergibt sich nahezu exakt aus der Differenz des korrespondierenden roten Datenpunktes (Iterationsschritt a) und des vorherigen roten Datenpunktes (Iterationsschritt $a - 1$). Die Summe aller blauen Datenpunkte ergibt außerdem die Rechenzeit des letzten roten Datenpunktes. Somit ist die Rechenzeit für die gesamte VCI-Matrix im letzten Iterationsschritt (rot) über alle Iterationsschritte (blau) verteilt. Dies zeigt deutlich, wie effizient die Wiederverwendung der Integrale funktioniert, wodurch insgesamt sehr viel Rechenzeit beim Aufbau der VCI-Matrix eingespart werden kann. Summiert man die Rechenzeiten in Abbildung 4.24 über die Iterationsschritte auf,

so benötigt die ursprüngliche Implementierung 1 051.5 s und die neue Implementierung mit Wiederverwendung der Integrale nur 170.6 s. Dadurch wird das VCI-Verfahren weiter beschleunigt.

Die Rechenzeiten für den Aufbau der VCI-Matrix können durch die genaue Berücksichtigung der VAM-Terme dominiert werden. Dies ist insbesondere für höher dimensionale Terme der VAM-Entwicklung der Fall. Für die Rechenzeiten in Abbildung 4.24 wurden nur die 0D VAM-Terme auf der Hauptdiagonalen der VCI-Matrix berücksichtigt, da dies zum einen die Standardeinstellung ist und zum anderen die VAM-Terme für größere Moleküle sehr klein werden, da die Kernmasse reziprok eingeht. Die Wiederverwendung der Integrale sollte auch für höhere VAM-Terme problemlos funktionieren, da die VAM-Terme nur die Rechenzeit jedes einzelnen Integrals beeinflussen und es nicht notwendig wird, die gleichen Integrale noch einmal zu berechnen. Die absolute Rechenzeit wird durch höhere VAM-Terme natürlich weiterhin ansteigen.

Beschleunigung und Parallelisierung der Eigenwertberechnung

Nachdem die Konfigurationsselektion und der VCI-Matrixaufbau optimiert und beschleunigt wurden, soll nun noch die Eigenwertberechnung genauer betrachtet werden. In der Diplomarbeit von NEFF¹⁴⁷ wurden verschiedene Methoden zur Eigenwertberechnung (Diagonalisierer) innerhalb des VCI-Verfahrens getestet. Als besonders effizient hatte sich das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} zur Bestimmung eines einzelnen Eigenwertes herausgestellt, welches seither hauptsächlich zur Eigenwertbestimmung im VCI-Verfahren in MOLPRO³⁹ genutzt wird.

Zum besseren Verständnis der folgenden Diskussion wird hier nun schematisch der Algorithmus des Jacobi-Davidson-Verfahrens^{68,69} dargestellt:

I **Start:** $\vec{t} = \vec{v}_0$

Die Wahl des Startvektors \vec{v}_0 ist ein entscheidender Schritt für eine schnelle Konvergenz des Verfahrens. Wie zuvor erwähnt, wird das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} erst im dritten Iterationsschritt des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens verwendet. Der Eigenvektor aus dem vorherigen Iterationsschritt kann somit als Startvektor dienen. Dieser stellt bereits eine gute Näherung für den gesuchten Eigenvektor dar, weshalb keine spezielle Präkonditionierung des Startvektors nötig ist.

II Iterationsschleife: **do** $k = 1, \dots, k_{max}$ a) **do** $i = 1, \dots, k - 1$

$$\vec{t} = \vec{t} - (\vec{v}_i^t \vec{t}) \vec{v}_i$$

end do

$$\vec{v}_k = \vec{t} / \|\vec{t}\|$$

$$\vec{v}_k^A = \mathbf{A} \vec{v}_k$$

b) Bestimmung von \mathbf{M} **do** $i = 1, \dots, k$

$$M_{i,k} = \vec{v}_i^t \vec{v}_k^A$$

end doBestimmung von θ und \vec{s} c) $\vec{u} = \mathbf{V} \vec{s}$

$$\vec{u}^A = \mathbf{V}^A \vec{s}$$

$$\vec{r} = \vec{u}^A - \theta \vec{u}$$

d) **if** $|\theta_k - \theta_{k-1}| < \varepsilon_{thr}$ **then exit** Iterationsschleife

e) Näherungsweise lösen von

$$(\mathbf{1} - \vec{u} \vec{u}^t) (\mathbf{A} - \theta \mathbf{1}) (\mathbf{1} - \vec{u} \vec{u}^t) \vec{t} = -\vec{r}$$

end do

Beginn der Iterationsschritte innerhalb des Jacobi-Davidson Algorithmus ($k_{max} = 50$).

Orthogonalisierung von \vec{t} zum Unterraum \vec{v}_i für $k \neq 1$ über das modifizierte Gram-Schmidt-Verfahren.^{68,69}

Projektion der Matrix \mathbf{A} in den Unterraum der orthogonalen Vektoren \vec{v}_i ($\mathbf{M} = \mathbf{V}^t \mathbf{A} \mathbf{V}$). Bestimmung des gesuchten Eigenwertes θ und Eigenvektors \vec{s} von \mathbf{M} für $\|\vec{s}\| = 1$.

Berechnung des Ritzvektors \vec{u} und des Residuumvektors \vec{r} . Der Ritzwert und Ritzvektor der Matrix \mathbf{A} sind eine Näherung für das Eigenpaar (λ, \vec{w}) im Unterraum der Vektoren \vec{v}_i .

Überprüfung, ob der Eigenwert θ konvergiert ist ($\varepsilon_{thr} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Alternativ könnte auch der Residuumvektor verwendet werden.

Dies ist die zentrale Gleichung zur Bestimmung des Erweiterungsvektors \vec{t} orthogonal zu \vec{u} . Im Falle der Implementierung in MOLPRO³⁹ muss die Gleichung nicht näherungsweise gelöst werden, da $(\mathbf{A} - \theta \mathbf{1})$ nie eine exakte Singularität enthält.

III **Neustart:** *if* $|\theta_k - \theta_{k-1}| \geq \varepsilon_{thr}$ *then* Wird bei der maximalen Anzahl an Iterationsschritten keine Konvergenz erreicht, wird ein Neustart der Iterationsschleife durchgeführt.
 $\vec{v}_1 = \vec{u}$, $\vec{v}_1^A = \vec{u}^A$, $M_{1,1} = \theta$, *goto* II

Nachdem nun das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} erläutert wurde, kann noch auf die spezielle Implementierung innerhalb von MOLPRO³⁹ eingegangen werden, die in der Diplomarbeit von NEFF¹⁴⁷ vorgenommen wurde. Die zentrale Gleichung zur Bestimmung des Erweiterungsvektors \vec{t} wurde reduziert auf:

$$(\mathbf{1} - \vec{u}\vec{u}^t)(\mathbf{A} - \theta\mathbf{1})\vec{t} = -\vec{r} \quad (4.39)$$

Durch numerische Tests¹⁴⁷ konnte gezeigt werden, dass die zweite Matrix $(\mathbf{1} - \vec{u}\vec{u}^t)$ keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Dies liegt daran, dass \vec{t} orthogonal zu \vec{u} bestimmt wird, wodurch gelten muss:

$$(\mathbf{1} - \vec{u}\vec{u}^t)\vec{t} = \vec{t} \quad (4.40)$$

Außerdem wurde entschieden, dass das Gleichungssystem in Gl. 4.39 in zwei einzelnen Schritten gelöst wird, da die Matrix-Matrix-Multiplikation mehr Rechenzeit in Anspruch nehmen würde.

$$(\mathbf{1} - \vec{u}\vec{u}^t)\vec{y} = -\vec{r} \quad (4.41)$$

$$(\mathbf{A} - \theta\mathbf{1})\vec{t} = \vec{y} \quad (4.42)$$

Das Lösen der Gleichungssysteme wird über die LAPACK¹⁴⁶ Routine *dspsv* durchgeführt, welche ein Gaußsches Eliminationsverfahren mit Pivotisierung verwendet. Die Faktorisierung der Matrizen beansprucht dabei die meiste Rechenzeit. Um weiter Rechenzeit einzusparen, wurden die Faktorisierungen der Matrizen nur im ersten Iterationsschritt des Jacobi-Davidson-Verfahrens durchgeführt und für die folgenden Iterationsschritte beibehalten. Anschließend werden nochmals Jacobi-Davidson Iterationsschritte gemacht, in denen die Faktorisierung jedes Mal berechnet wird. Ein vergleichbares Bild wäre ein Optimierungsverfahren für eine Extremwertsuche, dessen Richtungsvektor nach dem ersten Iterationsschritt für einige Iterationsschritte eingefroren wird und erst dann ein Update des Richtungsvektors geschieht. Befindet sich der Start des Verfahrens schon nahe dem gesuchten Extremwert, so wird diese Näherung gut funktionieren. Da für den Start im Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} immer der Eigenvektor aus dem vorherigen

Schritt der Konfigurationsselektion verwendet wird und dieser bereits eine sehr gute Näherung für den gesuchten Eigenvektor darstellt, funktioniert entsprechend auch die gemachte Näherung sehr gut.

Eine Möglichkeit zur Beschleunigung des Jacobi-Davidson-Verfahrens^{68,69} wäre eine andere Methode als das Gaußsche Eliminationsverfahren mit Pivotisierung zu verwenden. Eine Alternative dafür stellt beispielsweise das Cholesky-Verfahren dar. Für das Cholesky-Verfahren werden jedoch positiv-definite Matrizen benötigt. Da von der Matrix \mathbf{A}^e der näherungsweise Eigenwert θ abgezogen wird, ist diese nicht mehr positiv-definit. Somit wäre das Gleichungssystem in Gl. 4.42 nicht mit dem Cholesky-Verfahren lösbar. Deshalb wird stattdessen Gl. 4.43 gelöst und von \vec{t}' auf \vec{t} zurück gerechnet.

$$(\mathbf{A} - \theta \mathbf{1})^2 \vec{t}' = \vec{y} \quad (4.43)$$

$$\vec{t} = (\mathbf{A} - \theta \mathbf{1}) \vec{t}' \quad (4.44)$$

Solange θ nicht dem exakten Eigenwert entspricht, bleibt die Matrix $(\mathbf{A} - \theta \mathbf{1})$ invertierbar und es kann über diesen Weg das Cholesky-Verfahren verwendet werden, da die Matrix $(\mathbf{A} - \theta \mathbf{1})^2$ dann immer positiv-definit sein muss. Um die rechenzeit-intensive Matrix-Matrix-Multiplikation in Gl. 4.43 zu vermeiden, wurde eine weitere Eigenschaft der VCI-Matrix ausgenutzt. Aufgrund der Slater-Condon analogen Regeln ist die VCI-Matrix schwach besetzt (*sparse*). Schon bei einer Matrixgröße von ca. 5 000 selektierten Konfigurationen liegt die Anzahl der nicht-Nullelemente der VCI-Matrix bei etwa 5%. Bei steigender Matrixgröße fällt der prozentuale Anteil der nicht-Nullelemente schnell ab. Je nach Molekül und Schwingungszustand kann dies etwas variieren, jedoch lag der prozentuale Anteil der nicht-Nullelemente für größere Matrizen aller getesteter Systeme unter 2%. Um diese Eigenschaft ausnutzen zu können, mussten spezielle Algorithmen entwickelt werden, die eine Matrix-Matrix- und Matrix-Vektor-Multiplikation für schwach besetzte Matrizen erlauben. Durch die Ausnutzung dieser Eigenschaft benötigen diese Rechenoperationen kaum Rechenzeit. Aufgrund des geringen prozentualen Anteils an nicht-Nullelementen ist auch der zusätzliche Arbeitsspeicherbedarf dieser Routinen vernachlässigbar. Die Matrix $(\mathbf{1} - \vec{u}\vec{u}^t)$ aus Gl. 4.41 ist immer positiv-definit, da diese Matrix idempotent ($\mathbf{M}\mathbf{M} = \mathbf{M}$) ist.

In Abbildung 4.25 ist ein Vergleich der seriellen Rechenzeiten des Jacobi-Davidson Verfahrens^{68,69} zwischen dem Gaußschen Eliminationsverfahren mit Pivotisierung (blau) und

^eIn diesem Kontext ist \mathbf{A} die VCI-Matrix.

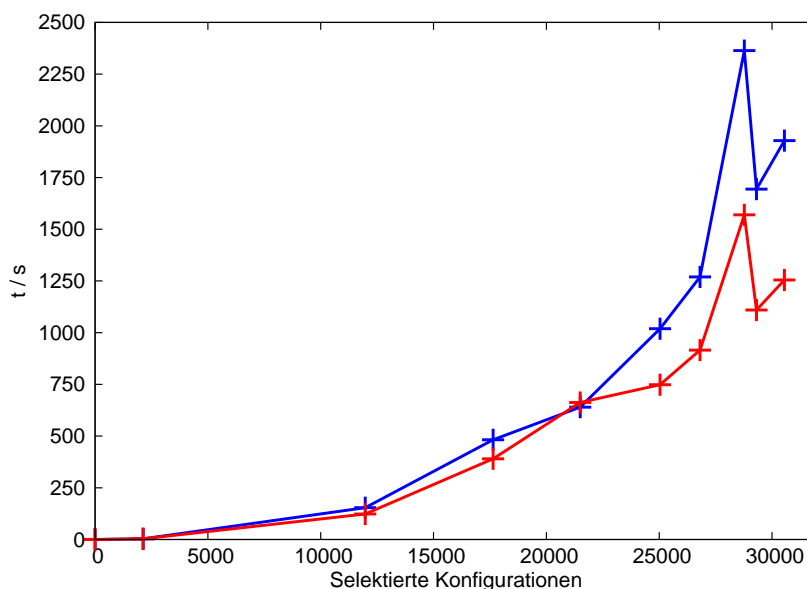


Abbildung 4.25: Vergleich der Rechenzeiten (seriell) des Jacobi-Davidson-Verfahrens^{68,69} unter Verwendung des Gaußschen Eliminationsverfahrens mit Pivotisierung (blau) und der Cholesky-Zerlegung (rot) für den Schwingungszustand ν_{23} von Butadien. (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

der Cholesky-Zerlegung (rot) für den Schwingungszustand ν_{23} von Butadien dargestellt. Insbesondere für größere Matrizen benötigt das Cholesky-Verfahren einiges weniger an Rechenzeit als das Gaußsche Eliminationsverfahren mit Pivotisierung. In manchen Fällen werden mit dem Cholesky-Verfahren ein paar Iterationsschritte mehr oder weniger im Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} benötigt, weshalb die beiden Kurven nicht exakt nebeneinander verlaufen. Dies kommt durch kleine numerische Unterschiede in den beiden Verfahren zustande. Die resultierenden Ergebnisse sind allerdings innerhalb der geforderten Genauigkeit identisch. Der Datenpunkt bei ca. 28 000 selektierten Konfigurationen besitzt in beiden Fällen eine erhöhte Rechenzeit, da zum Erreichen der Konvergenz mehr Iterationsschritte erforderlich sind, die eine Faktorisierung bzw. eine Zerlegung der Matrizen erfordern. Weitere Vergleiche der Rechenzeiten für das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} zwischen dem Gaußschen Eliminationsverfahren mit Pivotisierung und der Cholesky-Zerlegung sind in Anhang B.3 zu finden.

Eine weitere wichtige Funktion, die dem Jacobi-Davidson-Verfahren bisher noch fehlte, ist die Parallelisierung dieses Verfahrens. Die rechenzeit-intensiven Schritte des Verfahrens werden bereits über effiziente LAPACK¹⁴⁶ Routinen durchgeführt. Diese Routinen

können durch die Verwendung von OpenMP parallelisiert werden. OpenMP hat in diesem Fall zwei große Vorteile. Zum einen die *shared memory* Parallelisierung, die dazu führt, dass für die parallele Durchführung eines Tasks kaum zusätzlicher Arbeitsspeicher benötigt wird, da sich die parallelen Prozesse die meisten Informationen teilen. Zum anderen ist OpenMP *thread save*, wodurch keine Abweichungen zwischen den seriellen und parallelen Ergebnissen entstehen können. Dies ist zum Beispiel ein Problem der MPI Parallelisierung mit *global arrays*. Nachteilig ist an OpenMP, dass diese Parallelisierung nur innerhalb eines Rechenknotens verwendet werden kann und nicht über mehrere Knoten

Tabelle 4.29: Skalierung des Jacobi-Davidson-Verfahrens^{68,69} mit OpenMP für das Gaußsche Eliminationsverfahren mit Pivotisierung bzw. für die Cholesky-Zerlegung. Rechenzeiten in s und Skalierung in Klammern. (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

selekt. Konfig.	<i>Threads</i> =1	<i>Threads</i> =4	<i>Threads</i> =8	<i>Threads</i> =12
Gaußsches Eliminationsverfahren mit Pivotisierung				
11972	275.1	77.2 (3.6)	51.2 (5.4)	46.9 (5.9)
17639	946.0	189.0 (5.0)	112.6 (8.4)	92.7 (10.2)
21497	1161.8	260.7 (4.5)	143.2 (8.1)	116.6 (10.0)
25037	1730.0	373.1 (4.6)	214.0 (8.1)	163.3 (10.6)
26807	2149.9	444.7 (4.8)	250.2 (8.6)	193.8 (11.1)
28774	3958.8	800.1 (4.9)	458.8 (8.6)	344.6 (11.5)
29313	2912.2	571.3 (5.1)	322.8 (9.0)	245.7 (11.9)
30548	3231.6	601.3 (5.4)	363.9 (8.9)	271.4 (11.9)
Σ	16365.4	3317.4 (4.9)	1916.7 (8.5)	1475.0 (11.1)
Cholesky-Zerlegung				
11972	196.9	55.5 (3.5)	41.4 (4.8)	36.7 (5.4)
17639	660.7	130.5 (5.1)	83.1 (8.0)	68.6 (9.6)
21497	1121.5	173.0 (6.5)	239.2 (4.7)	101.6 (11.0)
25037	1244.9	248.0 (5.0)	147.0 (8.5)	144.4 (8.6)
26807	1527.8	319.1 (4.8)	186.5 (8.2)	175.8 (8.7)
28774	2407.7	518.9 (4.6)	309.7 (7.8)	291.6 (8.3)
29313	1294.6	399.2 (3.2)	228.5 (5.7)	210.4 (6.2)
30548	1253.2	427.9 (2.9)	263.0 (4.8)	196.5 (6.4)
Σ	9707.3	2272.1 (4.3)	1498.4 (6.5)	1225.6 (7.9)

hinweg. Da die erhaltenen Rechenzeiten bei der Parallelisierung auf nur einem Knoten selbst für große Matrizen schon sehr kurz sind, wird es jedoch kaum nötig sein, über mehrere Knoten hinweg zu parallelisieren.

In Tabelle 4.29 sind die Rechenzeiten und Skalierungen des Jacobi-Davidson Verfahrens^{68,69} mit OpenMP dargestellt. Um vergleichbare Rechenzeiten für parallele Tests zu erhalten, muss die Auslastung auf einem Rechenknoten bei allen Tests gleich sein. Bei maximal zwölf verwendeten *Threads* müssen auch bei nur einem verwendeten *Thread* auf dem Rechenknoten insgesamt zwölf Prozessorkerne ausgelastet werden. Aus diesem Grund sind die Rechenzeiten für nur einen *Thread* im Vergleich zu den Diagrammen erhöht. Bei der Parallelisierung von Programmen spricht man üblicherweise von der Anzahl an *Threads*, um den Grad der Parallelisierung anzugeben. Unter normalen Bedingungen sollte jeder *Thread* einen Prozessorkern auslasten. Die Skalierung des Gaußschen Eliminationsverfahrens mit Pivotisierung ist sehr gut und in allen Fällen nahezu ideal. Mit steigender Matrixgröße steigt auch die Effizienz der Parallelisierung über OpenMP. In manchen Fällen ist die Skalierung sogar höher als die Anzahl an *Threads*. Die Rechenzeiten werden durch die Parallelisierung sehr kurz, wodurch Maschinen bedingte Schwankungen die Rechenzeiten stärker beeinflussen können. Dies ist bei der Cholesky-Zerlegung noch mehr der Fall, da die Rechenzeiten noch kürzer sind als für das Gauß-Verfahren. Beispielsweise ist die Rechenzeit für den Wert von 21 497 selektierten Konfigurationen und acht verwendeten *Threads* tendenziell viel zu hoch. Für den Wert von 29 313 selektierten Konfigurationen und zwölf verwendeten *Threads* wurde bei einem zweiten Durchlauf auf demselben Rechenknoten eine Rechenzeit von 175.2 s anstatt 210.4 s erhalten. Dies zeigt deutlich, dass die Rechenzeiten ziemlichen Schwankungen unterliegen, wodurch auch die Skalierung schwankt. Zu beachten ist außerdem, dass für jede der gezeigten Rechenzeiten für das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} mindestens sechs Faktorisierungen bzw. Zerlegungen durchgeführt werden. Dadurch wird die Rechenzeit pro Faktorisierung/Zerlegung sehr kurz. Für beide Verfahren funktioniert die Parallelisierung über OpenMP jedoch sehr gut und die benötigten Rechenzeiten für die Eigenwertberechnung werden durch die Parallelisierung sehr gering.

In Abbildung 4.26 sind die parallelen Rechenzeiten für den Schwingungszustand ν_{23} von Butadien gezeigt. Die Eigenwertberechnung über das Jacobi-Davidson-Verfahren (blau) ist in diesem Fall immer noch dominant, jedoch wurde die Rechenzeit des Jacobi-Davidson-Verfahrens drastisch reduziert, auf maximal 315 s. Der absolute Konfigurationsraum unter Ausnutzung von Symmetrie beinhaltet in diesem Fall nur 417 896 Konfigurationen, wodurch die Konfigurationsselektion (grün) nur sehr wenig Rechenzeit benötigt.

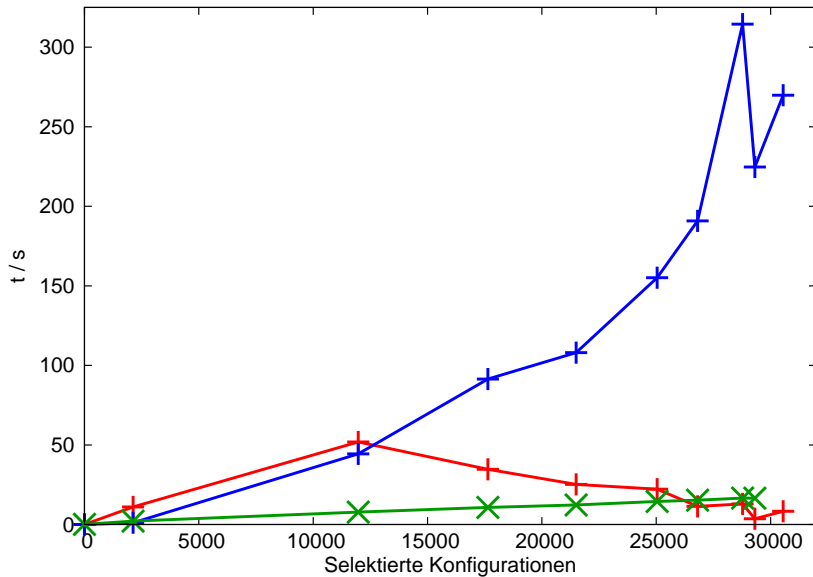


Abbildung 4.26: Rechenzeiten (parallel, MPI *Threads*=7, OpenMP *Threads*=16) für die einzelnen Iterationsschritte des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens für die Schwingungsmode ν_{23} von Butadien. Eigenwertberechnung über Jacobi-Davidson mit dem Cholesky-Verfahren (blau), beschleunigter Aufbau der VCI-Matrix (rot), beschleunigte Konfigurationsselektion (grün). (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

Für einen Konfigurationsraum von einigen Millionen Konfigurationen wird die Konfigurationsselektion wieder über die Eigenwertberechnung dominieren. Nun wurden alle drei Teilschritte beschleunigt, die im konfigurationsselektiven VCI-Verfahren maßgeblich Rechenzeit benötigen, wodurch größere Systeme in Zukunft leichter zugänglich sind.

Für besondere Fälle, wie beispielsweise Resonanzen, werden allerdings auch Methoden benötigt, die mehrere Eigenwerte und Eigenvektoren der VCI-Matrix bestimmen (s. Kapitel 4.1.2). Diese Diagonalisierer sollen im Folgenden immer als konventionelle Diagonalisierer bezeichnet werden. Bisher wurde zur Bestimmung aller Eigenwerte die LAPACK¹⁴⁶ Routine *dsyev* genutzt. Die Rechenzeit dieser Routine steigt jedoch stark mit der Größe der VCI-Matrix an. Insbesondere für Resonanzfälle wird die VCI-Matrix aufgrund vieler selektierter Konfigurationen relativ groß (30 000 bis 40 000 Konfigurationen). Dadurch ist die VCI-Matrix genau in den Fällen groß, in denen mehrere Eigenwerte berechnet werden müssen, wodurch viel Rechenzeit dafür benötigt wird. Neuere Implementierungen zur Berechnung aller Eigenwerte innerhalb von LAPACK¹⁴⁶ stehen über die Routinen *dsyevd*

und *dsyevr* zur Verfügung. Auf die genauen Funktionsweisen und Unterschiede dieser Diagonalisierungsroutinen soll hier nicht genauer eingegangen werden. Im Folgenden soll nur getestet werden, ob die beiden neueren LAPACK¹⁴⁶ Routinen eine Alternative für die Routine *dsyev* darstellen.

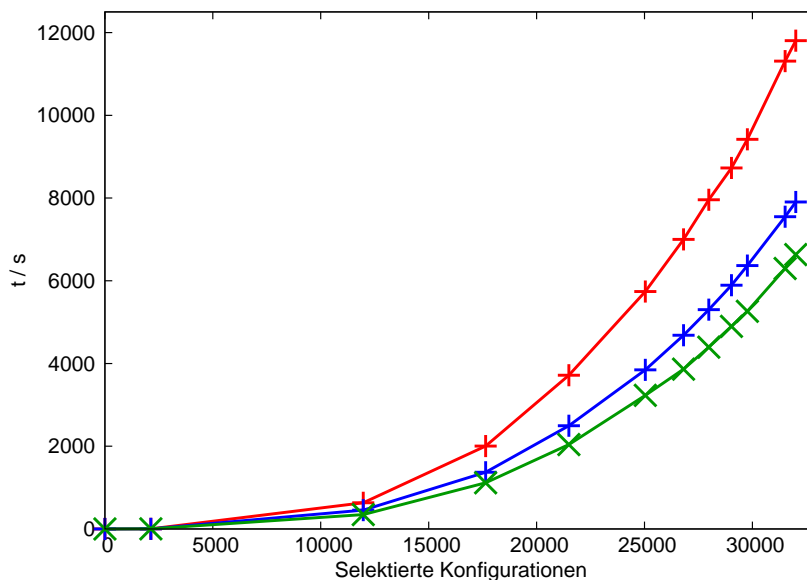


Abbildung 4.27: Vergleich der Rechenzeiten für die LAPACK¹⁴⁶ Routinen *dsyev* (rot), *dsyevd* (blau) und *dsyevr* (grün) in Abhängigkeit der Größe der VCI-Matrix. (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

In Abbildung 4.27 ist ein Vergleich der Rechenzeiten dieser drei Routinen für unterschiedliche Größen der VCI-Matrix dargestellt. Die Rechenzeiten für die einzelnen Matrizen wurden den Iterationsschritten der Konfigurationsselektion für die Mode ν_{23} von Butadien entnommen. Anzumerken ist, dass etwas mehr Konfigurationen bei dieser Mode selektiert werden, wenn konventionelle Diagonalisierer verwendet werden. Dies kommt daher, dass bei dieser Schwingungsmode Resonanzen auftreten. Diese werden durch das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} nicht so exakt beschrieben, wie durch konventionelle Diagonalisierer, wodurch dieses in einen anderen resonierenden Schwingungszustand konvergiert. Für die Routine *dsyev* (rot) zeigt sich ein erheblicher Anstieg der Rechenzeit mit wachsender Größe der VCI-Matrix. Die Rechenzeiten für *dsyevd* (blau) liegen etwas oberhalb der Rechenzeiten von *dsyevr* (grün). Beide Routinen benötigen jedoch wesentlich weniger an Rechenzeit, um die gleichen Ergebnisse zu erzielen wie die Routine *dsyev*. In Abbildung 4.28 wird der Bedarf an Arbeitsspeicher dieser drei Routinen und dem Jacobi-Davidson-Verfahren (orange) verglichen. Von allen vier Methoden benötigt die Routine

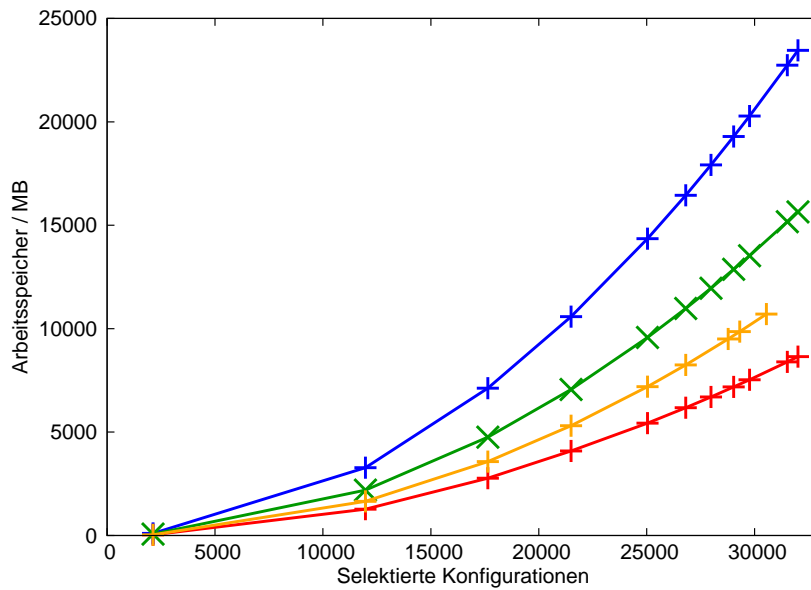


Abbildung 4.28: Vergleich des Bedarfs an Arbeitsspeicher für die LAPACK¹⁴⁶ Routinen *dsyev* (rot), *dsyevd* (blau), *dsyevr* (grün) und das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} (orange) in Abhängigkeit der Größe der VCI-Matrix.

dsyev am wenigsten Arbeitsspeicher. Selbst das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} benötigt etwas mehr Arbeitsspeicher. Am meisten Arbeitsspeicher benötigt die Routine *dsyevd* mit ca. 23 GB für eine Matrix mit der Dimension 32010. Die Routine *dsyevr* benötigt ca. 8 GB weniger an Arbeitsspeicher als die Routine *dsyevd* für eine Matrix dieser Größe. Somit benötigt die Routine *dsyevr* weniger Rechenzeit und Arbeitsspeicher als die Routine *dsyevd*, wodurch sich diese am ehesten als Alternative für die Routine *dsyev* anbietet, sofern der zusätzlich benötigte Arbeitsspeicher zur Verfügung steht. Anzumerken ist, dass die Routinen so eingestellt wurden, dass diese selbstständig den Arbeitsspeicherbedarf für ihre benötigten Hilfsgrößen bestimmen. Dadurch wird eine optimale Leistung der Routinen gewährleistet.

Tabelle 4.30: Skalierung der LAPACK¹⁴⁶ Routinen *dsyev*, *dsyevd* und *dsyevr* mit OpenMP. Rechenzeiten in s und Skalierung in Klammern. (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

Konfigurationen	Threads=1	Threads=4	Threads=8	Threads=16
<i>dsyev</i>				
11972	632.6	180.0 (3.5)	107.6 (5.9)	73.3 (8.6)
17639	2004.5	547.0 (3.7)	317.4 (6.3)	232.7 (8.6)

4.4 Die Beschleunigung des Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahrens

21497	3717.3	1013.2 (3.7)	577.9 (6.4)	391.2 (9.5)
25037	5739.3	1489.2 (3.9)	863.0 (6.7)	565.3 (10.2)
26807	7000.8	1852.6 (3.8)	1057.5 (6.6)	692.6 (10.1)
27977	7958.6	2058.0 (3.9)	1184.7 (6.7)	787.1 (10.1)
29032	8728.5	2308.2 (3.8)	1323.8 (6.6)	868.2 (10.1)
29764	9418.1	2504.3 (3.8)	1431.0 (6.6)	923.4 (10.2)
31518	11309.2	2946.8 (3.8)	1681.0 (6.7)	1115.5 (10.1)
32010	11804.3	3078.9 (3.8)	1777.2 (6.6)	1152.7 (10.2)
<i>dsyevd</i>				
11972	453.7	128.3 (3.5)	75.6 (6.0)	48.5 (9.4)
17639	1370.9	376.6 (3.6)	216.5 (6.3)	138.4 (9.9)
21497	2495.8	673.8 (3.7)	385.7 (6.5)	244.4 (10.2)
25037	3845.4	1046.9 (3.7)	580.0 (6.6)	369.1 (10.4)
26807	4682.2	1262.0 (3.7)	706.3 (6.6)	444.8 (10.5)
27977	5303.1	1418.6 (3.7)	796.3 (6.7)	507.6 (10.5)
29032	5891.8	1578.1 (3.7)	881.8 (6.7)	566.5 (10.4)
29764	6366.0	1734.0 (3.7)	953.1 (6.7)	599.6 (10.6)
31518	7548.8	1999.5 (3.8)	1124.3 (6.7)	709.2 (10.6)
32010	7906.0	2092.1 (3.8)	1175.2 (6.7)	741.8 (10.7)
<i>dsyevr</i>				
11972	348.5	130.8 (2.7)	102.9 (3.4)	111.6 (3.1)
17639	1115.9	417.3 (2.7)	277.1 (4.0)	265.8 (4.2)
21497	2041.0	711.6 (2.9)	482.5 (4.2)	498.6 (4.1)
25037	3231.4	1073.5 (3.0)	745.9 (4.3)	670.7 (4.8)
26807	3862.9	1280.0 (3.0)	891.4 (4.3)	821.6 (4.7)
27977	4394.9	1406.3 (3.1)	992.2 (4.4)	896.6 (4.9)
29032	4898.6	1600.3 (3.1)	1092.5 (4.5)	1002.3 (4.9)
29764	5262.5	1679.0 (3.1)	1151.1 (4.6)	1064.4 (4.9)
31518	6296.2	2003.9 (3.1)	1370.4 (4.6)	1232.2 (5.1)
32010	6632.3	2128.5 (3.1)	1444.5 (4.6)	1285.2 (5.2)

In Tabelle 4.30 werden die drei LAPACK¹⁴⁶ Routinen *dsyev*, *dsyevd* und *dsyevr* auf ihre Skalierung bezüglich einer Parallelisierung durch OpenMP untersucht. Die Skalierung ist neben den Rechenzeiten in Klammern angegeben. Ab einer gewissen Größe der VCI-Matrix bleibt die Skalierung der Routinen für eine gleichbleibende Anzahl an *Threads*

(Spalte) konstant. Nur für *dsyevr* und einer Anzahl von 16 *Threads* erhöht sich die Skalierung noch langsam mit der Matrixgröße. Die Routine *dsyevr* weist eine geringere Skalierung als die beiden anderen Routinen auf, wodurch diese mit steigender Anzahl an *Threads* langsamer wird als die beiden anderen Routinen. Die Routine *dsyev* und *dsyevd* weisen nahezu die gleichen Skalierungsfaktoren bezüglich der Anzahl an *Threads* auf. Die Routine *dsyevd* benötigt generell weniger Rechenzeit als die Routine *dsyev*, aber wie in Abbildung 4.28 zu sehen ist, mehr als doppelt so viel Arbeitsspeicher wie die Routine *dsyev*. Somit ist die Routine *dsyev* für eine hohe Anzahl an *Threads* der optimale Mittelweg zwischen Leistung und Ressourcenbedarf. Mit diesen Neuerungen und der Parallelisierung der konventionellen Diagonalisierer über OpenMP, kann nun auch die Konfigurationsselektion für multiple Zustände, die in Kapitel 4.1.2 beschrieben wurde, effizienter durchgeführt werden.

4.4.4 Rechenzeiten für das beschleunigte VCI-Verfahren

Nachdem nun alle drei Teilschritte des konfigurationsselektiven VCI-Verfahrens beschleunigt wurden, die maßgeblich die Rechenzeit bestimmten, können nun viel größere Systeme gehandhabt werden. Die bisherigen Auswertungen bezogen sich hauptsächlich auf einzelne Schwingungszustände, da sich bei der Analyse dieser die einzelnen Effekte besser diskutieren ließen. Zur Simulation von Schwingungsspektren ist es jedoch erforderlich, mehrere Schwingungszustände zu bestimmen. Für die Simulation des gesamten Schwingungsspektrums von Butadien (25 Schwingungszustände, Fundamentalbanden und Grundzustand) werden 4.9 h (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz, MPI *Threads*=7, OpenMP *Threads*=16) benötigt. Der Konfigurationsraum beträgt in diesem Fall ca. 400 000 Konfigurationen. Moleküle dieser Größenordnung konnten auch schon mit dem bisherigen VCI-Programm berechnet werden, jedoch sind die Spektren dieser Moleküle nun innerhalb weniger Stunden zugänglich. In diesem Fall benötigen die CH-Streckschwingungen einen Großteil der Rechenzeit, da diese viele Konfigurationen selektieren. Zur Berechnung des Schwingungsspektrums des Clusters $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ musste mit dem bisherigen VCI-Programm der VCI-Konfigurationsraum stark reduziert werden, da der Konfigurationsraum bei Standardeinstellung über 40 Million Konfigurationen enthält. Mit dem in dieser Arbeit neu entwickelten und beschleunigten VCI-Programm, können die 55 Schwingungszustände (Fundamentalbanden und Grundzustand) innerhalb von 74.5 h (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz, MPI *Threads*=7, OpenMP *Threads*=16) auch mit dem Standard Konfigurationsraum

bestimmt werden. Dies war zuvor unmöglich, da allein die Berechnung des Schwingungsgrundzustandes mit einem Konfigurationsraum von ca. 22 Million Konfigurationen fast 330 h dauerte. Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie immens die Beschleunigungen des in dieser Arbeit neu entwickelten VCI-Programms sind.

5 Zusammenfassung

Die Schwingungsspektroskopie ist eine schnelle und genaue Methode zur Analyse chemischer Substanzen. Für die Interpretation von Schwingungsspektren werden entweder Vergleichsspektren, sofern diese existieren oder quantenchemische Methoden herangezogen. Die experimentelle Interpretation von Schwingungsspektren beruht meist auf der Identifikation markanter Schwingungsbanden von funktionellen Gruppen. Fehlen der molekularen Struktur diese funktionellen Gruppen, wie bei anorganischen Clustern (z. B. Lithiumfluorid-Cluster), so ist die Interpretation ohne quantenchemische Methoden kaum möglich. Insbesondere für die Zuordnung der beobachteten Banden im Spektrum werden akkurate quantenchemische Methoden benötigt, die auch in der Lage sind anharmonische Effekte zu berücksichtigen und Resonanzen zwischen verschiedenen Schwingungszuständen aufzulösen. Im Fokus dieser Arbeit steht das konfigurationsselektive VCI-Verfahren, welches basierend auf zustandsspezifischen VSCF-Wellenfunktionen eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Schwingungsspektren erzielt. Dieses Verfahren war bisher aufgrund der benötigten Rechenzeit auf Systeme mit zwölf Atomen limitiert. Aus diesem Grund wurden innerhalb dieser Arbeit insbesondere Ansätze gesucht, um das konfigurationsselektive VCI-Verfahren zu beschleunigen. Außerdem wurde innerhalb dieser Arbeit die Anwendungsbreite des VCI-Verfahrens erweitert, um spezielle Fälle handhaben zu können und zusätzliche spektroskopische Daten mittels der VCI-Schwingungswellenfunktionen zu erhalten.

Erweiterung der Anwendungsbreite

Das VCI-Verfahren wurde innerhalb dieser Arbeit um einige Funktionen erweitert. (a) Bislang war nur die Berechnung von ersten Obertönen und einfachen Kombinationsbanden möglich. Diese Limitierung wurde aufgehoben und es können nun alle beliebigen Schwingungszustände mit dem VCI-Verfahren berechnet werden. Diese höheren Zustände sind insbesondere bei der Betrachtung von Resonanzen zwischen Schwingungszuständen und der Berechnung von Photoelektronenspektren⁴² wichtig. (b) Die bisherige Konfigurationsselektion wurde dahingehend erweitert, dass diese nun auf mehrere Schwingungszustände Konfigurationen selektieren kann. Dadurch wird beim Auftreten

von Resonanzen eine gleichmäßigere Behandlung der beitragenden Schwingungszustände gewährleistet, wodurch eine höhere Genauigkeit erreicht wird. (c) Um auch Raman Spektren berechnen zu können, wurde die Bestimmung von Raman Aktivitäten und Depolarisationsverhältnissen im VCI-Verfahren implementiert. Die Implementierung wurde durch den Vergleich mit experimentellen Daten,^{74,75} sowie theoretischen Ergebnissen⁷² verifiziert. (d) Um genaue schwingungsgemittelte Rotationskonstanten bestimmen zu können, wurde das Verfahren von CSÁSZÁR⁷⁷ um einen störungstheoretischen Korrekturterm für die Coriolis-Kopplung erweitert. Die maximale prozentuale Abweichung der VCI-Ergebnisse zum Experiment lag bei allen getesteten Molekülen unter 0.5%, welches ein hervorragendes Ergebnis ist. Außerdem wurde der Einfluss der Koordinatentransformation der Potentialflächen, für die Transformation zwischen Isotopologen, auf die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten getestet. Die prozentualen Abweichungen zum Experiment lagen auch für die transformierten Potentialflächen im gleichen Bereich, selbst für die schwierigen Transformationen, die eine Änderung der Molekülsymmetrie beinhalteten.

Lithiumfluorid-Cluster

Anorganische Cluster, wie z. B. Lithiumfluorid-Cluster, werden häufig analytisch mittels Massenspektrometrie nachgewiesen.^{86–94} Dabei bleibt jedoch verborgen, um welche Isomere es sich handelt. Zur Bestimmung struktureller Parameter wird die Infrarotspektroskopie verwendet,^{95–100} jedoch ist die Interpretation dieser Spektren ohne Simulationen kaum möglich, da diese Cluster keinerlei funktionelle Gruppen aufweisen.¹⁰¹ Wie sich in dieser Arbeit gezeigt hat, lassen sich die unterschiedlichen Isomere einer Clustergröße bzw. strukturell sehr verwandter Cluster hervorragend mittels der Infrarotspektroskopie unterscheiden. Die Fundamentalbanden der untersuchten Lithiumfluorid-Cluster liegen alle unter 1000 cm^{-1} , wodurch es schon in diesem Bereich zu Resonanzen zwischen verschiedenen Schwingungszuständen kommt. Dadurch enthalten die Schwingungsspektren intensive Banden, die durch die harmonische Näherung nicht mehr beschrieben werden können und es somit erforderlich ist, Methoden wie z. B. VCI zu verwenden, die diese anharmonischen Effekte richtig berücksichtigen können. Des Weiteren konnte an den Lithiumfluorid-Clustern die *Grid Computing* Fähigkeit des Flächengenerators in MOLPRO³⁹ für große Systeme getestet werden. Auf dem Supercomputer des HLRS konnten dabei über 10 000 Prozessorkerne gleichzeitig verwendet werden, um die Potentialflächen dieser Cluster in effizienter, paralleler Weise zu bestimmen.

Analyse des Konfigurationsraumes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Konfigurationsraum des VCI-Verfahrens genauer analysiert. (a) Der Konfigurationsraum steigt rapide mit der Systemgröße an. Innerhalb der Konfigurationsselektion wird jedoch nur ein winziger Prozentsatz dieser Konfigurationen selektiert. Die restlichen Konfigurationen haben einen so geringen Beitrag, dass diese nicht benötigt werden, um die gesuchten Schwingungszustände akkurat zu beschreiben. Eine Entwicklung des Konfigurationsraumes nach Anregungsgraden ist somit für das Schwingungsproblem nicht besonders geeignet. (b) Eine vordefinierte Partitionierung des Konfigurationsraumes liefert jedoch immer eine nicht-verschwindende Abweichung bei verschiedenen Schwingungsmoden. Dadurch müsste für jede Schwingungsmode eine spezielle Partitionierung gewählt werden, wodurch wieder eine Art konfigurationsselektives Verfahren nötig wäre. (c) Ein Aufbau des Konfigurationsraumes durch Slater-Condon analoge Regeln über selektierte Konfigurationen resultiert in den meisten Fällen in fast der vollen Größe des Konfigurationsraumes. Dies zeigt, dass die Besetzungszahlenvektoren der selektierten Konfigurationen sehr unterschiedlich sein müssen und kaum Gemeinsamkeiten aufweisen. (d) Wie sich herausgestellt hat, ist die Wahl der Referenz des Konfigurationsraumes entscheidend für die Konvergenz der VCI-Ergebnisse bezüglich des Konfigurationsraumes. Dabei hat sich eine grundzustandsbasierte Referenz des Konfigurationsraumes gegenüber einer zustandsspezifischen Referenz als vorteilhaft erwiesen.

Beschleunigung des VCI-Verfahrens

In dem konfigurationsselektiven VCI-Verfahren wurden die drei zeit-bestimmenden Schritte beschleunigt. (a) Bei dem Aufbau der VCI-Matrix werden nun die bereits berechneten Integrale aus den vorherigen Iterationsschritten wiederverwendet. Die Rechenzeit für den Aufbau der VCI-Matrix beträgt nun, summiert über alle Iterationsschritte, nur noch so viel Rechenzeit wie zuvor der Aufbau der VCI-Matrix im letzten Iterationsschritt. Dadurch reduziert sich die Rechenzeit für den Aufbau der VCI-Matrix drastisch. (b) Die Lösung der zentralen Gleichung des Jacobi-Davidson-Verfahrens, welches zur Eigenpaarberechnung genutzt wird, wurde durch die Verwendung des Cholesky-Verfahrens beschleunigt. Des Weiteren wurde eine Parallelisierung des Jacobi-Davidson-Verfahrens, sowie anderer Diagonalisierungsmethoden, über OpenMP implementiert. Dadurch kann die Eigenpaarberechnung nun auch in einer effizienten parallelen Weise durchgeführt werden, wodurch sich im Vergleich zu der bisherigen Implementierung die *wall clock time*

stark reduzieren lässt. (c) Das ursprüngliche VCI-Verfahren war hauptsächlich durch die hohen Rechenzeiten in der Konfigurationsselektionen limitiert. Der quadratische Anstieg der Rechenzeit der Konfigurationsselektion mit zunehmender Größe des Konfigurationsraumes konnte auf einen linearen Anstieg der Rechenzeit reduziert werden. Selbst Konfigurationsräume mit bis zu einer Milliarde Konfigurationen sind nun problemlos handhabbar. Die Limitierung des alten Algorithmus lag bei etwa 14 Millionen Konfigurationen. Außerdem wurde die Konfigurationsselektion mittels MPI parallelisiert, wodurch das ganze VCI-Verfahren parallel verwendet werden kann. Zu beachten ist außerdem, dass alle diese Beschleunigungen die Genauigkeit des VCI-Verfahrens nicht verringern. Durch diese Beschleunigungen ist es nun möglich, viel größere chemische Systeme handhaben zu können und die anharmonischen Schwingungsspektren für diese effizient und akkurat zu bestimmen.

6 Summary

Vibrational spectroscopy is a fast and accurate method for the identification of chemical substances. Quantum chemical methods or if available, reference spectra, are used for the interpretation of vibrational spectra. The experimental interpretation of vibrational spectra is usually based on the identification of prominent absorption bands of functional groups. If the molecular structure lacks such functional groups, as can be the case for inorganic clusters (e. g. lithium fluoride clusters), an interpretation becomes difficult without the assistance of quantum chemical methods. Moreover, quantum chemical methods which are able to treat anharmonic effects and vibrational resonances are necessary for the accurate assignment of absorption bands. The focus of this work is on the configuration selective VCI method, which is based on state-specific VSCF wave functions. This VCI method yields excellent agreement compared to experiment. Unfortunately the available method was limited to a maximum molecular size of twelve atoms, due to computation time. Therefore, this work focuses on ways to accelerate the configuration selective VCI method. Furthermore, the usability of the VCI program was significantly extended, i. e. to treat special cases and to get additional spectroscopic data from the VCI wavefunction.

Additional functionalities

Several program specific extensions were added to the VCI method during this work. (a) So far the calculation of vibrational states was limited to first overtones and simple combination bands. Within the new implementation any arbitrary vibrational state can be calculated with the VCI method. These higher lying vibrational states are particularly important for vibrational resonances and the calculation of photoelectron spectra. (b) The configuration selection in the old implementation has only one vibrational state as target. In order to treat several vibrational states in the case of vibrational resonances on an equal basis, the configuration selection was expanded to treat several vibrational states at once. As a result, a more accurate description of vibrational resonances is now possible. (c) To also treat Raman spectra within the VCI method, Raman activities and depolarization ratios were implemented. The implementation was verified by comparison

to experimental data^{74,75} and other theoretical computations.⁷² (d) For the accurate description of vibrationally averaged rotational constants, the method of CSÁSZÁR⁷⁷ was enhanced by a perturbational correction term for the Coriolis interaction. The maximum relative error turns out to be only 0.5% when using the VCI method and comparing to experiment. This is an excellent result. Furthermore, the influence of the coordinate transformation of potential energy surfaces with respect to isotopologues on the vibrationally averaged rotational constants was tested. The relative errors for the transformed potentials compared to experiment thereby did not increase. This was even the case for difficult transformations, which included a change in the molecular point group.

Lithium fluoride clusters

Inorganic clusters, like lithium fluoride clusters, are usually detected by mass spectrometry.⁸⁶⁻⁹⁴ Unfortunately different isomers can not be distinguished using this methodology. For the determination of structural parameters, infrared spectroscopy is widely used.⁹⁵⁻¹⁰⁰ The interpretation of infrared spectra for inorganic clusters, which lack functional groups, becomes a difficult task without the assistance of quantum chemical methods.¹⁰¹ As shown in this work, different isomers within one cluster size or structurally very close clusters can be distinguished by infrared spectroscopy. The fundamentals of these lithium fluoride clusters are all below 1000 cm^{-1} . This is why vibrational resonances already occur in this low frequency part of the spectrum. Due to these resonances the vibrational spectra include intense vibrational absorption bands, which can not be described within the harmonic approximation. Therefore, methods like VCI, which can account for these anharmonic effects are needed. Furthermore the grid computing capabilities of the surface generator in MOLPRO³⁹ could be tested for these larger systems. A supercomputer at the HLRS was used to generate the potential energy surfaces of the lithium fluoride clusters in parallel and very efficiently, i. e. using more than 10 000 cores at the same time.

Analysis of the configuration space

The configuration space of the VCI method was analyzed in detail in this work. (a) The configuration space increases rapidly with system size. Within the configuration selection only a very small percentage of these configurations are selected. The contribution of all the other configurations in the configuration space is so small that they are not needed

for an accurate description of the vibrational state of interest. This means that the expansion of the configuration space via excitation levels is not a suitable approach for the vibrational problem itself. (b) A predefined partitioning of the configuration space leads to non vanishing errors for different vibrational modes and it would be necessary to define a special partitioned configuration space for each individual mode. Again, this would lead to a configuration selective method. (c) Building up the configuration space using Slater-Condon analogous rules and using selected configurations as a basis often results in the complete configuration space. This means that the occupation number vectors of the selected configurations differ a lot and do not show many similarities. (d) The choice of the reference of the configuration space has a crucial impact on the convergence of the VCI results with respect to the configuration space. In this respect a ground state based generation of the configuration space is advantageous compared to a state-specific generation.

Acceleration of the VCI method

All three time limiting steps of the configuration selective VCI method were accelerated in this work. (a) The buildup of the VCI matrix was accelerated by reusing calculated integrals from previous iteration steps. The total computation time for the buildup of the VCI matrix (including all iterations) is now comparable to the computation time of the VCI matrix in the former last iteration step. This reduces the computation time dramatically. (b) The solver for the main equation of the Jacobi-Davidson algorithm, which is frequently used to calculate eigenpairs, was changed to a Cholesky based solver. This accelerated the calculation of the eigenpairs. The Jacobi-Davidson algorithm as well as other eigenpair solvers were parallelized using OpenMP. This allows the efficient parallel execution of the eigenpair solvers, which results in a large reduction of the wall clock time in comparison to the previous implementation. (c) The computation time of the old VCI algorithm was dominated by the configuration selection. In this implementation the computation time was increasing quadratically with the size of the configuration space. This quadratic increase in computation time was reduced to a linear scaling with respect to the size of the configuration space in the new implementation. Even a billion configurations can now be treated without any trouble. While the limit of the former VCI algorithm was around 14 million configurations. Furthermore the configuration selection was parallelized using MPI and the whole VCI program can thus be run in parallel. The accuracy of the VCI method is not reduced by any of these improvements. The accuracy

of the VCI method is not reduced by any of these improvements and the treatment of much larger chemical systems is now possible. This allows a much more efficient and accurate computation of anharmonic vibrational spectra for much larger systems than before.

A Ergebnisse für C₂H₂ für die Partitionierung des VCI-Konfigurationsraumes

Tabelle A.1: Abweichungen der verschieden partitionierten Konfigurationsräume zum vollen Konfigurationsraum für C₂H₂. Alle Daten sind in cm⁻¹ angegeben.

Mode	1a	1b	1c	2a	3a	3b	Ref. ^a
0	-0.06	-0.75	-0.06	-2.26	-0.06	-0.06	5747.57
ν_7	-0.83	3.32	-0.28	20.34	-3.23	2.61	3361.42
ν_6	4.13	73.84	3.86	90.81	2.22	4.46	3275.21
ν_5	0.05	-0.12	0.04	-0.09	-0.51	-2.33	1969.39
ν_4	-1.82	-3.94	-1.29	-6.73	-5.50	-5.04	720.92
ν_3	-1.82	-3.94	-1.29	-6.73	-5.50	-5.04	720.92
ν_2	-1.55	-3.31	-0.95	-5.88	-5.03	-4.62	596.94
ν_1	-1.55	-3.31	-0.95	-5.88	-5.03	-4.62	596.94

^a Keine Partitionierung des Konfigurationsraumes.

B Zusätzliche Ergebnisse zum VCI-Verfahren

B.1 Explizite Slater-Condens Integrale

Im Folgenden befinden sich die Integrale für die explizite Behandlung der Slater-Condon analogen Regeln für die 1D, 2D, 3D und 4D polynom-basierten Integrale mit und ohne Kontraktion.

Polynom-basierte Integrale ohne Kontraktion:

$$H_{1D}^{IJ} = \langle \Phi^I | \hat{V}_{1D} | \Phi^J \rangle \quad (\text{B.1})$$

$$= \sum_i \sum_r p_r^{(i)} Q_{ir}^{IJ} \prod_{\ell \neq i} \delta_{n_\ell^I n_\ell^J} \quad (\text{B.2})$$

$$\Delta n^{IJ} \geq 2 : H_{1D}^{IJ} = 0 \quad (\text{B.3})$$

$$\Delta n^{IJ} = 1 : H_{1D}^{IJ} = \sum_r p_r^{(i)} Q_{ir}^{IJ} \quad (\text{B.4})$$

$$H_{2D}^{IJ} = \langle \Phi^I | \hat{V}_{2D} | \Phi^J \rangle \quad (\text{B.5})$$

$$= \sum_{i < j} \sum_{rs} p_{rs}^{(ij)} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} \prod_{\ell \neq i, j} \delta_{n_\ell^I n_\ell^J} \quad (\text{B.6})$$

$$\Delta n^{IJ} \geq 3 : H_{2D}^{IJ} = 0 \quad (\text{B.7})$$

$$\Delta n^{IJ} = 2 : H_{2D}^{IJ} = \sum_{rs} p_{rs}^{(ij)} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} \quad (\text{B.8})$$

$$\Delta n^{IJ} = 1 : H_{2D}^{IJ} = \sum_r Q_{ir}^{IJ} \sum_{j \neq i} \sum_s p_{rs}^{(ij)} Q_{js}^{IJ} \quad (\text{B.9})$$

$$H_{3D}^{IJ} = \langle \Phi^I | \hat{V}_{3D} | \Phi^J \rangle \quad (\text{B.10})$$

$$= \sum_{i < j < k} \sum_{rst} p_{rst}^{(ijk)} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} \prod_{\ell \neq i, j, k, m} \delta_{n_\ell^I n_\ell^J} \quad (\text{B.11})$$

$$\Delta n^{IJ} \geq 4 : H_{3D}^{IJ} = 0 \quad (\text{B.12})$$

$$\Delta n^{IJ} = 3 : H_{3D}^{IJ} = \sum_{rst} p_{rst}^{(ijk)} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} \quad (\text{B.13})$$

$$\Delta n^{IJ} = 2 : H_{3D}^{IJ} = \sum_{rs} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} \sum_{k \neq i, j} \sum_t p_{rst}^{(ijk)} Q_{kt}^{IJ} \quad (\text{B.14})$$

$$\Delta n^{IJ} = 1 : H_{3D}^{IJ} = \sum_r Q_{ir}^{IJ} \sum_{j < k \neq i} \sum_{st} p_{rst}^{(ijk)} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} \quad (\text{B.15})$$

$$H_{4D}^{IJ} = \langle \Phi^I | \hat{V}_{4D} | \Phi^J \rangle \quad (\text{B.16})$$

$$= \sum_{i < j < k < m} \sum_{rstu} p_{rstu}^{(ijkm)} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} Q_{mu}^{IJ} \prod_{\ell \neq i, j, k, m} \delta_{n_\ell^I n_\ell^J} \quad (\text{B.17})$$

$$\Delta n^{IJ} \geq 5 : H_{4D}^{IJ} = 0 \quad (\text{B.18})$$

$$\Delta n^{IJ} = 4 : H_{4D}^{IJ} = \sum_{rstu} p_{rstu}^{(ijkm)} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} Q_{mu}^{IJ} \quad (\text{B.19})$$

$$\Delta n^{IJ} = 3 : H_{4D}^{IJ} = \sum_{rst} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} \sum_{m \neq i, j, k} \sum_u p_{rstu}^{(ijkm)} Q_{mu}^{IJ} \quad (\text{B.20})$$

$$\Delta n^{IJ} = 2 : H_{4D}^{IJ} = \sum_{rs} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} \sum_{k < m \neq i, j} \sum_{tu} p_{rstu}^{(ijkm)} Q_{kt}^{IJ} Q_{mu}^{IJ} \quad (\text{B.21})$$

$$\Delta n^{IJ} = 1 : H_{4D}^{IJ} = \sum_r Q_{ir}^{IJ} \sum_{j < k < m \neq i} \sum_{stu} p_{rstu}^{(ijkm)} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} Q_{mu}^{IJ} \quad (\text{B.22})$$

Polynom-basierte Integrale mit einfacher Kontraktion:

$$H_{1D}^{IJ} = \langle \Phi^I | \hat{V}_{1D} | \Phi^J \rangle \quad (\text{B.23})$$

$$= \sum_i X^{(i), IJ} \prod_{\ell \neq i} \delta_{n_\ell^I n_\ell^J} \quad (\text{B.24})$$

$$\Delta n^{IJ} \geq 2 : H_{1D}^{IJ} = 0 \quad (\text{B.25})$$

$$\Delta n^{IJ} = 1 : H_{1D}^{IJ} = X^{(i), IJ} \quad (\text{B.26})$$

$$H_{2D}^{IJ} = \langle \Phi^I | \hat{V}_{2D} | \Phi^J \rangle \quad (\text{B.27})$$

$$= \sum_{i < j} \sum_r Q_{ir}^{IJ} X_r^{(ij),IJ} \prod_{\ell \neq i,j} \delta_{n_\ell^I n_\ell^J} \quad (\text{B.28})$$

$$\Delta n^{IJ} \geq 3: H_{2D}^{IJ} = 0 \quad (\text{B.29})$$

$$\Delta n^{IJ} = 2: H_{2D}^{IJ} = \sum_r Q_{ir}^{IJ} X_r^{(ij),IJ} \quad (\text{B.30})$$

$$\Delta n^{IJ} = 1: H_{2D}^{IJ} = \sum_r Q_{ir}^{IJ} \sum_{j \neq i} X_r^{(ij),IJ} \quad (\text{B.31})$$

$$H_{3D}^{IJ} = \sum_{i < j < k} \sum_{rs} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} X_{rs}^{(ijk),IJ} \prod_{\ell \neq i,j,k} \delta_{n_\ell^I n_\ell^J} \quad (\text{B.32})$$

$$\Delta n^{IJ} \geq 4: H_{3D}^{IJ} = 0 \quad (\text{B.33})$$

$$\Delta n^{IJ} = 3: H_{3D}^{IJ} = \sum_{rs} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} X_{rs}^{(ijk),IJ} \quad (\text{B.34})$$

$$\Delta n^{IJ} = 2: H_{3D}^{IJ} = \sum_{rs} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} \sum_{k \neq i,j} X_{rs}^{(ijk),IJ} \quad (\text{B.35})$$

$$\Delta n^{IJ} = 1: H_{3D}^{IJ} = \sum_r Q_{ir}^{IJ} \sum_{j < k \neq i} \sum_s Q_{js}^{IJ} X_{rs}^{(ijk),IJ} \quad (\text{B.36})$$

$$H_{4D}^{IJ} = \langle \Phi^I | \hat{V}_{4D} | \Phi^J \rangle \quad (\text{B.37})$$

$$= \sum_{i < j < k < m} \sum_{rst} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} X_{rst}^{(ijkm),IJ} \prod_{\ell \neq i,j,k,m} \delta_{n_\ell^I n_\ell^J} \quad (\text{B.38})$$

$$\Delta n^{IJ} \geq 5: H_{4D}^{IJ} = 0 \quad (\text{B.39})$$

$$\Delta n^{IJ} = 4: H_{4D}^{IJ} = \sum_{rst} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} X_{rst}^{(ijkm),IJ} \quad (\text{B.40})$$

$$\Delta n^{IJ} = 3: H_{4D}^{IJ} = \sum_{rst} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} \sum_{m \neq i,j,k} X_{rst}^{(ijkm),IJ} \quad (\text{B.41})$$

$$\Delta n^{IJ} = 2: H_{4D}^{IJ} = \sum_{rs} Q_{ir}^{IJ} Q_{js}^{IJ} \sum_{k < m \neq i,j} \sum_t Q_{kt}^{IJ} X_{rst}^{(ijkm),IJ} \quad (\text{B.42})$$

$$\Delta n^{IJ} = 1: H_{4D}^{IJ} = \sum_r Q_{ir}^{IJ} \sum_{j < k < m \neq i} \sum_{st} Q_{js}^{IJ} Q_{kt}^{IJ} X_{rst}^{(ijkm),IJ} \quad (\text{B.43})$$

Potentiale der Testsysteme aus Tabelle 4.28:

Tabelle B.1: Informationen über die Potentiale für die Testsysteme der expliziten Betrachtung der Slater-Condon analogen Regeln aus Tabelle 4.28.

	$\text{CH}_4 / \text{C}_2\text{H}_2 / \text{C}_2\text{H}_4 / \text{C}_3\text{H}_8$	Li_3F_3
1D	CCSD(T)-F12b/cc-pVTZ-F12	DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12
2D	CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12	DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12
3D	CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12	semiempirische Modellierung

B.2 Lineare Skalierung der Konfigurationsselektion

In diesem Anhang befinden sich weitere Beispiele für die lineare Skalierung der Konfigurationsselektion. Getestet wurde dies an größeren Lithiumfluorid-Clustern. Die vorhandenen organischen Moleküle waren zu klein, um sehr große Konfigurationsräume für diese Tests zu generieren. Für die folgenden Abbildungen wurden verschiedene Schwingungszustände der Cluster Li_7F_7 und $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ ausgewählt. Diese Schwingungszustände selektieren alle unterschiedlich viele Konfigurationen, wodurch sich deren absolute Rechenzeit unterscheidet. Die Rechenzeit steigt jedoch in allen Fällen linear (oder besser) mit der Größe des Konfigurationsraumes an.

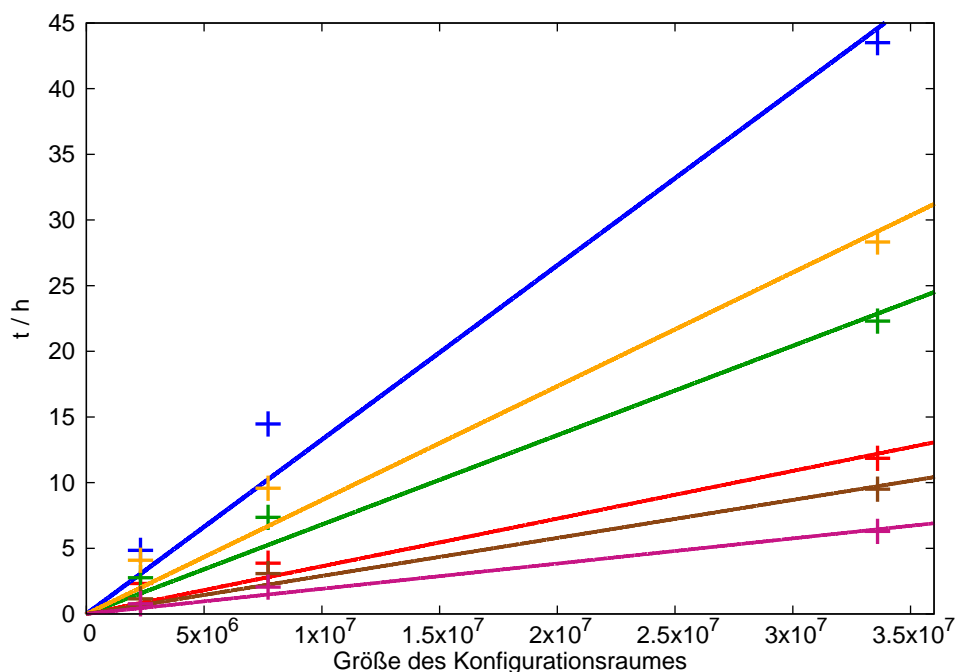


Abbildung B.1: Lineare Skalierung der Konfigurationsselektion für verschiedene Schwingungszustände von Li_7F_7 . ν_{36} (rot), ν_{35} (blau), ν_{34} (grün), ν_{33} (orange), ν_{23} (braun), ν_{22} (lila).

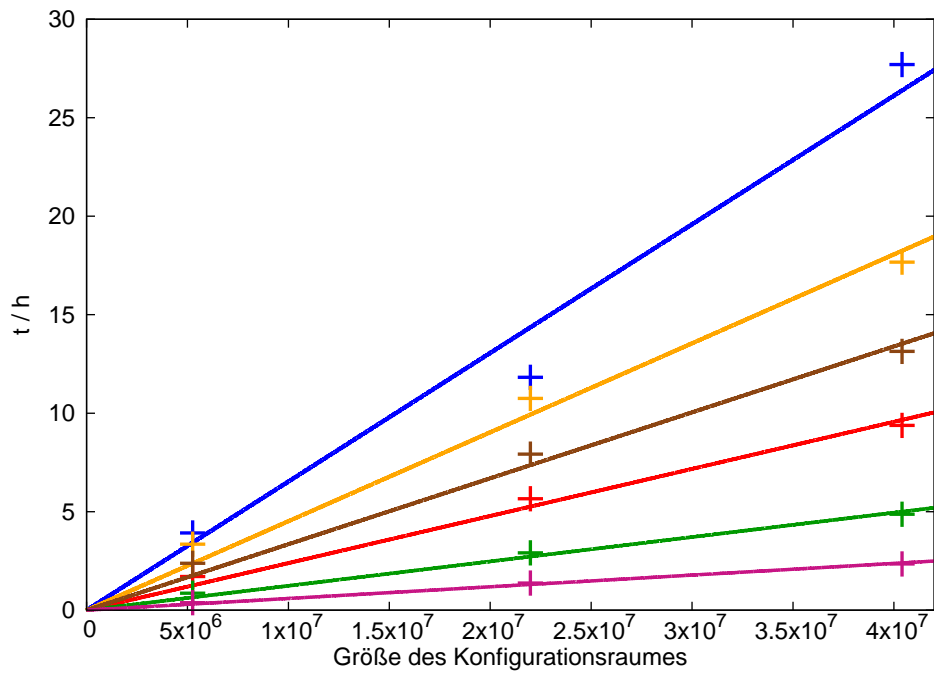


Abbildung B.2: Lineare Skalierung der Konfigurationsselektion für verschiedene Schwingungszustände von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$. ν_{54} (rot), ν_{53} (blau), ν_{51} (grün), ν_{41} (orange), ν_{29} (braun), ν_{17} (lila).

B.3 Jacobi-Davidson-Verfahren mit Cholesky-Zerlegung

In diesem Anhang befinden sich weitere Beispiele für das Jacobi-Davidson-Verfahren^{68,69} mit Cholesky-Zerlegung. Verglichen wird für verschiedene weitere Schwingungszustände mit der bisherigen Implementierung unter Verwendung des Gaußschen Eliminationsverfahrens mit Pivotisierung.

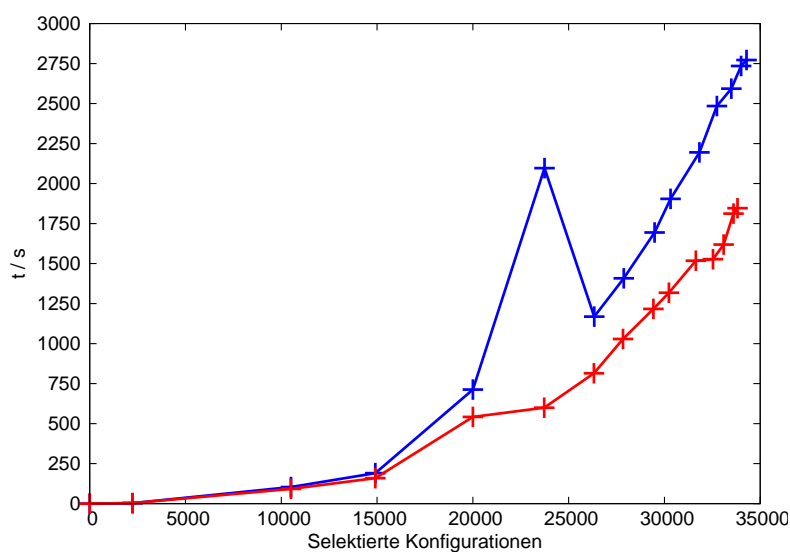


Abbildung B.3: Vergleich der Rechenzeiten (seriell) des Jacobi-Davidson-Verfahrens^{68,69} unter Verwendung des Gaußschen Eliminationsverfahrens mit Pivotisierung (blau) und der Cholesky-Zerlegung (rot) für den Schwingungszustand ν_{19} von Butadien. (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

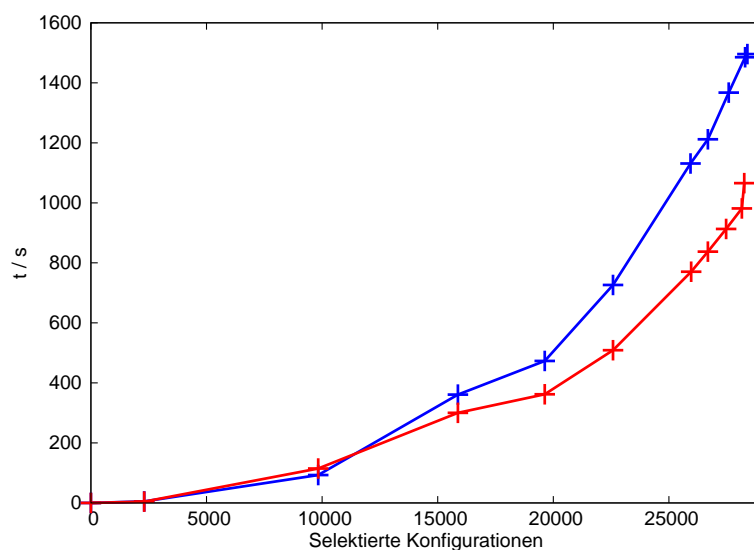


Abbildung B.4: Vergleich der Rechenzeiten (seriell) des Jacobi-Davidson-Verfahrens^{68,69} unter Verwendung des Gaußschen Eliminationsverfahrens mit Pivotisierung (blau) und der Cholesky-Zerlegung (rot) für den Schwingungszustand ν_{21} von Butadien. (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

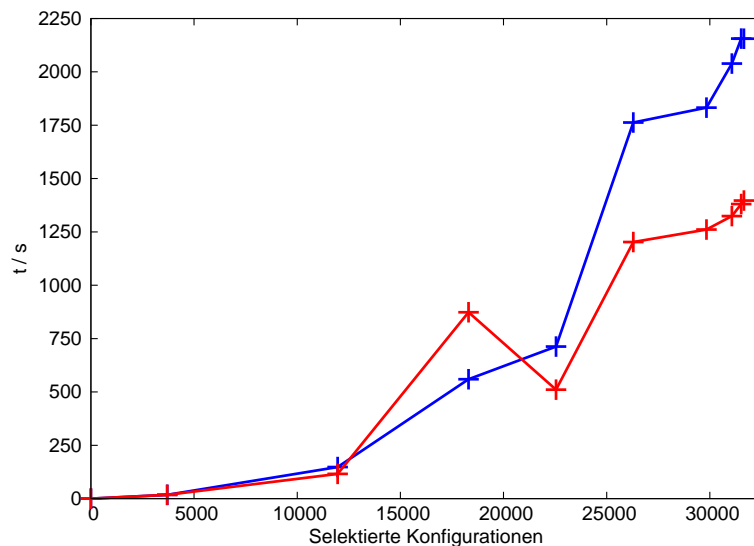


Abbildung B.5: Vergleich der Rechenzeiten (seriell) des Jacobi-Davidson-Verfahrens^{68,69} unter Verwendung des Gaußschen Eliminationsverfahrens mit Pivotisierung (blau) und der Cholesky-Zerlegung (rot) für den Schwingungszustand ν_{34} von Li_7F_7 . (Intel Xeon E5-2630v3 @ 2.4 GHz)

C Zusätzliche Ergebnisse der Lithiumfluorid-Cluster

C.1 Zusätzliche Infrarotspektren

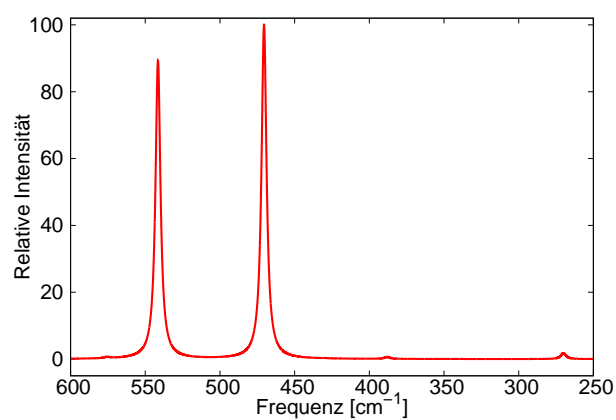


Abbildung C.1: Simuliertes IR-Spektrum von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{a})$ auf VCI-Niveau in cm^{-1} .

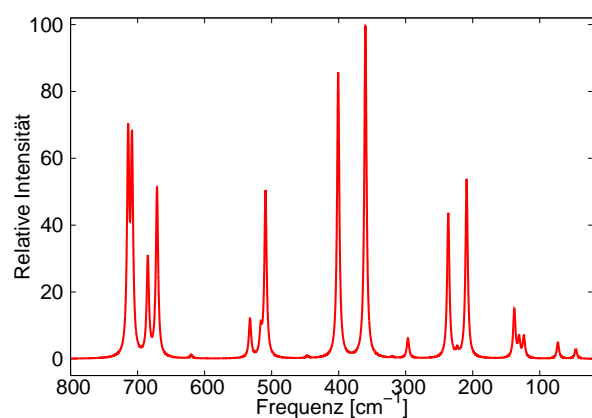


Abbildung C.2: Simuliertes IR-Spektrum von Li_5F_5 auf VCI-Niveau in cm^{-1} .

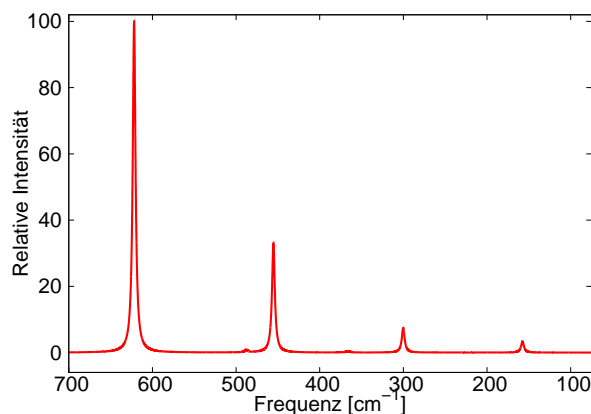


Abbildung C.3: Simuliertes IR-Spektrum von Li_6F_6 auf VCI-Niveau in cm^{-1} .

C.2 Anharmonische Frequenzen und IR-Intensitäten

Tabelle C.1: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in km mol^{-1} für $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{a})$ auf VCI-Niveau.

Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	
ZPVE	A_1	3774.2		6	T_2	470.5	3796.7	3	A_1	388.0	68.2	
	8	A_1	575.6	43.8	5	E	429.3	3.2	2	T_2	270.0	67.5
	7	T_2	541.5	3389.7	4	T_1	375.2	0.0	1	E	253.0	0.1

Tabelle C.2: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in km mol^{-1} für $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{b})$ auf VCI-Niveau.

Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	
ZPVE	A_{1g}	3267.5		10	E_u	420.3	985.8	5	E_u	184.9	2066.2	
	14	E_u	768.9	3245.3	9	A_{1g}	396.6	202.5	4	B_{2u}	120.6	0.0
	13	A_{2g}	757.8	0.0	8	A_{2u}	266.3	6859.5	3	B_{1g}	102.3	0.0
	12	B_{2g}	744.9	9.0	7	A_{1g}	259.9	1.5	2	B_{1u}	55.4	0.0
	11	B_{1g}	500.3	0.0	6	E_g	187.5	0.0	1	B_{2g}	53.4	0.5

Tabelle C.3: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in km mol^{-1} für $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{c})$ auf VCI-Niveau.

Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.
ZPVE	A_g	3383.6		12	B_u	367.7	46.6	6	B_g	240.8	0.0
18	B_u	725.7	196.8	11	A_g	335.5	0.2	5	A_g	147.6	0.3
17	A_g	714.4	0.2	10	A_u	323.4	417.0	4	B_u	175.7	10.8
16	B_u	654.7	223.6	9	A_g	293.9	1.6	3	A_u	121.5	38.6
15	A_g	652.4	21.0	8	B_u	257.9	113.6	2	B_g	110.3	0.5
14	A_g	592.7	10.4	7	A_g	252.6	4.7	1	A_u	38.9	0.1
13	B_u	602.0	57.3								

Tabelle C.4: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in km mol^{-1} für $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{d})$ auf VCI-Niveau.

Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.
ZPVE	A1	3344.2		12	A1	509.2	28.5	6	B2	215.3	54.1
18	A1	742.1	43.0	11	B2	335.8	69.0	5	A1	205.6	13.2
17	B2	722.0	17.8	10	A1	338.7	12.4	4	A2	181.8	0.0
16	A1	701.5	36.9	9	B1	319.6	86.4	3	A2	136.6	0.0
15	B1	566.4	59.4	8	A1	317.9	7.1	2	B2	105.0	31.6
14	A1	543.4	7.8	7	B1	268.1	93.4	1	B1	79.1	11.4
13	B2	524.7	109.9								

Tabelle C.5: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in km mol^{-1} für $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{e})$ auf VCI-Niveau.

Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.
ZPVE	A1	3373.8		12	A1	444.4	2.5	6	B1	200.0	34.4
18	B2	710.3	89.5	11	A1	379.7	14.1	5	A1	200.5	15.3
17	A1	699.9	13.6	10	B2	314.2	80.4	4	A2	129.1	0.0
16	B2	650.0	1.9	9	B1	289.7	136.7	3	A2	96.0	0.0
15	A1	615.6	115.3	8	A1	273.9	7.3	2	B2	84.3	19.0
14	B1	586.5	142.2	7	B2	225.8	4.7	1	B1	91.2	15.4
13	A1	540.1	66.8								

Tabelle C.6: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in km mol^{-1} für Li_5F_5 auf VCI-Niveau.

Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.
ZPVE	A1	4357.6		16	A1	446.6	1.8	8	B2	209.1	132.8
24	B1	714.2	157.1	15	B2	400.7	211.9	7	A2	193.0	0.0
23	A1	708.4	151.8	14	B1	360.1	246.5	6	A1	138.0	35.8
22	B2	684.8	72.5	13	A1	319.9	1.1	5	B2	130.8	13.8
21	A1	671.1	125.0	12	A1	296.7	14.8	4	B1	123.6	15.8
20	B1	620.1	2.6	11	A2	254.0	0.0	3	A2	112.6	0.0
19	B2	509.2	123.5	10	B1	236.5	107.4	2	B2	72.9	12.0
18	A1	532.3	28.8	9	A1	223.1	4.6	1	B1	46.2	7.3
17	A1	516.3	18.4								

Tabelle C.7: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in km mol^{-1} für Li_6F_6 auf VCI-Niveau.

Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.
ZPVE	A_{1g}	5785.8		15	E_g	437.4	0.0	7	A_{1u}	264.1	42.2
22	E_u	621.9	48583.8	14	A_{1g}	383.5	0.0	6	A_{1g}	241.8	0.0
21	E_g	602.1	0.0	13	E_g	384.3	0.0	5	E_g	235.1	0.0
20	A_{1u}	579.1	16.0	12	A_{1u}	365.0	178.7	3	A_{2u}	207.7	23.1
19	A_{2g}	543.0	0.0	11	A_{2u}	376.5	96.3	2	E_u	157.6	1627.0
18	A_{1g}	504.5	0.0	10	A_{2u}	366.8	335.0	1	E_g	106.0	0.0
17	A_{2u}	487.9	737.4	9	A_{1g}	339.2	0.0				
16	E_u	455.4	16027.4	8	E_u	300.2	3622.1				

Tabelle C.8: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in km mol^{-1} für Li_7F_7 auf VCI-Niveau.

Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.
ZPVE	A'	6664.0		24	A'	441.1	12.8	12	A''	261.1	0.2
36	A'	729.3	52.1	23	A''	405.3	0.0	11	A'	228.8	19.6
35	A'	622.1	147.1	22	A'	414.7	99.0	10	A'	213.1	8.0
34	A'	608.2	68.4	21	A'	387.6	34.4	9	A''	184.4	6.3
33	A''	593.6	140.2	20	A''	377.8	62.2	8	A'	180.9	4.8
32	A''	585.7	0.3	19	A'	379.5	24.7	7	A'	160.3	111.4
31	A'	576.9	18.9	18	A''	367.0	33.7	6	A''	150.1	56.0
30	A''	544.3	14.7	17	A'	360.2	78.5	5	A''	133.4	1.5
29	A'	496.5	185.3	16	A'	329.3	36.1	4	A'	129.1	3.8
28	A'	510.1	7.5	15	A''	298.5	128.7	3	A''	99.4	14.3
27	A''	473.2	109.1	14	A'	288.6	4.0	2	A'	98.5	17.7
26	A'	483.0	221.7	13	A'	270.6	14.7	1	A''	72.2	0.5
25	A''	448.6	76.2								

Tabelle C.9: Anharmonische Frequenzen in cm^{-1} und IR-Intensitäten in km mol^{-1} für Li_8F_8 auf VCI-Niveau.

Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.	Mode	Sym.	Freq.	Int.
ZPVE	A	7817.6		22	A	436.3	0.0	11	E	266.7	0.1
32	B	657.7	510.1	21	E	441.8	69.6	10	A	248.8	0.0
31	E	639.1	76.3	20	B	409.9	6.9	9	B	213.5	6.5
30	A	609.2	0.0	19	E	400.7	13.0	8	B	214.1	13.3
29	B	604.1	66.9	18	A	404.9	0.0	7	B	187.7	8.1
28	A	595.3	0.0	17	A	386.6	0.0	6	A	174.8	0.0
27	E	570.8	436.8	16	B	389.2	38.1	5	E	149.6	31.8
26	E	505.5	235.4	15	E	361.9	91.5	4	B	126.1	15.0
25	A	509.2	0.0	14	B	340.9	70.2	3	E	116.7	3.7
24	B	480.0	383.3	13	A	310.4	0.0	2	A	94.9	0.0
23	B	457.7	4.8	12	E	267.9	71.8	1	B	89.2	1.5

C.3 Gleichgewichtsstrukturen und schwingungsgemittelte Strukturen

Tabelle C.10: Gleichgewichtsstruktur von Li_2F_2 auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.0000000000	1.1155555473	0.0000000000
F	0.0000000000	0.0000000000	-1.3274795329
Li	0.0000000000	-1.1155555473	0.0000000000
F	0.0000000000	0.0000000000	1.3274795329

Tabelle C.11: Schwingungsgemittelte Struktur von Li_2F_2 auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.0000000000	1.1246487746	0.0000000000
F	0.0000000000	0.0000000000	-1.3347292166
Li	0.0000000000	-1.1246487751	0.0000000000
F	0.0000000000	0.0000000000	1.3347292166

Tabelle C.12: Gleichgewichtsstruktur von Li_3F_3 auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.0000000000	0.0000000000	-1.6334717677
F	0.0000000000	1.5497718716	-0.8947627753
Li	0.0000000000	1.4146324067	0.8167459238
F	0.0000000000	0.0000000000	1.7895181352
Li	0.0000000000	-1.4146324067	0.8167459238
F	0.0000000000	-1.5497718716	-0.8947627753

Tabelle C.13: Schwingungsgemittelte Struktur von Li_3F_3 auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.0000000000	0.0000000005	-1.6392427313
F	0.0000000000	1.5558844486	-0.8982783096
Li	0.0000000000	1.4199002688	0.8197164463
F	0.0000000000	0.0000000016	1.7964863964
Li	0.0000000000	-1.4199002683	0.8197164463
F	0.0000000000	-1.5558844502	-0.8982783123

Tabelle C.14: Gleichgewichtsstruktur von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{a})$ auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.8618462130	0.8618462130	0.8618462130
F	0.9641675198	-0.9641675198	0.9641675198
Li	-0.8618462130	-0.8618462130	0.8618462130
F	-0.9641675198	0.9641675198	0.9641675198
Li	-0.8618462130	0.8618462130	-0.8618462130
F	-0.9641675198	-0.9641675198	-0.9641675198
Li	0.8618462130	-0.8618462130	-0.8618462130
F	0.9641675198	0.9641675198	-0.9641675198

Tabelle C.15: Schwingungsgemittelte Struktur von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{a})$ auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.8697077940	0.8697418148	0.8697135483
F	0.9712904566	-0.9713238281	0.9712898449
Li	-0.8697060773	-0.8697436648	0.8697131852
F	-0.9712910149	0.9713244779	0.9712902650
Li	-0.8697069833	0.8697422545	-0.8697141002
F	-0.9712907677	-0.9713240011	-0.9712900004
Li	0.8697067997	-0.8697431361	-0.8697126672
F	0.9712907598	0.9713243604	-0.9712900967

Tabelle C.16: Gleichgewichtsstruktur von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{b})$ auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.0000000000	2.1662763410	0.0000000000
F	1.6222250758	1.6222250758	0.0000000000
Li	2.1662763410	0.0000000000	0.0000000000
F	1.6222250758	-1.6222250758	0.0000000000
Li	0.0000000000	-2.1662763410	0.0000000000
F	-1.6222250758	-1.6222250758	0.0000000000
Li	-2.1662763410	0.0000000000	0.0000000000
F	-1.6222250758	1.6222250758	0.0000000000

Tabelle C.17: Schwingungsgemittelte Struktur von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{b})$ auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.0000000016	2.1705109036	0.0000000000
F	1.6256864563	1.6256935843	0.0000000000
Li	2.1704623770	-0.0000000026	0.0000000000
F	1.6256864584	-1.6256935886	0.0000000000
Li	0.0000000048	-2.1705108999	0.0000000000
F	-1.6256864537	-1.6256935954	0.0000000000
Li	-2.1704623860	0.0000000000	0.0000000000
F	-1.6256864600	1.6256935992	0.0000000000

Tabelle C.18: Gleichgewichtsstruktur von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{c})$ auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	1.1102112638	2.4435637681	0.0000000000
F	-0.5584592313	2.7685660175	0.0000000000
Li	-0.7903974432	1.0242634311	0.0000000000
F	1.1970384815	0.7044507578	0.0000000000
Li	0.7903974432	-1.0242634311	0.0000000000
F	-1.1970384815	-0.7044507578	0.0000000000
Li	-1.1102112638	-2.4435637681	0.0000000000
F	0.5584592313	-2.7685660175	0.0000000000

Tabelle C.19: Schwingungsgemittelte Struktur von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{c})$ auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	1.1115679236	2.4398671227	0.0000000000
F	-0.5624843914	2.7705294592	0.0000000000
Li	-0.8191120969	1.0298844153	0.0000000000
F	1.2188171575	0.7035745217	0.0000000000
Li	0.8175660760	-1.0282101161	0.0000000000
F	-1.2181014199	-0.7017486481	0.0000000000
Li	-1.1129803933	-2.4448961012	0.0000000000
F	0.5628612079	-2.7711164697	0.0000000000

Tabelle C.20: Gleichgewichtsstruktur von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{d})$ auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	1.0153577444	0.0000000000	-1.1671249056
Li	-1.0153577444	0.0000000000	-1.1671249056
F	0.0000000000	0.0000000000	-2.5744387008
F	0.0000000000	-1.3017798939	-0.1613199738
F	0.0000000000	1.3017798939	-0.1613199738
Li	0.0000000000	-1.3510584341	1.5557003104
Li	0.0000000000	1.3510584341	1.5557003104
F	0.0000000000	0.0000000000	2.6100813181

Tabelle C.21: Schwingungsgemittelte Struktur von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{d})$ auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	1.0271001309	-0.0000000111	-1.1976531299
Li	-1.0271001315	0.0000000085	-1.1976531357
F	0.0000000053	0.0000000000	-2.5963323809
F	-0.0000000048	-1.3215035938	-0.1526258494
F	-0.0000000058	1.3215035949	-0.1526258494
Li	0.0000000053	-1.3540043896	1.5681634416
Li	-0.0000000064	1.3540043901	1.5681634416
F	0.0000000053	0.0000000000	2.6279294224

Tabelle C.22: Gleichgewichtsstruktur von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{e})$ auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
F	-1.2201750000	0.0000000000	1.2506941814
F	1.2201750000	0.0000000000	1.2506941814
Li	0.0000000000	0.0000000000	2.4781371814
Li	0.0000000000	1.1627590000	0.2839061815
Li	0.0000000000	-1.1627590000	0.2839061815
F	0.0000000000	1.4973030000	-1.4009208186
F	0.0000000000	-1.4973030000	-1.4009208186
Li	0.0000000000	0.0000000000	-2.2323618185

Tabelle C.23: Schwingungsgemittelte Struktur von $\text{Li}_4\text{F}_4(\text{e})$ auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
F	-1.2292193770	-0.0000000011	1.2658076137
F	1.2292193754	0.0000000011	1.2658076105
Li	0.0000000011	0.0000000005	2.4927012527
Li	0.0000000000	1.1741983630	0.2775922015
Li	-0.0000000016	-1.1741983635	0.2775922015
F	0.0000000011	1.5009027651	-1.4132586646
F	0.0000000000	-1.5009027651	-1.4132586652
Li	0.0000000011	0.0000000000	-2.2493297591

Tabelle C.24: Gleichgewichtsstruktur von Li_5F_5 auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.0000000000	0.0000000000	-2.8660542289
F	1.5176870000	0.0000000000	-2.0685602290
F	-1.5176870000	0.0000000000	-2.0685602290
Li	1.1546110000	0.0000000000	-0.3791552289
Li	-1.1546110000	0.0000000000	-0.3791552289
F	0.0000000000	-1.2934230000	0.3913017710
F	0.0000000000	1.2934230000	0.3913017710
Li	0.0000000000	1.3821660000	2.1164087710
Li	0.0000000000	-1.3821660000	2.1164087710
F	0.0000000000	0.0000000000	3.1298187711

Tabelle C.25: Schwingungsgemittelte Struktur von Li_5F_5 auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.0000000000	0.0000000011	-2.8831880395
F	1.5218087268	0.0000000037	-2.0831838157
F	-1.5218087268	-0.0000000026	-2.0831838146
Li	1.1637341467	-0.0000000016	-0.3873374056
Li	-1.1637341467	0.0000000005	-0.3873374051
F	-0.0000000016	-1.3017409148	0.3986003614
F	0.0000000021	1.3017409137	0.3986003604
Li	0.0000000037	1.3849422133	2.1291343074
Li	-0.0000000037	-1.3849422128	2.1291343079
F	-0.0000000005	0.0000000005	3.1474405080

Tabelle C.26: Gleichgewichtsstruktur von Li_6F_6 auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.8673616608	1.7491637713	0.0000000000
F	1.0020896191	0.9166428663	1.5876580904
Li	0.8673722012	-0.8745782656	1.5148191808
F	1.0021025489	-1.8332575984	0.0000000000
Li	0.8673722012	-0.8745782656	-1.5148191808
F	1.0020896191	0.9166428663	-1.5876580904
F	-1.0021025489	1.8332575984	0.0000000000
Li	-0.8673722012	0.8745782656	1.5148191808
F	-1.0020896191	-0.9166428663	1.5876580904
Li	-0.8673616608	-1.7491637713	0.0000000000
F	-1.0020896191	-0.9166428663	-1.5876580904
Li	-0.8673722012	0.8745782656	-1.5148191808

Tabelle C.27: Schwingungsgemittelte Struktur von Li_6F_6 auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.8771785241	1.7598497775	0.0000000360
F	1.0098957252	0.9222412984	1.5973196056
Li	0.8776181598	-0.8798084650	1.5241170353
F	1.0096826774	-1.8443892769	-0.0000000064
Li	0.8776183953	-0.8798084550	-1.5241169914
F	1.0098956686	0.9222413042	-1.5973196421
F	-1.0096826669	1.8443892139	-0.0000000085
Li	-0.8776181244	0.8798082698	1.5241167951
F	-1.0098957332	-0.9222412952	1.5973195014
Li	-0.8771786554	-1.7598493055	-0.0000000471
F	-1.0098958020	-0.9222412634	-1.5973194575
Li	-0.8776179465	0.8798082280	-1.5241168078

Tabelle C.28: Gleichgewichtsstruktur von Li_7F_7 auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.9219672655	-1.3202210397	1.4646291862
F	1.1467215016	-2.3396317845	0.0000000000
Li	0.9219672655	-1.3202210397	-1.4646291862
F	0.8889663402	0.4715496744	-1.4498002925
Li	1.3086106944	1.5294788858	0.0000000000
F	0.8889663402	0.4715496744	1.4498002925
Li	-0.9269744863	0.2688185995	1.3811618221
F	-0.9360613999	-1.5182449929	1.5413561238
Li	-0.7221670274	-2.4136783125	0.0000000000
F	-0.9360613999	-1.5182449929	-1.5413561238
Li	-0.9269744863	0.2688185995	-1.3811618221
F	-1.6122132082	1.2762074763	0.0000000000
Li	-0.9652771683	2.9207519186	0.0000000000
F	0.6861257673	3.1891953224	0.0000000000

Tabelle C.29: Schwingungsgemittelte Struktur von Li_7F_7 auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.9336897832	-1.3279647581	1.4721586037
F	1.1578469555	-2.3553379810	0.0000000042
Li	0.9336897880	-1.3279647533	-1.4721585958
F	0.8954182576	0.4730356294	-1.4585660230
Li	1.3197542610	1.5411232864	-0.0000000016
F	0.8954182560	0.4730356252	1.4585660187
Li	-0.9344238658	0.2678435381	1.3890880834
F	-0.9408005607	-1.5286394049	1.5485263623
Li	-0.7277844266	-2.4329264334	-0.0000000032
F	-0.9408005565	-1.5286394002	-1.5485263665
Li	-0.9344238653	0.2678435428	-1.3890880754
F	-1.6201420725	1.2871112578	0.0000000058
Li	-0.9638723208	2.9363458788	0.0000000026
F	0.6909433554	3.2073897366	-0.0000000069

Tabelle C.30: Gleichgewichtsstruktur von Li_8F_8 auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.9581349529	1.5820410299	-0.7478321358
F	-0.0003277843	1.9357855642	0.7148909752
F	1.9357859795	0.0003278490	-0.7148911139
Li	0.3038702236	1.1739699821	2.3214154579
Li	1.5820410427	-0.9581346202	0.7478320834
F	1.3237027452	-0.3005157561	2.4144220435
F	-1.9357859795	-0.0003278490	-0.7148911139
Li	-1.5820410427	0.9581346202	0.7478320834
Li	-0.9581349529	-1.5820410299	-0.7478321358
F	-1.3237027452	0.3005157561	2.4144220435
F	0.0003277843	-1.9357855642	0.7148909752
Li	-0.3038702236	-1.1739699821	2.3214154579
Li	1.1739699781	-0.3038704338	-2.3214153485
F	0.3005157839	1.3237027280	-2.4144219260
Li	-1.1739699781	0.3038704338	-2.3214153485
F	-0.3005157839	-1.3237027280	-2.4144219260

Tabelle C.31: Schwingungsgemittelte Struktur von Li_8F_8 auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	0.9589107188	1.5946626339	-0.7541983239
F	0.0017261734	1.9459475052	0.7210962765
F	1.9459843635	-0.0017041289	-0.7210642978
Li	0.3088145601	1.1836685104	2.3391099522
Li	1.5946832173	-0.9589149914	0.7541788592
F	1.3325613242	-0.3017519267	2.4325351259
F	-1.9459843794	0.0017041745	-0.7210643386
Li	-1.5946832596	0.9589150591	0.7541788624
Li	-0.9589108458	-1.5946628053	-0.7541983451
F	-1.3325613427	0.3017519140	2.4325351296
F	-0.0017260872	-1.9459474745	0.7210962765
Li	-0.3088145305	-1.1836685554	2.3391100581
Li	1.1836665021	-0.3088484259	-2.3391158340
F	0.3017750924	1.3325292513	-2.4325577265
Li	-1.1836664736	0.3088484137	-2.3391158409
F	-0.3017751030	-1.3325292555	-2.4325577546

Tabelle C.32: Gleichgewichtsstruktur von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ auf DF-LCCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	-1.6096229893	0.6989944790	-1.5708503267
F	-1.3527934375	0.1364724801	-3.2703281041
Li	-0.1627728357	-1.2059717098	-3.1942541120
F	1.3527934566	-0.1364723122	-3.2703281062
Li	0.1627728423	1.2059718750	-3.1942540074
F	-0.1810489144	1.8694112149	-1.5624003017
Li	1.6096230309	-0.6989945609	-1.5708504065
F	1.7850406329	0.1594686448	-0.0000000523
Li	1.6096228787	-0.6989943560	1.5708504073
F	0.1810488305	-1.8694110876	1.5624003101
Li	-0.6701130691	-1.6334514130	-0.0000000755
F	0.1810488626	-1.8694111634	-1.5624004398
F	-1.7850406426	-0.1594687861	-0.0000000214
Li	-1.6096229079	0.6989943548	1.5708503592
F	-0.1810488143	1.8694110582	1.5624003276
Li	0.6701131450	1.6334513541	-0.0000000267
Li	-0.1627728150	-1.2059718212	3.1942540774
F	-1.3527934459	0.1364723397	3.2703281740
Li	0.1627728071	1.2059717708	3.1942540746
F	1.3527934398	-0.1364723784	3.2703282273

Tabelle C.33: Schwingungsgemittelte Struktur von $\text{Li}_{10}\text{F}_{10}$ auf VCI-Niveau in Å

Atom	X	Y	Z
Li	-1.6156126495	0.6895523866	-1.5841430048
F	-1.3607340134	0.1364859752	-3.2965537976
Li	-0.1638589041	-1.2133409883	-3.2203179936
F	1.3607340832	-0.1364857784	-3.2965537643
Li	0.1638589862	1.2133411937	-3.2203179645
F	-0.1764586008	1.8684380680	-1.5752032644
Li	1.6156126966	-0.6895523581	-1.5841430630
F	1.7935613366	0.1589772846	0.0000000582
Li	1.6156130083	-0.6895528729	1.5841429286
F	0.1764589040	-1.8684385823	1.5752035591
Li	-0.6682907126	-1.6398321151	0.0000002963
F	0.1764585061	-1.8684378489	-1.5752031935
F	-1.7935613620	-0.1589773984	0.0000000751
Li	-1.6156129368	0.6895525438	1.5841430090
F	-0.1764589331	1.8684382765	1.5752034173
Li	0.6682908174	1.6398320696	0.0000002413
Li	-0.1638587946	-1.2133410227	3.2203178354
F	-1.3607341991	0.1364858070	3.2965535256
Li	0.1638587808	1.2133410159	3.2203178502
F	1.3607341705	-0.1364857498	3.2965533341

Literaturverzeichnis

- [1] D. Papoušek, M. R. Aliev, *Molecular vibrational-rotational spectra*, Academia, Prague, **1982**
- [2] E. J. Wilson, J. Decius, P. Cross, *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*, McGraw-Hill, New York, **1955**
- [3] P. Jensen, *Theoretische Spektroskopie*, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal, **1995**
- [4] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, repr. Auflage, **2003**
- [5] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101(10), 2550–2560
- [6] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, A. Vargha, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105(24), 7037–7047
- [7] J. Baker, A. A. Jarzecki, P. Pulay, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102(8), 1412–1424
- [8] W. H. Shaffer, H. H. Nielsen, *Phys. Rev.*, **1939**, 56, 188–202
- [9] W. H. Shaffer, H. H. Nielsen, L. H. Thomas, *Phys. Rev.*, **1939**, 56, 895–907
- [10] W. H. Shaffer, H. H. Nielsen, L. H. Thomas, *Phys. Rev.*, **1939**, 56, 1051–1059
- [11] I. Mills, *J. Mol. Spec.*, **1961**, 5(1), 334–340
- [12] T. Oka, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47(12), 5410–5426
- [13] S. Carter, S. J. Culik, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107(24), 10458–10469
- [14] S. Carter, J. M. Bowman, L. B. Harding, *Spectro. Acta Pt. A: Molec. Biomolec. Spectr.*, **1997**, 53(8), 1179–1188
- [15] J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68(2), 608–610
- [16] J. M. Bowman, *Acc. Chem. Res.*, **1986**, 19(7), 202–208

- [17] R. B. Gerber, M. A. Ratner, *Adv. Chem. Phys.*, **1988**, 70, 97–132
- [18] G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121(19), 9313–9322
- [19] J. M. Bowman, T. Carrington, H.-D. Meyer, *Mol. Phys.*, **2008**, 106(16-18), 2145–2182
- [20] J. O. Jung, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105(23), 10332–10348
- [21] L. S. Norris, M. A. Ratner, A. E. Roitberg, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105(24), 11261–11267
- [22] J. M. Bowman, K. Christoffel, F. Tobin, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83(8), 905–912
- [23] K. Yagi, C. Oyanagi, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118(4), 1653–1660
- [24] G. Rauhut, T. Hrenar, *Chem. Phys.*, **2008**, 346(1–3), 160–166
- [25] O. Christiansen, *Theo. Chem. Acc.*, **2006**, 116(1), 106–123
- [26] P. Seidler, M. Sparta, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 134(5), 054119
- [27] S. Heislbetz, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132(12), 124102
- [28] S. Heislbetz, F. Pfeiffer, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 134(20), 204108
- [29] F. Culot, J. Liévin, *Theor. Chim. Acta*, 89(4), 227–250
- [30] F. Culot, F. Laruelle, J. Liévin, *Theor. Chim. Acta*, 92(4), 211–226
- [31] W. Mizukami, D. P. Tew, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139(19), 194108
- [32] P. Meier, D. Oschetzki, F. Pfeiffer, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2015**, 143(24), 244111
- [33] F. Pfeiffer, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2014**, 140(6), 064110
- [34] B. Huron, J. P. Malrieu, P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 58(12), 5745–5759
- [35] Y. Scribano, D. M. Benoit, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 458(4–6), 384–387
- [36] G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127(18), 184109
- [37] M. Neff, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 131(12), 124129
- [38] M. Neff, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 131(22), 229901

- [39] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györfy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs, **2015**, <http://www.molpro.net>
- [40] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, Oxford Univ. Press, Oxford, 4. ed., repr. with corr. Auflage, **2005**
- [41] H.-J. Werner, *Quantenmechanik der Moleküle*, Universität Stuttgart, **2001**
- [42] P. Meier, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2014**
- [43] D. Oschetzki, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **2011**
- [44] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, McGraw-Hill, New York, 1. ed., rev. Auflage, **1989**
- [45] T. Helgaker, P. Jørgensen, O. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, Wiley, Chichester, **2000**
- [46] E. B. Wilson, J. B. Howard, *J. Chem. Phys.*, **1936**, 4(4), 260–268
- [47] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.*, **1968**, 15(5), 479–490
- [48] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.*, **1970**, 19(4), 465–487
- [49] B. Podolsky, *Phys. Rev.*, **1928**, 32, 812–816
- [50] D. Oschetzki, M. Neff, P. Meier, F. Pfeiffer, G. Rauhut, *Croat. Chem. Acta*, **2012**, 85(4), 379–390
- [51] M. Neff, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2013**
- [52] K. Yagi, S. Hirata, K. Hirao, *Theo. Chem. Acc.*, **2007**, 118(3), 681–691
- [53] G. Rauhut, B. Hartke, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 131(1), 014108
- [54] G. D. Bellchambers, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135(8), 084105

- [55] P. Meier, G. Bellchambers, J. Klepp, F. R. Manby, G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 10233–10240
- [56] M. Sparta, I.-M. Høyvik, D. Toffoli, O. Christiansen, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113(30), 8712–8723
- [57] M. Sparta, D. Toffoli, O. Christiansen, *Theo. Chem. Acc.*, **2009**, 123(5), 413–429
- [58] F. Richter, P. Carbonniere, A. Dargelos, C. Pouchan, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 136(22), 224105
- [59] R. Ramakrishnan, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2015**, 142(15), 154118
- [60] P. Meier, D. Oschetzki, R. Berger, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2014**, 140(18), 184111
- [61] K. Yagi, M. Keçeli, S. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137(20), 204118
- [62] M. Neff, T. Hrenar, D. Oschetzki, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 134(6), 064105
- [63] J. C. Light, I. P. Hamilton, J. V. Lill, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82(3), 1400–1409
- [64] W. Yang, A. C. Peet, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 153(1), 98–104
- [65] C. C. Marston, G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91(6), 3571–3576
- [66] O. Christiansen, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119(12), 5773–5781
- [67] P. Carbonniere, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 392(4–6), 365–371
- [68] G. L. G. Sleijpen, H. A. Van der Vorst, *SIAM J. Matrix Anal. Appl.*, **1996**, 17(2), 401–425
- [69] Z. Bai, J. Demmel, J. Dongarra, A. Ruhe, H. A. Van der Vorst, *Templates for the Solution of Algebraic Eigenvalue Problems: A Practical Guide*, SIAM, Philadelphia, **2000**
- [70] F. Pfeiffer, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2015**
- [71] F. Pfeiffer, G. Rauhut, Database of Potential Energy Surfaces, <http://pes-database.theochem.uni-stuttgart.de>, **2012**
- [72] P. Seidler, J. Kongsted, O. Christiansen, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(44), 11205–11213

-
- [73] I. S. Lim, *Dissertation*, Massey University, Albany, New Zealand, **2004**
- [74] W. F. Murphy, *Mol. Phys.*, **1977**, 33(6), 1701–1714
- [75] W. F. Murphy, *Mol. Phys.*, **1978**, 36(3), 727–732
- [76] D. E. Reisner, R. W. Field, J. L. Kinsey, H. Dai, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80(12), 5968–5978
- [77] G. Czakó, E. Mátyus, A. G. Császár, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113(43), 11665–11678
- [78] M. S. Schuurman, W. D. Allen, H. F. Schaefer, *J. Comput. Chem.*, **2005**, 26(11), 1106–1112
- [79] H. H. Nielsen, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, 90–136
- [80] D. Clabo, W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, *Chem. Phys.*, **1988**, 123(2), 187–239
- [81] W. D. Allen, Y. Yamaguchi, A. G. Császár, D. Clabo, R. B. Remington, H. F. Schaefer, *Chem. Phys.*, **1990**, 145(3), 427–466
- [82] A. Willetts, N. C. Handy, W. H. Green, D. Jayatilaka, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94(14), 5608–5616
- [83] C. Puzzarini, M. Heckert, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128(19), 194108
- [84] *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23(11), 1997–2011
- [85] D. Oschetzki, G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 16426–16435
- [86] J. E. Campana, T. M. Barlak, R. J. Colton, J. J. DeCorpo, J. R. Wyatt, B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.*, **1981**, 47, 1046–1049
- [87] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.*, **1981**, 47, 1121–1124
- [88] T. M. Barlak, J. R. Wyatt, R. J. Colton, J. J. DeCorpo, J. E. Campana, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1212–1215
- [89] R. Pflaum, P. Pfau, K. Sattler, E. Recknagel, *Surf. Sci.*, **1985**, 156, 165–172
- [90] R. Pflaum, K. Sattler, E. Recknagel, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 1522–1525
- [91] C. W. S. Conover, Y. A. Yang, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, **1988**, 38, 3517–3520

- [92] Y. J. Twu, C. W. S. Conover, Y. A. Yang, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 5306–5316
- [93] F. A. Fernandez-Lima, O. P. Vilela Neto, A. S. Pimentel, C. R. Ponciano, M. A. C. Pacheco, M. A. C. Nascimento, E. F. d. Silveira, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 1813–1821
- [94] F. Alberto Fernandez-Lima, O. P. Vilela Neto, A. Silva Pimentel, M. A. C. Pacheco, C. R. Ponciano, M. A. C. Nascimento, E. F. da Silveira, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 15031–15040
- [95] R. L. Redington, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 44, 1238–1244
- [96] R. L. Redington, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 7325–7331
- [97] R. L. Redington, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 7332–7340
- [98] S. Neelamraju, A. Bach, J. C. Schön, D. Fischer, M. Jansen, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 194319
- [99] S. Lobsiger, R. K. Sinha, S. Leutwyler, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 12410–12421
- [100] J. Ceponkus, A. Engdahl, P. Uvdal, B. Nelander, *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, 581, 1–9
- [101] M. Haertelt, A. Fielicke, G. Meijer, K. Kwapien, M. Sierka, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 2849–2856
- [102] M. Lintuluoto, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **2001**, 540, 177–192
- [103] K. S. Kim, P. Tarakeshwar, H. M. Lee, in *Theory and Applications of Computational Chemistry*, 963–993, Elsevier, Amsterdam, **2005**
- [104] F. A. Fernandez-Lima, A. V. Henkes, E. F. da Silveira, M. A. C. Nascimento, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 4965–4969
- [105] L. Nony, E. Gnecco, A. Baratoff, A. Alkauskas, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Maier, A. Wetzol, E. Meyer, C. Gerber, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 2185–2189
- [106] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 49–56
- [107] V. Mussi, F. Somma, P. Moretti, J. Mugnier, B. Jacquier, R. M. Montereali, E. Nichelatti, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 3886–3888

-
- [108] R. M. Montereali, A. Mancini, G. C. Righini, S. Pelli, *Opt. Commun.*, **1998**, 153, 223–225
- [109] R. M. Montereali, M. Piccinini, E. Burattini, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 4082–4084
- [110] V. Mussi, F. Granone, C. Boragno, F. Buatier de Mongeot, U. Valbusa, T. Marolo, R. M. Montereali, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 103116
- [111] Y. Kim, *Nanotechnology*, **2008**, 19, 355207
- [112] M. Hargittai, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2233–2302
- [113] K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 133, 024107
- [114] C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 34
- [115] A. Aguado, A. Ayuela, J. M. López, J. A. Alonso, *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, 15353–15360
- [116] S. Neelamraju, J. C. Schön, K. Doll, M. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 1223–1234
- [117] H.-J. Werner, T. B. Adler, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 164102
- [118] G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 154103
- [119] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 100, 151–154
- [120] T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 241101
- [121] T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, 144117
- [122] M. Schütz, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 318, 370–378
- [123] M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 661–681
- [124] R. A. Mata, H.-J. Werner, M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 144106
- [125] A. El Azhary, G. Rauhut, P. Pulay, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 5185–5193
- [126] M. Schütz, H.-J. Werner, R. Lindh, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 737–750
- [127] G. Rauhut, H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 4853–4862
- [128] C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 6286–6297

- [129] M. Schütz, G. Hetzer, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 5691–5705
- [130] R. Polly, H.-J. Werner, F. R. Manby, P. J. Knowles, *Mol. Phys.*, **2004**, 102, 2311–2321
- [131] K. Peterson, T. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 084102
- [132] J. Pipek, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 4916–4926
- [133] J. W. Boughton, P. Pulay, *J. Comput. Chem.*, **1993**, 14, 736–740
- [134] R. A. Mata, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 184110
- [135] T. Hrenar, H.-J. Werner, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 134108
- [136] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 213, 514–518
- [137] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 208, 359–363
- [138] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.*, **2007**, 47, 1045–1052
- [139] F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 3175
- [140] F. Pfeiffer, G. Rauhut, D. Feller, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 138, 044311
- [141] P. Carbonniere, A. Dargelos, C. Pouchan, *Theo. Chem. Acc.*, **2010**, 125, 543
- [142] G. Rauhut, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119(41), 10264–10271
- [143] P.-O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19(11), 1396–1401
- [144] W. Györfy, *Dissertation*, University College Cork, **2007**
- [145] T. Williams, C. Kelley, many others, Gnuplot 5.0: an interactive plotting program, <http://gnuplot.sourceforge.net>, **2015**
- [146] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide*, SIAM, Philadelphia, 3. Auflage, **1999**
- [147] M. Neff, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **2009**

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Entwicklung akkurater und effizienter Schwingungskorrelationsverfahren zur Simulation anharmonischer Schwingungsspektren für größere Moleküle und molekulare Cluster

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Name: Dominik Oschetzki

Unterschrift:

Datum: 15. November 2016