

**Entwicklung und Anwendung neuer
Multireferenzmethoden zur akkuraten
Simulation molekularer Schwingungsspektren**

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

Vorgelegt von
Florian Pfeiffer
aus Nürtingen

Hauptberichter: apl. Prof. Dr. G. Rauhut
Mitberichter: Prof. Dr. H.-J. Werner
Prüfungsausschussvorsitzender: Prof. Dr. J. van Slageren
Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2015

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

2015

Für meine Familie

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit von März 2011 bis August 2015 als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Dozent am Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart bzw. am MINT-Kolleg in Stuttgart.

Herrn Prof. Dr. Guntram Rauhut danke ich für die wohlwollende Förderung der Arbeit sowie meiner Persönlichkeit und für die damit verbundene Geduld während dieser Zeit.

Prof. Dr. Hans-Joachim Werner und Prof. Dr. Joris van Slageren habe ich für die vorbehaltlose Übernahme des Mitberichts und des Prüfungsausschussvorsitzes zu danken. Auch Prof. Dr. Hermann Stoll gilt mein Dank für das akribische Korrekturlesen.

Meinen Kollegen bin für die konstruktive Kritik und so manche Hilfestellung auf Ewig zu Dank verpflichtet. Stellvertretend seien hier Herr Dr. Patrick Meier, Herr Dr. Christoph Köppl und Herr Dominik Oschetzki genannt.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich immer unterstützt und die Wahl meines beruflichen Werdegangs nie in Frage gestellt haben, wie auch meinem Bruder, der für mich stets ein Vorbild war.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Frau Steffi für ihre Liebe und ihr selbstloses Verständnis auf gemeinsame Momente im Dienste der Wissenschaft zu verzichten. Ihr und meiner Tochter Isabella Maria widme ich diese Arbeit.

Metzingen, im August 2015

Florian Pfeiffer

Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Publikationen

- Florian Pfeiffer und Guntram Rauhut: Multi-reference vibration correlation methods, *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 064110.
- Florian Pfeiffer, Guntram Rauhut, David Feller und Kirk A. Peterson: Anharmonic zero point vibrational energies: Tipping the scales in accurate thermochemistry calculations?, *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 044311.
- Dominik Oschetzki, Michael Neff, Patrick Meier, Florian Pfeiffer und Guntram Rauhut: Selected Aspects Concerning the Efficient Calculation of Vibrational Spectra beyond the Harmonic Approximation, *Croat. Chem. Acta* **2012**, 85, 379.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abbildungsverzeichnis | xiii |
| Tabellenverzeichnis | xv |
| Glossar | xix |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theorie | 5 |
| 2.1 Fundamentale Näherungen | 6 |
| 2.2 Bestimmung elektronischer Energien | 8 |
| 2.2.1 Hartree-Fock-Methode | 8 |
| 2.2.2 Elektronische Korrelationseffekte | 11 |
| 2.3 Simulation molekularer Schwingungen | 22 |
| 2.3.1 Die harmonische Näherung | 22 |
| 2.3.2 Beschreibung von Potentialenergiehyperflächen | 23 |
| 2.3.3 Anharmonische Schwingungszustände | 28 |
| 2.3.4 Andere störungstheoretische Verfahren | 47 |
| 3 Implementierung entwickelter Methoden | 49 |
| 3.1 Motivation | 49 |

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.2 | Verbesserte Multikonfigurationsmethoden | 53 |
| 3.2.1 | Kubische Näherung | 53 |
| 3.2.2 | Numerische Berechnung | 55 |
| 3.3 | Multireferenzkorrelationsmethoden | 56 |
| 3.3.1 | Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungsmethoden | 57 |
| 3.3.2 | Störungstheoretische Multireferenzmethoden | 70 |
| 3.4 | Anharmonische molekulare Eigenschaften | 70 |
| 3.4.1 | Infrarot-Intensitäten | 71 |
| 3.4.2 | Raman-Aktivitäten und Depolarisierbarkeiten | 72 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 75 |
| 4.1 | Rechentechnische Details | 75 |
| 4.2 | Testrechnungen | 77 |
| 4.2.1 | Multikonfigurationsrechnungen | 78 |
| 4.2.2 | Multireferenzrechnungen | 83 |
| 4.3 | Anwendungsstudien | 97 |
| 4.3.1 | <i>cis</i> -Diazen | 97 |
| 4.3.2 | Propargyl-Kation | 108 |
| 4.3.3 | Molekulare Cluster | 115 |
| 4.4 | Anharmonische Nullpunktsschwingungsenergien | 122 |
| 4.4.1 | Diskussion der Ergebnisse | 126 |
| 4.5 | Datenbank für Potentialflächen | 134 |
| 4.5.1 | Technische Details | 134 |
| 4.5.2 | Verfügbare Potentiale | 135 |
| 4.5.3 | Exemplarische Anwendung | 136 |
| 5 | Zusammenfassung | 139 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6 | Summary | 143 |
| A | Symmetrieelemente und Punktgruppen | 147 |
| B | Herleitung der VMSCF-Integrale | 151 |
| | B.1 Rotationen innerhalb des aktiven Raums | 151 |
| | B.2 Rotationen zwischen Modals aus aktivem und virtuellem Raum . . | 154 |
| C | Tabellen | 157 |
| | C.1 Ergebnisse | 157 |
| | C.2 Anwendungen | 165 |
| | C.2.1 Propargyl-Kation | 165 |
| | C.2.2 Molekulare Cluster | 169 |
| | C.2.3 Nullpunktsschwingungen | 172 |
| | Literaturverzeichnis | 175 |

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Beispiele für ein eindimensionales und ein zweidimensionales Potential in Abhängigkeit der Normalkoordinaten. | 25 |
| 2.2 | Visualisierung der Definition des aktiven und virtuellen Raums in der VMCSF-Methode. | 43 |
| 2.3 | Flussdiagramm der elementaren Schritte des VMCSF-Algorithmus. | 45 |
| 3.1 | Idealisierte Aufspaltung zwischen der Fundamentalbande ν_1 und dem Oberton ν_2^2 nach einer Fermi-Resonanz. | 50 |
| 3.2 | Flussdiagramm des implementierten Algorithmus zur numerischen Lösung der kubischen Gleichung. | 54 |
| 3.3 | Aufteilung der VMRCI-Matrix in Konfigurationsräume. | 61 |
| 3.4 | Grafische Veranschaulichung der Hamilton-Matrix in der A_k -Näherung. | 66 |
| 4.1 | Räumliche Anordnung der Atome im Fluoro-Thiocyanat. | 80 |
| 4.2 | Konturprofil des zweidimensionalen Differenzpotentials von CO_2 als Funktion der Normalkoordinaten q_1 und q_2 | 85 |
| 4.3 | Der Rechenaufwand für verschiedene Konfigurationsentwicklungen im VMRCI-Verfahren für das <i>cis</i> - N_2H_2 | 88 |
| 4.4 | Räumliche Anordnung der Atome in den vier untersuchten C_4H_4 -Isomeren. | 89 |
| 4.5 | Berechnete elektronische Energien auf CCSD(T)-F12/VTZ-F12-Niveau der untersuchten C_4H_4 -Minima. | 90 |

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | | |
|------|---|-----|
| 4.6 | Räumliche Anordnung der Atome im <i>cis</i> -Diazen. | 97 |
| 4.7 | Mittlere absolute Abweichung der VMRCI-Ergebnisse für <i>cis</i> -N ₂ H ₂ bzgl. einer aFVCI-Rechnung. | 103 |
| 4.8 | Mittlere absolute Abweichung der VMRCI-Ergebnisse für <i>cis</i> -N ₂ H ₂ bzgl. einer aFVCI-Rechnung. | 105 |
| 4.9 | Räumliche Anordnung der Atome im Propargyl-Kation. | 108 |
| 4.10 | Durchschnittliche absolute Abweichung der Fundamentalbanden des Propargyl-Kations bzgl. einer aFVCI-Rechnung. | 113 |
| 4.11 | Räumliche Anordnung der Monomere im Vinylfluorid-Difluorome- than-Cluster. | 115 |
| 4.12 | Berechnete harmonische Frequenzen (MP2/avdz) und mittlere abso- lute Abweichungen bzgl. der numerischen Ableitungen analytischer Gradienten in Abhängigkeit der Schrittweite. | 119 |
| 4.13 | Zweidimensionales Differenzpotential der Moden ν_{27} und ν_6 der Po- tentialfläche des VF \cdots DFM-Clusters in Abhängigkeit der Auslen- kung in Richtung der Normalkoordinaten q_{27} bzw. q_6 | 121 |
| 4.14 | Startseite der Potentialdatenbank-Webseite | 135 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Anzahl der benötigten Gitterpunkte für unterschiedliche Potentialentwicklungen mit bis zu vierdimensionalen Termen und $N_{\text{grid}} = 16$. | 26 |
| 2.2 | Unterschiede im Ansatz der beiden verschiedenen Formalismen. | 30 |
| 2.3 | Verschiedene Energieausdrücke für die Berechnung von Modals und Schwingungszuständen. | 34 |
| 3.1 | Übersicht über die wichtigsten implementierten Programmparameter, den voreingestellten Standardwerten und ihre Wirkung. | 59 |
| 3.2 | Darstellung des Besetzungszahlenvektors als Binärcode für ausgewählte Konfigurationen eines Systems mit drei Moden. | 60 |
| 4.1 | Eine tabellarische Einordnung der untersuchten Testsysteme. | 78 |
| 4.2 | Vergleich der Frequenzen von FSCN und der Anzahl an Makro- und Mikroiterationen des VMCSF-Verfahrens bei Verwendung verschiedener Algorithmen zur Rotationswinkelsuche. | 81 |
| 4.3 | Die berechneten Schwingungsenergien von Kohlenstoffdioxid mit der VMRCI-Methode im Vergleich mit experimentellen und anderen theoretischen Werten. | 84 |
| 4.4 | Die Zahl an summierten Konfigurationen, die Gesamtrechenzeit CPU und die gemittelten, absoluten mittleren Abweichung der Fundamentalbanden von Azidoacetylen und Formylazid. | 87 |
| 4.5 | Maximale und mittlere Abweichungen der Ausgleichsrechnung im Poly-Programm für das <i>lin</i> -C ₄ H ₄ | 91 |

TABELLENVERZEICHNIS

| | | |
|------|--|-----|
| 4.6 | Berechnete anharmonische VCI- und rVMRCI-Frequenzen von <i>lin</i> -C ₄ H ₄ , die zugehörigen Koeffizienten der führenden Konfigurationen und die mittleren absoluten Abweichungen zum Experiment. | 93 |
| 4.7 | Berechnete anharmonische Fundamentalbanden und erste Obertöne von <i>cis</i> -N ₂ H ₂ in Abhängigkeit der verwendeten VMRCI-Methoden mit unterschiedlichen Korrelationsräumen. | 100 |
| 4.8 | Berechnete anharmonische Kombinationsbanden aus zwei Moden von <i>cis</i> -N ₂ H ₂ in Abhängigkeit der verwendeten VMRCI-Methoden mit unterschiedlichen Korrelationsräumen. | 101 |
| 4.9 | Berechnete Schwingungsübergänge von <i>cis</i> -N ₂ H ₂ in Abhängigkeit der verwendeten VCI-, VMRCI-, aVMRPT2- und VMP2-Methoden. | 107 |
| 4.10 | Berechnete Gleichgewichtsgeometrie- und schwingungsgemittelte Geometrieparameter für das Propargyl-Kation. | 109 |
| 4.11 | Referenzrechnungen für das Propargyl-Kation auf Basis eines Potentials mit dreidimensionalen Kopplungstermen. | 111 |
| 4.12 | Maximale und mittlere absolute Abweichungen der relativen Schwingungsfrequenzen und der absoluten Schwingungszustandsenergien des Propargyl-Kations in Abhängigkeit der verwendeten Methoden und des Korrelationsraums. | 112 |
| 4.13 | Vergleich der berechneten Abstände der Monomere im VF···DFM-Cluster in Abhängigkeit verschiedener Methoden und Basissätze. . . | 118 |
| 4.14 | Unterschiede zwischen den anharmonischen Beiträgen zur ZPVE der verschiedenen Methoden bei untersuchten Kohlenwasserstoffverbindungen. | 128 |
| 4.15 | Berechnete und experimentelle Daten für die Fundamentalbanden von Ethen. | 131 |
| 4.16 | Berechnete und experimentelle Daten für die Schwingungsübergänge im Spektrum von Furan. | 133 |
| 4.17 | Fundamentalbanden von Ethen in Abhängigkeit der Potentialentwicklung und im Vergleich mit experimentellen Daten. | 136 |

| | | |
|-----|---|-----|
| A.1 | Mögliche Symmetrieelemente und -operationen bzw. das korrespondierende Symbol. | 148 |
| A.2 | Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} | 148 |
| B.1 | Bestimmungsgleichungen der VMSCF-Integraltypen für Rotationen im aktiven Raum bzw. zwischen virtuellem und aktivem Raum. . . | 155 |
| C.1 | Vergleich der berechneten Frequenzen von COS und der Anzahl an Makro- und Mikroiterationen der verschiedenen Methoden zur Rotationswinkelsuche im VCASSCF-Verfahren. | 157 |
| C.2 | Vergleich der Frequenzen von Li_2F_2 und der Anzahl an Makro- und Mikroiterationen des cs-VMSCF-Verfahrens bei Verwendung verschiedener Algorithmen zur Rotationswinkelsuche. | 158 |
| C.3 | Die berechneten anharmonischen Frequenzen und die Koeffizienten der führenden Konfiguration der konventionellen und konfigurationselektiven VMRCI-Methode in Abhängigkeit des Konfigurationsraums von Azidoacetylen und Formylazid. | 159 |
| C.4 | Berechnete VCI- und VMRCI-Frequenzen, die Zahl der selektierten Konfigurationen, die führenden Koeffizienten und die Zuordnung zu den Schwingungen von <i>but</i> - C_4H_4 | 160 |
| C.5 | Berechnete VCI- und VMRCI-Frequenzen, die Zahl der selektierten Konfigurationen, die führenden Koeffizienten und die Zuordnung zu den Schwingungen von <i>cyc</i> - C_4H_4 | 161 |
| C.6 | Berechnete VCI- und VMRCI-Frequenzen, die Zahl der selektierten Konfigurationen, die führenden Koeffizienten und die Zuordnung zu den Schwingungen von <i>met</i> - C_4H_4 | 162 |
| C.7 | Berechnete anharmonischen Fundamentalbanden für Allen und die mittleren absoluten Abweichungen zum Experiment. | 163 |
| C.8 | Berechnete anharmonische VCI- und VMRCI-Frequenzen von <i>lin</i> - C_4H_4 , die zugehörigen Koeffizienten der führenden Konfigurationen und Abweichungen zum Experiment. | 164 |

TABELLENVERZEICHNIS

| | |
|---|-----|
| C.9 Die berechneten Fundamentalbanden und die absoluten Schwingungszustandsenergien des Propargyl-Kations in Abhängigkeit der implementierten Methoden und der Größe des Korrelationsraums. | 165 |
| C.10 Berechnete harmonische Frequenzen des Vinylfluorid-Difluoromethan-Clusters mit unterschiedlichen Schrittweiten bei der numerischen Hessematrixberechnung. | 169 |
| C.11 Vergleich der berechneten anharmonischen VSCF-Frequenzen des Vinylfluorid-Difluoromethan-Clusters bei Vernachlässigung der Kopplungsflächen zwischen den angegebenen Moden. | 171 |
| C.12 Berechnete harmonische und anharmonische Beiträge zur Nullpunktschwingungsenergie für einen Testsatz an 26 Molekülen. | 172 |

Glossar

Abkürzungsverzeichnis

AO *atomic orbital*
c.c. *complex conjugate*
CABS .. *complementary auxiliary basis set*
CC *coupled cluster*
CI *configuration interaction*
HF *Hartree-Fock*
LCAO .. *linear combination of atomic orbitals*
MCSCF *multiconfiguration self-consistent field*
MCTDH *multiconfiguration time-dependent hartree*
MO *molecular orbital*
MP2 *2nd order Møller-Plesset perturbation theory*
ONV ... *occupation number vector*
PES *potential energy surface*
RI *resolution of the identity*
VAM ... *vibrational angular momentum*

VCI *vibrational configuration interaction*
VMCSCF *vibrational multiconfiguration self-consistent field*
VMP2 .. *vibrational MP2*
VMRCI . *vibrational multireference configuration interaction*
VMRPT2 *vibrational multireference perturbation theory 2nd order*
VSCF .. *vibrational self-consistent field*
ZPVE .. *zero point vibrational energy*

Symbolverzeichnis

ϵ Energie eines Orbitals/Modals:
Lagrange-Multiplikatoren
 Γ Dichtematrix 2D
 γ Dichtematrix 1D
 \hat{f} Fockoperator
 Φ Konfiguration
 ϕ_i Molekülorbital
 Ψ Gesamtwellenfunktion
 ξ_μ Atomorbital
 c_I Entwicklungskoeffizient der Konfiguration I
 $c_{\mu i}$ LCAO-Koeffizienten
 N_{act} Anzahl der Modals im aktiven Raum
 N_{Konf} ... Anzahl der Konfigurationen
 N_{virt} Anzahl der Modals im virtuellen Raum

GLOSSAR

1

Einleitung

Der Schlüssel für das Verständnis von Spektroskopie und chemischer Reaktivität ist die Kombination aus einer genauen, quantenmechanischen Beschreibung der entsprechenden molekularen Eigenschaften und hochaufgelösten experimentellen Messungen. Begünstigt durch den rasanten Fortschritt in der Computerindustrie der letzten Jahrzehnte hat sich deshalb das Anwendungsspektrum quantenchemischer Untersuchungen kontinuierlich erweitert. Die Behandlung immer größerer Moleküle und die stetig steigende Genauigkeit der Ergebnisse hat dazu geführt, dass heutzutage in fast allen experimentellen Studien theoretische Berechnungen als Hilfsmittel verwendet werden. Sie sind für eine umfassende, präzise Analyse komplexer Spektren zumeist unerlässlich und liefern detaillierte Einblicke in fundamentale Wechselwirkungen. Dieser Trend hat im Jahr 2013 mit der Verleihung des Chemie-Nobelpreises an Karplus, Levitt und Warshel für die Entwicklung von Multiskalen-Modellen für komplexe chemische Systeme [1] einen neuen Höhepunkt erreicht und ist eine direkte Folge der zunehmenden Bedeutung theoretischer Konzepte innerhalb der Chemie. Vor diesem Hintergrund offeriert die hier vorgestellte Forschungsarbeit neue Einblicke bei der Entwicklung und Anwendung von Methoden zur akkuraten Simulation von Schwingungsspektren.

Experimentell wird mittels Infrarotspektroskopie die Absorption charakteristischer Energien aus dem infraroten Spektralbereich elektromagnetischer Strahlung von

1. EINLEITUNG

Substanzen gemessen, aufgrund derer die Atomkerne ihre periodische Bewegung um die Gleichgewichtslage ändern. Für die Simulation solcher Schwingungen ist das Konzept des harmonischen Oszillators von zentraler Relevanz, da das Potential in dem sich die Kerne bewegen bei kleinen Auslenkungen näherungsweise parabol-förmig, das heißt harmonisch ist. Für niedrig liegende Schwingungszustände ist also eine Taylor-Entwicklung zweiter Ordnung als Potentialfunktion qualitativ oft ausreichend. Bestandteil aktueller Forschung ist hingegen die Berücksichtigung von anharmonischen Effekten bzw. der damit verbundenen Kopplungen zwischen Schwingungsmoden, um so quantitative Berechnungen von Lage und Form der Absorptionsbanden möglich zu machen [2–4]. Über empirische Skalierungsfaktoren aus einer Ausgleichsrechnung mit gemessenen Daten können Simulation und Experiment in eine bessere Übereinstimmung gebracht werden [5, 6]. Die Abweichungen sind jedoch nicht selten groß und generell schlecht abschätzbar, da nur systematische Fehler, wie die Endlichkeit eines Basissatzes, fehlende Korrelationsbeiträge oder die harmonische Näherung verkleinert werden. Anspruchsvollere Ansätze nutzen eine Reihenentwicklung des Potentials mit Termen höherer Ordnung, um die Präzision der Vorhersagen zu verbessern. Darauf aufbauend wird am häufigsten die Schwingungsstörungstheorie zweiter Ordnung mit harmonischen Referenzfunktionen verwendet [7], die allerdings bei stark anharmonischen Bewegungen oder hoch liegenden Vibrationszuständen nicht mehr funktioniert [8]. In den letzten 15 Jahren sind darum zunehmend variationelle Methoden entwickelt worden, die auf einem Wellenfunktionsansatz, dem ein mittleres, effektives Feld zugrunde liegt, basieren [9]. Solche *vibrational self-consistent field* (VSCF) Verfahren arbeiten analog zu den bekannten Hartree-Fock-Routinen aus der Elektronenstrukturtheorie und berücksichtigen die Kopplung der Moden als gemittelte Kopplung durch ein effektives Potential. In der Schwingungstheorie müssen infolgedessen genauso Korrelationseffekte erfasst werden, wenn akkurate Ergebnisse erzielt werden sollen, wobei viele der bereits bestehenden Modelle ein elektronisches Pendant zum Vorbild haben. Von großer Bedeutung ist hier vor allem der *vibrational configuration interaction* (VCI) Algorithmus [10–13], bei dem leider die Größe des Korrelationsraums sehr schnell

anwächst. Eine kostengünstige Alternative bieten störungstheoretische Ansätze [14–16], welche die Ideen von Møller und Plesset [17] aufgreifen, unglücklicherweise aber keine zuverlässigen Resultate liefern. Da deren Güte für viele Anwendungen nicht ausreichend ist, wurden zudem *vibrational coupled-cluster* (VCC) Prozeduren eingeführt [18], die in Bezug auf den Korrelationsraum zügiger konvergieren. Ungeachtet dessen haben alle diese *single-reference* Methoden Probleme mit kritischen Moden wie C-H-Streckschwingungen und Kombinationsbanden oder auch bei Resonanzen, die zu einem hohen Multireferenzcharakter führen. Hierfür sind die *vibrational multiconfiguration self-consistent field* (VMCSCF) Verfahren entwickelt worden [19, 20], die in der Tat als statische Variante des dynamischen *multiconfiguration time-dependent Hartree* (MCTDH) Ansatzes [21] angesehen werden können. Sie erfassen die statische Korrelation durch eine Linearkombination verschiedener Produkte von Einteilenschwingungswellenfunktionen, den sogenannten Konfigurationen. Solange der aktive Raum klein ist, werden nur wenige Konfigurationen mit größeren Koeffizienten korreliert und die Qualität der Ergebnisse ist schlecht. Das Ziel dieser Arbeit war es deshalb, neue Ansätze für die Berechnung dynamischer Korrelationseffekte auf Basis von VMCSCF-Wellenfunktionen zu entwickeln und damit Hilfestellungen bei der Interpretation von Resonanzen zu liefern, wo die Zuordnung aufgrund der hohen Zustandsdichte meist schwierig ist. Sie zu verstehen ist für die Identifikation von Schwingungsbanden immens nützlich.

1. EINLEITUNG

2

Theorie

Die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung quantenmechanischer Systeme und molekularer Schwingungen werden in diesem Kapitel vorgestellt. Während die klassische Physik dafür nicht geeignet ist, können mithilfe der Quantenmechanik auch extrem kleine bzw. leichte Teilchen wie Elektronen oder Protonen korrekt charakterisiert werden. Auf Basis der im Folgenden vorgestellten quantenmechanischen Konzepte wurde die Entwicklung neuer Methoden innerhalb dieser Arbeit möglich. Dabei ist die Grundlage der Berechnung molekularer Zustandsenergien die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{\mathfrak{H}}\Psi_k(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = \mathfrak{E}_k\Psi_k(\mathbf{x}, \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

die sowohl von den Orts- und Spin-Koordinaten der Elektronen $\mathbf{x} = \{\mathbf{o}, \mathbf{s}\}$ als auch von den Kernkoordinaten \mathbf{r} abhängt.¹ Der nicht-relativistische Hamilton-Operator $\hat{\mathfrak{H}}$ enthält die Summe der kinetischen und potentiellen Energiebeiträge aller M Kerne bzw. N Elektronen und wird in atomaren Einheiten als

$$\hat{\mathfrak{H}} = -\frac{1}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \sum_{i>j} \frac{1}{o_{ij}} + \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}}}_{\hat{H}_{el}} \quad (2.2)$$

¹Für die Darstellung von Vektoren werden im weiteren Verlauf fettgedruckte Kleinbuchstaben verwendet; Großbuchstaben im Fettdruck repräsentieren Matrizen.

2. THEORIE

angesetzt. Für konstante Kernanordnungen verschwinden die partiellen Ableitungen ∇_K der Kernkoordinaten nach den kartesischen Koordinaten und das Verhalten der Elektronen kann durch den elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_{el} beschrieben werden, der von den Abständen zwischen Elektronen (o_{ij}), zwischen Kernen ($r_{KL} = |\mathbf{r}_K - \mathbf{r}_L|$) bzw. zwischen Elektronen und Kernen ($r_{Ki} = |\mathbf{r}_K - \mathbf{o}_i|$) abhängt. Die Ladung Z der Kerne geht dabei in die Coulomb-Wechselwirkungsbeiträge zwischen Kernen (vierter Term) bzw. Elektronen und Kernen (zweiter Term) ein. Die exakte Lösung der Eigenwerte \mathfrak{E}_k der stationären Zustände k ist leider nur für das Wasserstoffatom und dazu isoelektronischen Systemen möglich. Zeitabhängige und relativistische Effekte kommen darin nicht zum Tragen und werden in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt. Geeignete Ansätze, um ebenso größere Moleküle untersuchen zu können, werden darum im Folgenden beschrieben.

2.1 Fundamentale Näherungen

Ein probater Ansatz zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen ist eine Separation der unabhängigen Variablen. Da die beiden Koordinatensätze \mathbf{x} und \mathbf{r} streng genommen jedoch nicht entkoppelt sind, wird durch die Vernachlässigung bestimmter Terme die Unabhängigkeit dieser Variablen erzwungen. Diese Näherung bildet das Fundament von vielen quantenchemischen Programmen und hat sich bewährt, weil die Elektronenbewegung viel schneller als die Kernbewegung ist. Zunächst wird dafür durch die Lösung des elektronischen Teils der Differentialgleichung

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{r}) \cdot \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

bei einer Vielzahl von verschiedenen Kernanordnungen, eine Funktion $E_n(\mathbf{r})$ bestimmt, die vom elektronischen Zustand n und parametrisch von den Kernkoordinaten \mathbf{r} abhängt. Sie ist für gewöhnlich mehrdimensional und wird als Potentialhyperfläche (PES) bezeichnet. Die Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung findet also in der elektronischen Schrödingergleichung (2.3) keine Berücksichtigung,

2.1 Fundamentale Näherungen

denn es gehen nur feste Positionen der Kerne ein. Da die Gesamtheit der Eigenfunktionen $\Psi_{el}^{(n)}$ einen vollständigen Funktionensatz bildet, kann zudem die molekulare Wellenfunktion Ψ_k als Linearkombination

$$\Psi_k(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = \sum_n \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) \cdot \chi_k^{(n)}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

mit den Basisfunktionen $\Psi_{el}^{(n)}$ und den Entwicklungskoeffizienten $\chi_k^{(n)}$ des elektronischen Zustands n angesetzt werden. Wird diese Entwicklung in die Schrödingergleichung (2.1) eingesetzt, erhält man nach linksseitiger Multiplikation mit $\Psi_{el}^{(m)}(\mathbf{x}, \mathbf{r})$ und Integration über \mathbf{x} den Ausdruck:

$$\begin{aligned} & \left[-\sum_K \frac{1}{2M_K} \nabla_K^2 - \sum_K \frac{1}{2M_K} \int \Psi_{el}^{(m)} \nabla_K^2 \Psi_{el}^{(m)} d\mathbf{x} + E_m(\mathbf{r}) - \mathfrak{E}_k \right] \chi_k^{(m)}(\mathbf{r}) \\ = & \sum_{n \neq m} \left[\sum_K \frac{1}{M_K} \int \Psi_{el}^{(m)} \nabla_K \Psi_{el}^{(n)} d\mathbf{x} \nabla_K + \sum_K \frac{1}{2M_K} \int \Psi_{el}^{(m)} \nabla_K^2 \Psi_{el}^{(n)} d\mathbf{x} \right] \chi_k^{(n)}(\mathbf{r}) \quad (2.5) \end{aligned}$$

Darin sind die ersten und zweiten Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten enthalten, welche als nicht-adiabatische Kopplungen bezeichnet und in der sogenannten *Born-Oppenheimer-Näherung* [22] vernachlässigt werden. Für Gleichgewichtsstrukturen elektronischer Grundzustände, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, sind sie vernachlässigbar, was die Lösung des Gleichungssystems erheblich vereinfacht. Die resultierende Schrödingergleichung des elektronischen Zustands m

$$\left[-\sum_K \frac{1}{2M_K} \nabla_K^2 + E_m(\mathbf{r}) - \mathfrak{E}_k \right] \chi_k^{(m)}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.6)$$

beschreibt die Bewegung der Kerne in dem effektiven Potential $E_m(\mathbf{r})$. Die Summe in Gl. (2.4) reduziert sich so auf ein einzelnes Produkt aus elektronischer und Kernwellenfunktion für die Gesamtwellenfunktion. In den nächsten Abschnitten werden Algorithmen vorgestellt, welche Gleichung (2.3) lösen und im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fanden.

2.2 Bestimmung elektronischer Energien

Für die genaue Lösung der Schrödingergleichung ist es nützlich eine geeignete Startnäherung der Wellenfunktion nullter Ordnung zu verwenden. Zu diesem Zweck wird häufig die Hartree-Fock-Näherung, als erfolgreichster Ansatz für eine qualitativ richtige Beschreibung molekularer Systeme, verwendet.

2.2.1 Hartree-Fock-Methode

In der Hartree-Fock-Methode [23–26] (HF) wird die Wellenfunktion eines N -Elektronensystems als normierte Summe aus Produkten eines Funktionssatzes $\{\phi_i, \phi_j, \dots, \phi_p\}$,¹ einer sogenannten Slater-Determinante

$$\Psi^{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.7)$$

angesetzt. Diese Spin-Orbitale sind über das Produkt $\phi_i(\mathbf{x}_1) = \psi_i(\mathbf{o}_1)\sigma(s_1)$ aus Orts- und Spin-Funktionen mit $\sigma = \{\alpha, \beta\}$ definiert. Die Zahl der Elektronen legt die Dimension der Determinante und den Normierungsfaktor fest. Aufgrund der mathematischen Eigenschaften von Determinanten führt eine Vertauschung zweier Zeilen bzw. Spalten zu einem Vorzeichenwechsel. Dadurch wird die Antisymmetrie der Wellenfunktion bzgl. der Vertauschung zweier Elektronen bzw. Orbitale gewährleistet. Demnach muss die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch bei einer Vertauschung zweier identischer Teilchen mit halbzahligem Spin sein. Diese Tatsache ist allgemein gültig und wird auch als zusätzliches Postulat der Quantenmechanik betrachtet bzw. als Pauli-Prinzip bezeichnet [27].

¹Sie sind besser bekannt als Spin-Orbitale.

2.2 Bestimmung elektronischer Energien

Der Energieerwartungswert

Um nun die besten Spin-Orbitale zu bestimmen, wird in der HF-Methode der Energieerwartungswert des elektronischen Hamilton-Operators \hat{H}_{el} variationell minimiert. Er berechnet sich für ein geschlossenschaliges System nach

$$E^{\text{HF}} = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{ij}^{N/2} [2\langle ii|jj \rangle - \langle ij|ji \rangle] \quad (2.8)$$

und enthält Integrale über die Terme, die in Gl. (2.2) von i abhängen:

$$h_{rs} = \langle r|\hat{h}|s \rangle = \int \psi_r^*(\mathbf{o}_1) \hat{h}(\mathbf{o}_1) \psi_s(\mathbf{o}_1) d\mathbf{o}_1 \quad (2.9)$$

$$(rs|tu) = \int \psi_r^*(\mathbf{o}_1) \psi_s(\mathbf{o}_1) \frac{1}{o_{12}} \psi_t^*(\mathbf{o}_2) \psi_u(\mathbf{o}_2) d\mathbf{o}_1 d\mathbf{o}_2 \quad (2.10)$$

Die Minimierung von Gl. (2.8) kann durch eine Variation der Orbitale und unter Berücksichtigung ihrer Orthonormalität $\langle \psi_r | \psi_s \rangle = \delta_{rs}$ als Nebenbedingung mithilfe eines Lagrange-Funktional

$$\mathcal{L} = E^{\text{HF}} - 2 \sum_{ij}^{N/2} \epsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.11)$$

erfolgen. Dieser Ausdruck enthält die Lagrange-Multiplikatoren ϵ_{ij} und wird minimiert bzw. muss stationär bzgl. einer infinitesimal kleinen Änderung in den Orbitalen werden, welche dann die optimierten Molekülorbitale darstellen. Nach der Definition eines effektiven Einteilchenoperators, des sogenannten Fock-Operators

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \sum_j^{N/2} [2\hat{\mathcal{J}}_j(i) - \hat{\mathcal{K}}_j(i)] \quad (2.12)$$

mit den Coulomb- bzw. Austauschoperatoren

$$\hat{\mathcal{J}}_j(1)\psi_i(\mathbf{o}_1) = \int \psi_j^*(\mathbf{o}_2) \frac{1}{o_{12}} \psi_j(\mathbf{o}_2) \psi_i(\mathbf{o}_1) d\mathbf{o}_2 \quad (2.13)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_j(1)\psi_i(\mathbf{o}_1) = \int \psi_j^*(\mathbf{o}_2) \frac{1}{o_{12}} \psi_j(\mathbf{o}_1) \psi_i(\mathbf{o}_2) d\mathbf{o}_2 \quad (2.14)$$

erhält man die verallgemeinerten HF-Eigenwertgleichungen

$$\hat{f} |\psi_i \rangle = \sum_j^{N/2} \epsilon_{ij} |\psi_j \rangle. \quad (2.15)$$

2. THEORIE

Lösung der Fock-Gleichungen

Da die Gesamtenergie invariant bzgl. unitärer Transformationen der Orbitale ist, kann die HF-Eigenwertgleichung auch in der Diagonalform

$$\hat{f} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (2.16)$$

als spezielle Eigenwertgleichung formuliert werden. Eine analytische Lösung dieser Gleichungen ist nur für das Wasserstoffatom und dazu isoelektronischer Systeme möglich. Mithilfe einer Linearkombination von Atomorbitalen χ_μ können die Orbitale

$$\psi_i = \sum_{\mu} O_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.17)$$

approximiert werden. Die Basis $\{\chi\}$ der Atomorbitale (AO) bzw. die Orbitalkoeffizientenmatrix \mathbf{O} transformiert die HF-Gleichungen in die Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\mathbf{FO} = \mathbf{SO}\epsilon \quad (2.18)$$

mit \mathbf{F} als Fock-Matrix in AO-Basis¹, \mathbf{S} als AO-Überlappungsmatrix und ϵ als Diagonalmatrix, welche die Orbitalenergien enthält. Die Lösung kann aber nur iterativ erfolgen, da Orbitaländerungen über die Koeffizienten \mathbf{O} auch die Fock-Matrix verändern, was sich wiederum auf die Orbitale auswirkt. Deshalb muss bei der eigentlichen HF-Optimierung in jedem Iterationsschritt die Fock-Matrix \mathbf{F} neu berechnet und anschließend in eine orthogonale Basis transformiert werden. Nach der Transformation der MO-Koeffizienten erhält man verbesserte Spin-Orbitale, die solange verändert werden, bis Konsistenz erreicht ist. Darum gehört die HF-Methode zur Klasse der selbstkonsistenten Verfahren und dient oft als Startnäherung für weiterentwickelte Korrelationsmethoden. Diejenigen, welche im Rahmen dieser Arbeit Anwendung gefunden haben, werden im Folgenden behandelt.

¹D.h. die Matrixelemente der Fock-Matrix werden auf Basis der Atomorbitale gemäß $\langle \chi_{\mu} | \hat{f} | \chi_{\nu} \rangle$ berechnet.

2.2.2 Elektronische Korrelationseffekte

Selbst bei Verwendung einer vollständigen Basis enthalten die HF-Energien einen Fehler. Die Differenz zur exakten Lösung der nicht-relativistischen Schrödingergleichung wurde als Korrelationsenergie

$$E^{\text{korr}} = E^{\text{exakt}} - E^{\text{HF}} \quad (2.19)$$

definiert [28]. Das trägt der Tatsache Rechnung, dass der Fock-Operator die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen untereinander nur in einer statischen, gemittelten Weise simuliert und die instantane Wechselwirkung der Elektronenbewegung vernachlässigt. Das einfachste Verfahren, um große Teile der Korrelationsenergie zu erfassen, basiert auf der sogenannten Störungstheorie.

2.2.2.1 Störungstheoretischer Ansatz von Møller und Plesset

Für eine Verbesserung der Hartree-Fock-Ergebnisse werden häufig Methoden verwendet, die auf der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie [29, 30] basieren. Dabei werden Zielgrößen wie Hamilton-Operator, Wellenfunktion und Energie in einer Taylorreihe bzgl. eines Störparameters λ entwickelt:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}^{(0)} + \lambda \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0}}_{\hat{H}^{(1)}} + \lambda^2 \frac{1}{2!} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0}}_{\hat{H}^{(2)}} + \dots \quad (2.20)$$

$$\Psi(\lambda) = \Psi^{(0)} + \lambda \underbrace{\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0}}_{\Psi^{(1)}} + \lambda^2 \frac{1}{2!} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0}}_{\Psi^{(2)}} + \dots \quad (2.21)$$

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0}}_{E^{(1)}} + \lambda^2 \frac{1}{2!} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0}}_{E^{(2)}} + \dots \quad (2.22)$$

Durch Einsetzen dieser Entwicklungen in die Schrödingergleichung und Anwendung einiger mathematischer Grundoperationen, unter Zuhilfenahme spezieller

2. THEORIE

Randbedingungen [27], können die Bestimmungsgleichungen für die Energien aller Ordnungen aufgestellt werden:

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.23)$$

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.24)$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.25)$$

$$\dots \quad (2.26)$$

Anhand dieser Gleichungen wird deutlich, dass die Kenntnis der Wellenfunktionen nullter und erster Ordnung ausreicht, um die Energie zweiter Ordnung zu bestimmen [31].

In manchen Anwendungen kommt dem Parameter λ eine physikalische Bedeutung, wie z.B. die Stärke eines elektrischen oder magnetischen Feldes, zu. In der Møller-Plesset-Störungstheorie [17] wird jedoch $\lambda = 1$ gesetzt und die Differenz aus exaktem und ungestörtem Operator

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} \quad (2.27)$$

als Störoperator definiert. Auf Basis dieses Störoperators wird die direkte Wechselwirkung der Elektronen (Elektronenkorrelation) näherungsweise berücksichtigt. In der Folge verschwinden alle höheren Ableitungen in der Taylor-Entwicklung für \hat{H} (Gl. (2.20)) und die Summe der Energien nullter und erster Ordnung

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle = E^{\text{HF}} \quad (2.28)$$

entspricht dem Erwartungswert der Wellenfunktion nullter Ordnung (HF-Energie). Für den ungestörten Operator $\hat{H}^{(0)}$ wird in der Møller-Plesset-Störungstheorie die Summe der Fock-Operatoren \hat{f}_i

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i^N \hat{f}_i \quad (2.29)$$

verwendet. Von Vorteil dabei ist, dass die optimierten kanonischen HF-Orbitale Eigenfunktionen des Fock-Operators sind und deshalb auch die HF-Determinante

2.2 Bestimmung elektronischer Energien

eine Eigenfunktion von $\hat{H}^{(0)}$ ist. Der erste Term, der innerhalb der Møller-Plesset-Methode eine Verbesserung der HF-Energie bewirkt, ist also die Energie zweiter Ordnung $E^{(2)}$. Um diese Energie zu berechnen wird die Wellenfunktion in erster Näherung

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_J T_J^{(1)} |\Phi_J\rangle \quad (2.30)$$

benötigt, die sich mithilfe einer N -Teilchen-Basis von Slater-Determinanten Φ_J entwickeln lässt. Diese Basis lässt sich durch die Anwendung eines Anregungsoperators auf die HF-Referenzwellenfunktion generieren [32].¹ Die Entwicklungskoeffizienten dieser Linearkombination $T_J^{(1)}$

$$T_J^{(1)} = -\frac{\langle \Phi_J | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Phi_J | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Phi_J \rangle} = -\frac{\langle \Phi_J | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \Phi_J | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Phi_J \rangle} \quad (2.31)$$

sind die Amplituden der Wellenfunktion erster Ordnung und beschreiben die Wechselwirkung der Referenz-Wellenfunktion $\Psi^{(0)}$ mit der Konfiguration J . In der MP2-Näherung haben nur Matrixelemente zwischen zweifach-angeregten Konfigurationen² Φ_{ij}^{ab} und der HF-Konfiguration einen Beitrag. Aufgrund der Brillouin-Bedingung [26] bzw. den Slater-Condon-Regeln [33, 34] tragen Matrixelemente zwischen der Referenzkonfiguration und einfach-angeregten Konfigurationen bzw. höher angeregten Konfigurationen nicht bei. Für $E^{(2)}$ kann damit der analytische Ausdruck

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{K_{ab}^{ij}(2K_{ab}^{ij} - K_{ab}^{ji})}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}, \quad (2.32)$$

mit den zuvor in Gl. (2.14) bzw. Gl. (2.10) definierten Austausch-Matrizen $K_{ab}^{ij} = (ai|bj)$ im Zähler und den entsprechenden Orbitalenergien im Nenner, hergeleitet werden [32]. In vielen Anwendungen ist die störungstheoretisch berechnete Energiekorrektur zweiter Ordnung eine vernünftige Näherung für die exakte Korrelationsenergie. Die MP2-Methode liefert aber nur zuverlässige Ergebnisse, wenn

¹Im Folgenden wird deshalb von angeregten Konfigurationen die Rede sein.

²Diese Konfigurationen werden durch Anregung zweier Elektronen aus den Orbitalen ψ_i und ψ_j in die Orbitale ψ_a und ψ_b erzeugt.

2. THEORIE

die Korrekturen klein sind, d.h. wenn $\Psi^{(0)}$ bereits eine gute Näherung darstellt. Sie versagt hingegen, wenn die Energieniveaus dicht beieinander liegen und die Energiedifferenz im Nenner der MP2-Amplituden sehr klein wird. Das ist bei Quasientartungen der Fall, wie sie z.B. häufig in Übergangsmetallverbindungen vorkommen. Es sollte stets im Hinterkopf behalten werden, dass die MP2-Energien keine oberen Schranken zur exakten Energie darstellen, im Gegensatz zu den Methoden, die im nächsten Kapitel näher beschrieben werden.

2.2.2.2 Konfigurationswechselwirkung

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, können angeregte Konfigurationen durch beliebige, elektronische Anregungen eines Elektrons aus einem besetzten in ein unbesetztes Orbital erzeugt werden. Die exakte Wellenfunktion Ψ lässt sich dann mathematisch als eine Linearkombination aus der Hartree-Fock-Konfiguration $\Psi^{(0)}$ und systematisch generierten Konfigurationen Φ_i^a , Φ_{ij}^{ab} , usw. als

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi^{(0)}\rangle + \sum_i \sum_a c_a^i |\Phi_i^a\rangle + \sum_{ij} \sum_{ab} c_{ab}^{ij} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (2.33)$$

ausdrücken. Die Entwicklungskoeffizienten $c_a^i, c_{ab}^{ij}, \dots$ gewichten dabei die entsprechende Konfiguration und werden bei der Konfigurationswechselwirkungsmethode (*Configuration Interaction*, CI) nach dem Variationsprinzip optimiert [35–37]. Für beliebige elektronische Zustände kann ein Matrix-Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{c}\mathbf{E} \quad (2.34)$$

formuliert werden. Die Diagonalisierung dieser CI-Matrix liefert für einen bestimmten Basissatz die Energien der elektronischen Zustände. Der Charme dieser Methode liegt darin, dass die berechnete Energiegröße eine obere Schranke zur exakten Energie darstellt.

Vollständigkeit der Entwicklung

Es ist theoretisch möglich, bei Verwendung eines endlichen Satzes von besetzten und unbesetzten Orbitalen, alle denkbaren angeregten Konfigurationen zu erzeugen. Bei der Anwendung einer solchen Entwicklung wäre die Gesamtwellenfunktion innerhalb des verwendeten Basissatzes exakt, da die bestmögliche Lösung erhalten werden muss, wenn in der Entwicklung alle Konfigurationen berücksichtigt werden, die aus einer vorgegebenen Basis erzeugt werden können. Ein solches vollständiges CI (*full CI*, FCI) ist allerdings in der Praxis nur in Ausnahmefällen möglich, da die Anzahl der Konfigurationen faktoriell mit der Zahl der Elektronen bzw. der Orbitale anwächst.

Das Problem der Größenkonsistenz

Wenn zwei Moleküle so weit voneinander entfernt sind, dass sie nicht wechselwirken können, muss die Gesamtenergie identisch mit der Energie der beiden separaten Systeme sein. Verfahren, die diesem Umstand Rechnung tragen, sind größenkonsistent. Beim Abschneiden der Konfigurationsentwicklung werden jedoch bestimmte Terme vernachlässigt, die für die Größenkonsistenz benötigt werden [38–40]. Der bekannteste Vorschlag, um solche Methoden zu verbessern, ist die sogenannte Davidson-Korrektur [41]. Dabei wird die Energiedifferenz

$$E_Q = (1 - c_0^2)(E_{\text{CISD}} - E_{\text{HF}}) \quad (2.35)$$

zwischen der HF- und der CISD-Energie berechnet¹ und mit einem Faktor² multipliziert, um die Beiträge der Vierfachanregungen zu simulieren, die für eine größenkonsistente Methode gebraucht werden. Das Größenkonsistenzproblem ist die Begründung dafür, dass heutzutage kaum noch CI-Rechnungen mit abgebrochenen

¹Man beachte, dass beide Energien ohnehin bei einer CISD-Rechnung vorhanden sind.

²Der Koeffizient c_0 ist der Gewichtungsfaktor der HF-Konfiguration in der normierten CISD-Wellenfunktion.

2. THEORIE

Konfigurationsentwicklungen durchgeführt werden, die auf einer Referenzkonfiguration basieren. Stattdessen haben sich als goldener Standard die Coupled-Cluster-Methoden durchgesetzt, die im nachfolgenden Kapitel beschrieben werden und auch in der vorliegenden Arbeit breite Verwendung fanden.

2.2.2.3 Coupled-Cluster Methoden

Der Wellenfunktionsansatz der Coupled-Cluster-Theorie [42–45] (CC)

$$|\Psi^{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi^{(0)}\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N \quad (2.36)$$

ermöglicht in einer sehr eleganten Weise die systematische Verbesserung von Korrelationsenergiebeiträgen. Dabei enthält \hat{T} eine Summe der Operatoren,¹ welche angeregte Konfigurationen erzeugen. Die Verwendung der Standard-Taylorreihe für Exponentialfunktionen

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \quad (2.37)$$

ermöglicht aber erst eine Lösung der Gleichungen. Aufgrund dieser Reihenentwicklung enthält die Coupled-Cluster-Wellenfunktion für eine gegebene Anregungsstufe – im Gegensatz zu CI-Wellenfunktionen – alle Anregungstypen, die für die Größenkonsistenz benötigt werden. Die CC-Energie

$$E^{\text{CC}} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.38)$$

kann durch Projektion der Schrödingergleichung auf die HF-Referenzkonfiguration [46] formuliert werden. Die Amplituden werden durch Projektion auf die entsprechenden angeregten Konfigurationen über die Residuen

$$\mathbf{r}_a^i = \langle \Phi_i^a | (\hat{H} - E^{\text{CC}}) e^{\hat{T}} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.39)$$

$$\mathfrak{R}_{ab}^{ij} = \langle \tilde{\Phi}_{ij}^{ab} | (\hat{H} - E^{\text{CC}}) e^{\hat{T}} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.40)$$

¹Sie können als Vorschrift betrachtet werden, die festlegt, wie in der Referenzkonfiguration $\Psi^{(0)}$ die besetzten Orbitale durch virtuelle ersetzt werden sollen.

2.2 Bestimmung elektronischer Energien

bestimmt. Bei einer Berücksichtigung aller Anregungstypen von bis zu Dreifachanregungen (CCSDT) sind die Terme

$$\left(\hat{T}_3\right)_{\text{sum}} = \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 + 2\hat{T}_1\hat{T}_2 + \hat{T}_3 \quad (2.41)$$

enthalten. Die ersten beiden Terme sind für die Größenkonsistenz wichtig und der dritte Term wird in der Praxis oft störungstheoretisch approximiert,¹ um Rechenzeit zu sparen [47]. Oft kommt es dabei außerdem zu einer Fehlerkompensation und die Ergebnisse sind sogar besser als bei CCSDT-Rechnungen, weshalb sich diese Methode als goldener Standard etabliert hat [32].

Explizit korrelierte Verfahren

Während der $\frac{1}{o_{12}}$ -Term der potentiellen Energie im elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_{el} bei $o_{12} = 0$ eine Polstelle besitzt, verhindert der kinetische Energieoperator (als Differentialoperator an nicht-differenzierbaren Stellen), dass der Erwartungswert für solche infinitesimal kleinen interelektronischen Abstände unendlich groß wird. Leider ist die Repräsentation des funktionalen Verlaufs der Wellenfunktion an solchen Stellen, durch die in der Regel verwendeten Basissätze (Gauss-Funktionen) schlecht, was zu einer langsamen Konvergenz der Wellenfunktion bzgl. des Basissatzes führt. Deshalb wurden die sogenannten explizit korrelierten Verfahren entwickelt, bei denen die Wellenfunktion direkt vom interelektronischen Abstand o_{12} abhängt [48, 49]. In der F12-Theorie geht er als Teil des Exponenten einer Slater-Funktion² in einen Korrelationsfaktor

$$\mathfrak{F}(o_{12}) = -\frac{1}{\beta}e^{-\beta o_{12}} \quad (2.42)$$

ein. Dadurch kann eine deutlich bessere Konvergenz bzgl. des Basissatzlimits erzielt werden [51, 52]. Infolgedessen ermöglicht diese Methode, bei gleich bleibender Qualität der Ergebnisse, die Verwendung von kleineren Basissätzen im Vergleich mit dem

¹Die Notation dieser störungstheoretischen Abschätzung der Dreifachanregungen ist CCSD(T).

²Im Exponent der Slater-Funktion wird außerdem noch eine speziell für bestimmte Paare von Elektronen optimierte Konstante β berücksichtigt [50].

2. THEORIE

konventionellen Verfahren, was demzufolge den Rechenaufwand um Größenordnungen reduzieren kann. Aufgrund dieser Vorteile sind solche CCSD(T)-F12-Methoden im Rahmen dieser Arbeit für die Berechnung von akkuraten Potentialflächen – wie in nachfolgenden Kapiteln beschrieben – verwendet worden.

2.2.2.4 Multikonfigurationsmethoden

Während in der Hartree-Fock-Methode (Kap. 2.2.1) die *Orbitale* optimiert werden, sind bei Korrelationsmethoden (Kap. 2.2.2.1-2.2.2.3) die *Entwicklungskoeffizienten* der angeregten Konfigurationen die zu optimierenden Parameter. Beide Sätze an Koeffizienten werden bei dieser Vorgehensweise separat optimiert und führen bei den meisten Systemen zu verlässlichen Ergebnissen. Bei der Dissoziation chemischer Bindungen oder elektronisch angeregten Zuständen bzw. wenn mehrere Zustände energetisch nahe beieinander liegen und wechselwirken können, ist eine solche *single-reference*-Methode jedoch problematisch, da dann der Koeffizient der HF-Referenzkonfiguration in der korrelierten Wellenfunktion wesentlich kleiner als eins ist und somit keine gute Näherung nullter Ordnung für die Wellenfunktion mehr darstellt. Um auch hier die Wellenfunktion nullter Ordnung adäquat beschreiben zu können, sind mehrere Referenzkonfigurationen nötig. Der qualitativ richtige Ansatz der Wellenfunktion eines molekularen Systems solcher *multiconfiguration self-consistent field*-Verfahren [32, 53, 54] (MCSCF) basiert auf der Linearkombination

$$|\Psi^{\text{MCSCF}}\rangle = \sum_m c_m \Phi_m \quad (2.43)$$

mit den orthonormierten Konfigurationsfunktionen¹ Φ_m und den normierten Entwicklungskoeffizienten c_m . Der Energieerwartungswert kann in der Form

$$E = \sum_{ij} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_j \rangle d_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l) D_{ij,kl} \quad (2.44)$$

¹Es handelt sich hier um spin-adaptierte Linearkombinationen von Slater-Determinanten, die sowohl Eigenfunktionen zum Gesamtspinoperator als auch zum projizierten Spinoperator sind [54].

2.2 Bestimmung elektronischer Energien

geschrieben werden. Dabei werden die Orbitalkoeffizienten \mathbf{O} (vgl. Gl. (2.17)) sowie die Konfigurationskoeffizienten c_I variationell optimiert,¹ wodurch eine größere Flexibilität erreicht wird. Die Dichtematrizen

$$d_{ij} = \sum_{IJ} c_I c_J d_{ij}^{IJ} \quad \text{und} \quad D_{ij,kl} = \sum_{IJ} c_I c_J D_{ij,kl}^{IJ} \quad (2.45)$$

sind Kontraktionen der Koeffizienten c_I mit den über Anregungsoperatoren definierten Kopplungskonstanten $d_{ij}^{IJ}, D_{ij,kl}^{IJ}$ [55]. Dieser Formalismus kann auf das Schwingungsproblem übertragen werden, was in Kapitel 2.3.3.5 vorgestellt wird.

Bestimmungsgleichungen der Orbitalparameter

Der Energieausdruck (2.44) ist eine Funktion vierter Ordnung in den Orbitalrotationen, weshalb eine direkte Optimierung sehr aufwendig ist. Deshalb wird sie normalerweise in einer Taylorreihe des Exponentialausdrucks einer unitären Transformation der Orbitale im antisymmetrischen Einteilchenoperator \mathbf{R} gemäß

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}) = e^{\mathbf{R}} = \mathbf{1} + \mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{R}\mathbf{R} + \dots \quad \text{mit} \quad \mathbf{R}^\dagger = -\mathbf{R} \quad (2.46)$$

ausgedrückt. Die Transformationsmatrix \mathbf{U} muss also aufgrund dieser Näherung iterativ gefunden werden. Da die optimierten Orbitale die Hermitezitätsbedingung

$$\boldsymbol{\epsilon}^\dagger = \boldsymbol{\epsilon} \quad (2.47)$$

erfüllen müssen,² können die Elemente der Matrix $\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}^\dagger$ mithilfe einer Folge von 2×2 Jacobi-Rotationen

$$\psi'_r = \psi_r \cos \theta_{rs} + \psi_s \sin \theta_{rs} \quad \psi'_s = -\psi_r \sin \theta_{rs} + \psi_s \cos \theta_{rs} \quad (2.48)$$

und einem Rotationswinkel θ solange sukzessive verkleinert werden bis sie verschwinden [56]. Dieser Ansatz wurde in Verbindung mit einer AO-Basis [57] bereits 1973

¹Bei der Optimierung wird die Orthonormalität der Orbitale und die Normierung der Koeffizienten c_I berücksichtigt.

²Die $\boldsymbol{\epsilon}$ ergeben sich aus den Variationsbedingungen.

2. THEORIE

erforscht und hat auch innerhalb dieser Arbeit bei den Multikonfigurationsverfahren zur Berechnung von Schwingungen (Kap. 2.3.3.5) Verwendung gefunden. Allerdings ist die Konvergenz im elektronischen Fall bei solchen Methoden oft langsam und unzuverlässig, da nur Orbitalvariationen erster Ordnung in den Iterationen berücksichtigt werden [58, 59]. Darum besitzt dieser Algorithmus heutzutage keine Bedeutung. Wird hingegen die Taylorreihe nach der zweiten Ordnung in den Parametern $\mathbf{p} = \{\mathbf{R}, \Delta\mathbf{c}\}$ am Stationaritätspunkt abgebrochen, erhält man das inhomogene lineare Gleichungssystem

$$\left(\frac{\partial E^{(2)}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}\right)_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} = \mathbf{g} + \frac{1}{2}\mathbf{H}\mathbf{p} = \mathbf{0} \quad (2.49)$$

mit dem Gradientenvektor \mathbf{g} und der Hesse-Matrix \mathbf{H} . Bei einer guten Startnäherung führt dieser Ansatz zu einer hervorragenden Konvergenz [60–63], wengleich der Konvergenzradius auch eher klein ist, da die Orbitalvariationen periodisch sind [53]. Um dieses Problem zu lösen, wurden Methoden entwickelt [55, 64–68], welche die Energie zunächst in zweiter Ordnung bzgl. relativer Orbitaländerungen

$$\mathbf{T} = \mathbf{U} - \mathbf{1} = \mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{R}\mathbf{R} + \dots \quad (2.50)$$

formulieren. Der Vorteil hierbei ist, dass die Integrale in einem so definierten Makroiterationsschritt nicht neu transformiert werden müssen. Die Mikroiterationen werden dann wiederum durch eine Taylor-Entwicklung zweiter Ordnung in \mathbf{R} definiert, welche jedoch nach wie vor einen kleinen Konvergenzradius hat und deshalb oft viele Mikroiterationen benötigt werden. Trotzdem sind diese Methoden quadratisch konvergent und verbessern den gesamten Konvergenzradius, weil die Integraltransformation nur einmal pro Makroiteration durchgeführt werden muss und nur wenige Makroiterationen von Nöten sind [53].

Die simultane Variation aller Parameter

Bisher wurde nur die Optimierung von MCSCF-Wellenfunktionen bzgl. der Variation in den Orbitalen behandelt. Der linear unabhängige, orthogonale Satz an

2.2 Bestimmung elektronischer Energien

Konfigurationen $\{\Phi_m\}$ aus Gl. (2.43) kann aber auf analoge Weise ebenso einer unitären Transformation unterzogen werden, wie es für die Orbitale diskutiert wurde. Die Variation der CI-Koeffizienten¹

$$\mathbf{c}' = \mathbf{U}_c \mathbf{c} \quad (2.51)$$

ist durch die Transformationsmatrix

$$\mathbf{U}_c = e^{\mathbf{R}_c} \quad \text{mit} \quad \mathbf{R}_c^\dagger = -\mathbf{R}_c \quad (2.52)$$

mit den Rotationsparametern \mathbf{R}_c gegeben. Der bisherige Formalismus kann durch die entsprechenden „Orbital“- und „Koeffizienten“-Matrizen \mathbf{R}_o und \mathbf{R}_c ausgedrückt werden. Analog zu Gl. (2.49) kann eine das lineare Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_o \\ \mathbf{g}_c \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_{oo} & \mathbf{Q}_{oc} \\ \mathbf{Q}_{co} & \mathbf{Q}_{cc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{p}_o \\ \mathbf{p}_c \end{pmatrix} = 0 \quad (2.53)$$

formuliert werden, wenn die Matrizen in Abhängigkeit der Orbital- und Koeffizienten-Indizes zu Blöcken zusammengefasst werden. Dabei sind \mathbf{p}_o bzw. \mathbf{p}_c die Parameter der Orbital- bzw. Koeffizienten-Rotation, \mathbf{g}_o bzw. \mathbf{g}_c die entsprechenden Gradienten-Komponenten und \mathbf{Q} die jeweiligen Hesse-Matrizen. Die Dimension dieses Gleichungssystems kann auch bei Untersuchungen an kleinen Systemen groß werden. Weitere Schwierigkeiten können durch Redundanzen der Variablen oder numerische Instabilitäten bei Quasi-Singularitäten der Hesse-Matrizen auftreten. Techniken, die diesen Problemen Rechnung tragen, können hier nicht diskutiert werden. Es sei aber auf die Literatur verwiesen [62, 69, 70].

¹Für die Transformation der CI-Koeffizienten bzw. der Orbitale wurde der Index c bzw. o gewählt

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

Bei molekularen Schwingungen bewegen sich mehrere Atome gleichzeitig um ihre Gleichgewichtslage. Die potentielle Energie V des Systems kann dabei in einer Taylorreihe

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}_e) + \left(\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right)^\dagger (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e) + \frac{1}{2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)^\dagger \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}^2} \right) (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e) + \dots \quad (2.54)$$

um die Gleichgewichtsgeometrie \mathbf{r}_0 entwickelt werden [31]. Der erste Term dieser Entwicklung wird normalerweise als Nullpunkt definiert und soll im Folgenden vernachlässigt werden. Wenn diese Funktionenreihe an einem stationären Punkt entwickelt wird, verschwindet auch der Gradientenvektor des Potentials nach den Kernkoordinaten \mathbf{r} (zweiter Term).

2.3.1 Die harmonische Näherung

Wird die Taylorreihe (2.54) nach dem Term zweiter Ordnung abgebrochen und eine $3M \times 3M$ -dimensionale Hessematrix \mathbf{F} definiert,¹ vereinfacht sich die Potentialentwicklung zu:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)^\dagger \mathbf{F} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e) \quad (2.55)$$

Unter Verwendung der Schrödingergleichung und der Born-Oppenheimer-Näherung (Kap. 2.1) kann damit die sogenannte Kern-Schrödingergleichung

$$\left[- \sum_{A=1}^{3M} \frac{1}{2m_A} \frac{\partial^2}{\partial r_A^2} + \frac{1}{2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)^\dagger \mathbf{F} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e) \right] \Psi_k(\mathbf{r}) = E_k \Psi_k(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

aufgestellt werden. Um diese Gleichung zu lösen, werden massegewichtete Koordinaten eingeführt [71]. In der Basis dieser massegewichteten Normalkoordinaten

$$\mathbf{q} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{L}^\dagger (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e) \quad (2.57)$$

¹ \mathbf{F} enthält die zweiten Ableitungen des Potentials nach den Kernkoordinaten.

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

ist die Kraftkonstantenmatrix diagonal. Dabei enthält die $3M$ -dimensionale Diagonalmatrix \mathbf{M} die Massen der beteiligten Atomsorten und die unitäre Transformationsmatrix \mathbf{L} die Auslenkungsvektoren der Schwingungen. Da hierdurch eine Separierung des mehrdimensionalen Schwingungsproblems in $3M$ eindimensionale Schrödingergleichungen möglich ist, lassen sich so die klassischen Kraftkonstanten und darüber die sogenannten harmonischen Frequenzen berechnen.

Bei parabelförmigen Potentialen, wie in der harmonischen Näherung, steigt die Rückstellkraft linear mit der Auslenkung an. Für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage der Atomanordnungen ist diese Approximation eine gute. Anharmonische Effekte werden darin aber vernachlässigt, weshalb häufig empirische Skalierungsfaktoren verwendet werden, um die Ergebnisse zu verbessern [72–74]. Es gibt jedoch auch eine Reihe von weiter entwickelten Verfahren [9, 16, 18, 75–77], wobei im Folgenden die für diese Arbeit relevanten Methoden vorgestellt werden.

2.3.2 Beschreibung von Potentialenergiehyperflächen

Die Potentialenergiehyperfläche (*Potential Energy Surface*, PES) ist normalerweise eine Funktion mehrerer Variablen und kann technisch durch eine Vielzahl an Funktionswerten bzw. Gitterpunkten repräsentiert werden. Um eine zuverlässige Beschreibung dieser Funktion zu erhalten, ist neben einer großen Anzahl an Gitterpunkten auch eine ausreichende Genauigkeit letzterer erforderlich. Während die Genauigkeit von den in Kapitel 2.2 vorgestellten Elektronenstrukturmethoden vorgegeben ist, wird in diesem Kapitel auf die Verfahren zur Bestimmung einer geeigneten PES eingegangen.

Besonderheit der Potenzreihenentwicklung

Für eine Simulation anharmonischer Effekte muss die Taylorreihe (2.54) mindestens bis zur vierten Ordnung entwickelt werden [78]. Die Konvergenz ist bei solchen

2. THEORIE

Funktionenreihen allerdings langsam, wohingegen Mehrmoden-Entwicklungen wie

$$V(q_1, \dots, q_{3M-6}) = \sum_i^{3M-6} V_i(q_i) + \sum_{i<j}^{3M-6} V_{ij}(q_i, q_j) + \sum_{i<j<k}^{3M-6} V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) + \dots \quad (2.58)$$

schneller konvergieren [79, 80]. Die PES wird dazu im Minimum nach massegewichteten Normalkoordinaten q_i entwickelt. In dieser inkrementellen Darstellung haben die Beiträge höherer Ordnung nur noch einen kleinen Einfluss und die Entwicklung kann früher abgebrochen werden¹ als die entsprechende Taylorreihe. Die Differenzpotentiale

$$V_i(q_i) = V_i^0(q_i) - V_0 \quad (2.59)$$

$$V_{ij}(q_i, q_j) = V_{ij}^0(q_i, q_j) - \sum_{r \in \{i,j\}} V_r(q_r) - V_0 \quad (2.60)$$

$$V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = V_{ijk}^0(q_i, q_j, q_k) - \sum_{\substack{r<s \\ r,s \in \{i,j,k\}}} V_{rs}(q_r, q_s) - \sum_{r \in \{i,j,k\}} V_r(q_r) - V_0 \quad (2.61)$$

erfassen dabei die direkten Kopplungen zwischen Koordinaten und werden über Elektronenstrukturechnungen bestimmt. Sie enthalten die Energiepunkte $V_i^0(q_i)$, die für jede Normalschwingung q_i relativ zum Energiewert der Gleichgewichtsgeometrie V_0 definiert sind. Zur Veranschaulichung dieser Beschreibung sind verschiedene Flächen exemplarisch in Abbildung 2.1 visualisiert. Gezeigt wird hier die eindimensionale Fläche für die Mode q_1 und die komplette zweidimensionale Fläche für die Moden q_2 und q_3 . Auf der V-Achse ist jeweils die potentielle Energie in Hartree angegeben.

Polynombasierte Potentialflächen

Oft ist es vorteilhaft von einer diskreten Repräsentierung der PES zu einer analytischen Darstellung zu wechseln, die z.B. auf Polynomen basiert. Der Wechsel in

¹Für gute Resultate reichen in der Regel Terme aus, die bis zu drei Teilchen gleichzeitig korrelieren, weshalb in der vorliegenden Arbeit eine solche Darstellung verwendet wird.

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

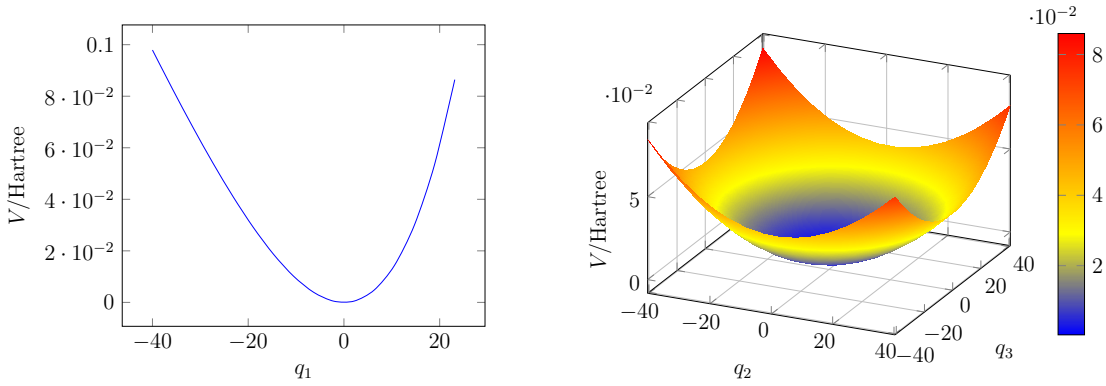


Abbildung 2.1: Beispiele für ein eindimensionales Potential in Abhängigkeit der Normalkoordinate q_1 (linkes Bild) und ein zweidimensionales Differenzpotential in Abhängigkeit der Moden ν_2 und ν_3 (rechtes Bild).

der Repräsentierung der Potentialflächen kann durch eine Ausgleichsrechnung zur Bestimmung der Polynomkoeffizienten $p_a^{(i)}, p_{ab}^{(ij)}, \dots$ und den Definitionen

$$V_i(q_i) = \sum_a^{n_p} p_a^{(i)} q_i^a \quad (2.62)$$

$$V_{ij}(q_i, q_j) = \sum_{ab}^{n_p} p_{ab}^{(ij)} q_i^a q_j^b \quad (2.63)$$

$$V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = \sum_{abc}^{n_p} p_{abc}^{(ijk)} q_i^a q_j^b q_k^c \quad (2.64)$$

erfolgen. Der Grad der Polynome n_p geht in die mehrdimensionale Entwicklung

$$V(\mathbf{q}) = \sum_i^{3M-6} \sum_a^{n_p} p_a^{(i)} q_i^a + \sum_{i<j}^{3M-6} \sum_{ab}^{n_p} p_{ab}^{(ij)} q_i^a q_j^b + \sum_{i<j<k}^{3M-6} \sum_{abc}^{n_p} p_{abc}^{(ijk)} q_i^a q_j^b q_k^c + \dots \quad (2.65)$$

ein, die Vorteile gegenüber einer gitterbasierten Repräsentierung hat [20, 81, 82]. Beispielsweise kann die Dimensionalität der modenabhängigen Größen stark reduziert werden, weil die Zahl der Gitterpunkte in der Regel viel größer ist, als der Grad der Polynome. Da jedoch in manchen Fällen der Polynomfit zu Problemen führt, wurden innerhalb dieser Arbeit Methoden entwickelt und implementiert, die beide Darstellungsformen verwenden können.

2. THEORIE

Fluch der Dimensionalität

Für eine akkurate Beschreibung der PES sind vor allem Elektronenstrukturmethoden nötig, welche die Korrelationsenergie sehr genau erfassen.¹ Die Verwendung eines ausreichend großen und korrelationskonsistenten Basissatzes [84–86] ist in diesem Zusammenhang unvermeidlich, was dazu führt, dass die Berechnung der PES zum Engpass in Schwingungsrechnungen wird. Die theoretische Zahl an benötigten Gitterpunkten

$$N_{\text{pt}} = \sum_{N_{\text{dim}}}^{N_{\text{dim}}^{\text{max}}} \binom{N_{\text{nm}}}{N_{\text{dim}}} N_{\text{grid}}^{N_{\text{dim}}} \quad (2.66)$$

ist abhängig von der systemabhängigen Zahl der Normalmoden N_{nm} , der vorgegebenen Zahl an maximalen Kopplungen $N_{\text{dim}}^{\text{max}}$ und der gewünschten Anzahl der Gitterpunkte N_{grid} für jede Normalmode. Wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich wird, nimmt die maximale Zahl der durchzuführenden Elektronenstrukturechnungen schnell sehr große Werte an. Im Rahmen dieser Arbeit war es deshalb nötig auf die

Tabelle 2.1: Anzahl der benötigten Gitterpunkte für unterschiedliche Potentialentwicklungen mit bis zu vierdimensionalen Termen und $N_{\text{grid}} = 16$.

| #Atome | N_{nm} | $N_{\text{pt}}(1\text{D})$ | $N_{\text{pt}}(2\text{D})$ | $N_{\text{pt}}(3\text{D})$ | $N_{\text{pt}}(4\text{D})$ |
|--------|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 6 | 12 | 192 | 16.896 | 901.120 | 32.440.320 |
| 7 | 15 | 240 | 26.880 | 1.863.680 | 89.456.640 |
| 8 | 18 | 288 | 39.168 | 3.342.336 | 300.540.160 |
| 9 | 21 | 336 | 53.760 | 5.447.680 | 392.232.960 |

folgenden Techniken zur Beschleunigung der PES-Generierung zurückzugreifen, um letztere überhaupt rechentechnisch handhaben zu können [76, 87–90]:

- Die **Molekülsymmetrie** kann sowohl bei den elektronischen Wellenfunktionen als auch bei den Normalkoordinaten ausgenutzt werden. Wenn in

¹In ausgewählten Fällen können weitere Effekte wichtig werden [83].

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

Normalkoordinaten spezielle irreduzible Darstellungen enthalten sind, lassen sich bei den entsprechenden symmetrischen Auslenkungen entlang einer Dimension die Hälfte der Punkte einsparen.¹

- Alle Berechnungen der einzelnen Gitterpunkte sind völlig unabhängig voneinander. Dadurch ist eine triviale **Parallelisierung** des Programms durch die Verteilung einzelner Rechnungen auf viele verschiedene Recheneinheiten möglich [76, 92]. Bei einer beliebigen Zahl an zur Verfügung stehender Prozessoren reduziert sich damit die Rechenzeit zur Bestimmung der PES im Idealfall auf eine einzelne Elektronenstrukturrechnung.
- Bei der **iterativen Interpolation** wird auf Basis der Elektronenstrukturrechnungen ein Polynom aufgestellt, das die berechneten Gitterpunkte möglichst gut beschreibt [87]. Durch eine iterative Verbesserung des Ausgleichpolynoms wird dabei eine Ungleichgewichtung verschiedener Flächen aufgrund einer zu geringen Zahl an berechneten Punkten vermieden. Für jede Fläche wird also automatisch nur die Anzahl an Punkten berechnet, die für eine Mindestqualität erforderlich ist, wodurch sehr viele Elektronenstrukturrechnungen eingespart werden können.
- Beim sogenannten **multi-level**-Ansatz werden Beiträge mit kleinem Einfluss zum Potential auf niedrigerem Niveau innerhalb der Elektronenstrukturtheorie berechnet [88, 93, 94]. Das sind in der Regel die höher-dimensionalen Potentialflächenterme, deren Zahl oft rapide mit der Systemgröße ansteigt (vgl. Tabelle 2.1). Die Anzahl der Gitterpunkte wird dabei zwar nicht verringert, die Berechnung der einzelnen Gitterpunkte wird aber deutlich effizienter. Z.B. mithilfe einer **Modellierung** kann damit der Rechenaufwand der höheren Kopplungsterme um mehrere Größenordnungen verringert werden [89]. Eine

¹Für eine Berechnung der Intensitäten muss ein anderes Symmetrietransformationsverhalten berücksichtigt werden [91].

2. THEORIE

Möglichkeit dafür basiert auf semi-empirischen Methoden [95], wobei die Parameter systemspezifisch an der Gitterrepräsentierung der zugrunde liegenden Differenzflächen reparametrisiert werden.¹

2.3.3 Anharmonische Schwingungszustände

Alle Methoden, die im Folgenden beschrieben werden, basieren auf dem für Normalkoordinaten definierten Watson-Operator [96]

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V(\mathbf{q}) \quad (2.67)$$

für nicht-lineare und nicht-rotierende mehratomige Moleküle. Die kinetische Energie der Kernbewegung wird dabei quantenmechanisch von dem Differentialoperator $\frac{\partial^2}{\partial q_i^2}$, dem Watson-Korrekturterm $\mu_{\alpha\alpha}$ als ein Pseudopotential ohne klassische Bedeutung² und den *vibrational angular momentum* (VAM) Termen³ $\hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta$ erfasst. Außerdem geht hier auch die Entwicklung (2.58) für das Potential $V(\mathbf{q})$ ein. Leider kann die Rotation nie vollständig von der Schwingung entkoppelt werden [71, 98, 99]. Die VAM-Terme sind deshalb für die Berücksichtigung der noch vorhandenen Kopplung zwischen Drehimpuls und Schwingung notwendig und natürlich in die entwickelten Programme der vorliegenden Arbeit implementiert worden. Der darin enthaltene μ -Tensor kann als Inverses des modifizierten Trägheitstensors I'

$$\mu_{\alpha\beta} = (I'^{-1})_{\alpha\beta} \quad \text{mit } \alpha, \beta \in x, y, z \quad (2.68)$$

in Abhängigkeit der kartesischen Koordinaten α und β dargestellt werden. Bei Molekülen mit schweren Atomkernen wird I' groß und dadurch die entsprechenden

¹Um auch langreichweitige Wechselwirkungen näherungsweise zu berücksichtigen, werden dabei Dispersionskorrekturen zur semiempirischen Energie hinzugefügt.

²Er kann als massegewichteter Beitrag zur PES hinzugerechnet werden.

³Der Coriolis-Kopplungsoperator $\hat{\pi}_\alpha = -i \sum_{rs} C_{rs}^\alpha q_r \frac{\partial}{\partial q_s}$ enthält einen Differentialoperator nach den Koordinaten und eine Coriolis-Kopplungskonstante [97].

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

VAM-Terme klein, weshalb sie dann häufig vernachlässigt werden können. Der modifizierte Trägheitstensor

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{ijk} \zeta_{ik}^{\alpha} \zeta_{jk}^{\beta} q_i q_j \quad (2.69)$$

setzt sich aus der Differenz des Trägheitsmoments I und den Auslenkungen zusammen, die mit den Coriolis-Kopplungskonstanten ζ gewichtet werden [96]. Die Kopplungsterme $\mu_{\alpha\beta}$ können wieder anhand einer Mehrmoden-Entwicklung

$$\mu_{\alpha\beta} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{I_{\alpha\beta}} + \sum_i^{3M-6} \mu_{\alpha\beta}(q_i) + \sum_{i<j}^{3M-6} \mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j) + \dots \quad (2.70)$$

mit den entsprechenden Differenzflächen

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i) = \left(I'_{\alpha\beta}(q_i) \right)^{-1} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{I_{\alpha\beta}} \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j) &= \left(I'_{\alpha\beta}(q_i, q_j) \right)^{-1} - \sum_{r \in i, j}^{3M-6} \mu_{\alpha\beta}(q_r) - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{I_{\alpha\beta}} \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.72)$$

approximiert werden. Im Grenzfall einer vollständigen Mehrmoden-Entwicklung wären die Kopplungsterme wieder exakt. Die Korrekturen durch Terme höherer Ordnung liegen dabei im Bereich der Standardabweichung der zugrunde liegenden Elektronenstrukturrechnungen einer guten Potentialfläche, weshalb diese Reihe in vielen Fällen bereits nach dem Term nullter Ordnung abgebrochen werden kann [100].¹

2.3.3.1 Vergleich von elektronischen und vibratorischen Methoden

Es gibt einige Ähnlichkeiten bei der mathematischen Beschreibung der Methoden zur Berechnung von Schwingungen bzw. elektronischer Energien. Deshalb können bereits bekannte Konzepte aus vorhandenen elektronischen Theorien in manchen Fällen übernommen werden. Auf die Analogien zu elektronischen Methoden wird

¹Auch um die Gleichungen möglichst verständlich und übersichtlich zu halten, werden VAM-Terme im nachfolgenden Formalismus vernachlässigt.

2. THEORIE

bei den korrespondierenden Schwingungsverfahren näher eingegangen. Dagegen sind die Unterschiede zwischen beiden Theorien in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Der

Tabelle 2.2: Unterschiede im Ansatz der beiden verschiedenen Formalismen.

| Formalismus | elektronischer Fall | Schwingungsproblem |
|----------------|------------------------------|------------------------------|
| Potentialform | Ein- & Zweiteilchenoperator | Operatoren höherer Ordnung |
| Teilchen | ununterscheidbare Elektronen | unterscheidbare Normalkoord. |
| Nebenbedingung | Orthonormalitätsbedingung | Normalitätsbedingung |

Hauptunterschied liegt im Charakter der Teilchen, da Elektronen nicht unterscheidbar sind, während die Normalkoordinaten eindeutig unterschieden werden können. Die Operatoren höherer Ordnung führen außerdem dazu, dass viele Kopplungsterme im Schwingungsproblem einen Beitrag zur Energie liefern.

2.3.3.2 Selbstkonsistente Schwingungsmethoden - *Vibrational Self-Consistent Field Theory*

Die *vibrational self-consistent field* (VSCF) Theorie [79, 80, 87, 101–107] basiert auf dem Watson-Operator (2.67), der Potentialentwicklung (2.58) und einem einfachen Hartree-Produkt¹ von Einmoden-Schwingungswellenfunktionen (Modals)

$$\Phi^{\mathbf{n}}(\mathbf{q}) = \prod_i^{3M-6} \varphi_i^{n_i}(q_i) \quad (2.73)$$

für die Gesamtwellenfunktion. Dabei ist \mathbf{n} der $3M - 6$ dimensionale Besetzungszahlenvektor (*occupation number vector* - ONV), der alle Quantenzahlen n_i enthält, die zu den entsprechenden Modals $\varphi_i^{n_i}(q_i)$ gehören. Im Gegensatz zur HF-Methode (Kap. 2.2.1) ist hier, aufgrund der Unterscheidbarkeit der Modals, kein Antisymmetrisierungsoperator nötig. Über die Definition der von Normalkoordinaten q_i

¹Im weiteren Verlauf werden solche Produkte auch als Konfigurationen bezeichnet.

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

abhängigen Einteilchen- und Mehrteilchenoperatoren

$$\hat{h}_i(q_i) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V_i(q_i) \quad (2.74)$$

$$\hat{h}_{ij}(q_i, q_j) = V_{ij}(q_i, q_j) \quad (2.75)$$

$$\hat{h}_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) \quad (2.76)$$

...

kann der Watson-Operator dann in die kompaktere Form

$$\hat{H} = \sum_i^{3M-6} \hat{h}_i(q_i) + \sum_{i<j}^{3M-6} \hat{h}_{ij}(q_i, q_j) + \sum_{i<j<k}^{3M-6} \hat{h}_{ijk}(q_i, q_j, q_k) + \dots \quad (2.77)$$

überführt werden. Hier treten nicht nur Zweiteilchenoperatoren wie im elektronischen Problem, sondern auch Operatoren höherer Ordnung auf. Das kann die technische Berechnung der Matrixelemente in den nachfolgenden Korrelationsverfahren aufwendig machen.

Der VSCF-Energieausdruck

Nach dem Einsetzen des Watson-Operators (2.77) in den Energieerwartungswert ergibt sich:

$$E^{\text{VSCF}} = \langle \Psi^n | \hat{H} | \Psi^n \rangle = \langle \Psi^n | \sum_i^{3M-6} \hat{h}_i + \sum_{i<j}^{3M-6} \hat{h}_{ij} + \sum_{i<j<k}^{3M-6} \hat{h}_{ijk} + \dots | \Psi^n \rangle \quad (2.78)$$

Aufgrund des multiplikativen Charakters des Hartree-Ansatzes für die Wellenfunktion, können alle Funktionen separiert werden, auf die der Operator im Integral nicht wirkt:

$$\begin{aligned} E^{\text{VSCF}} &= \sum_i^{3M-6} \langle \varphi_i^{n_i} | \hat{h}_i | \varphi_i^{n_i} \rangle \prod_{j \neq i}^{3M-7} \langle \varphi_j^{n_j} | \varphi_j^{n_j} \rangle + \sum_{i<j}^{3M-6} \langle \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \rangle \prod_{k \neq i,j}^{3M-8} \langle \varphi_k^{n_k} | \varphi_k^{n_k} \rangle \\ &+ \sum_{i<j<k}^{3M-6} \langle \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle \prod_{l \neq i,j,k}^{3M-9} \langle \varphi_l^{n_l} | \varphi_l^{n_l} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.79)$$

Alle Modals, die nicht im Operator enthalten sind, werden zu einem Produkt über Überlappungsintegrale zusammengefasst und ergeben im VSCF-Verfahren immer Eins. Es ist klar, dass die Berechnung der Integrale über die Mehrteilchenoperatoren die aufwendigste ist.

2. THEORIE

Die Optimierung der Modals

Mithilfe der Normierungsbedingung der Modals $\langle \varphi_i^{n_i} | \varphi_i^{n_i} \rangle = 1$ wird der *Lagrangian*

$$L = E^{\text{VSCF}} - \sum_i^{3M-6} \varepsilon_i (\langle \varphi_i^{n_i} | \varphi_i^{n_i} \rangle - 1) \quad (2.80)$$

mit den *Lagrange*-Multiplikatoren ε_i aufgestellt. Nach Einsetzen von Gl. (2.79) und der Variation der Modals zur Minimierung des Funktionals, folgt daraus eine Stationaritätsbedingung, die zu den optimierten Modals führt, wenn

$$\begin{aligned} \partial L = & \sum_i^{3M-6} [\langle \partial \varphi_i^{n_i} | \hat{h}_i | \varphi_i^{n_i} \rangle + c.c.] + \sum_{i < j}^{3M-6} [\langle \partial \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \rangle \\ & + \langle \varphi_i^{n_i} \partial \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \rangle + c.c.] + \sum_{i < j < k}^{3M-6} [\langle \partial \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle \\ & + \langle \varphi_i^{n_i} \partial \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle + \langle \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \partial \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_i^{n_i} \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle + c.c.] \\ & - \sum_i^{3M-6} [\varepsilon_i \langle \partial \varphi_i^{n_i} | \varphi_i^{n_i} \rangle + c.c.] + \dots \end{aligned} \quad (2.81)$$

verschwindet.¹ Da diese Bedingung für beliebige Variationen erfüllt sein muss bzw. der Watson-Operator hermitesch ist und deshalb nur reelle Eigenwerte haben kann, vereinfachen sich die Gleichungen zu

$$\hat{h}_i | \varphi_i^{n_i} \rangle + \sum_j \langle \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_j^{n_j} \rangle | \varphi_i^{n_i} \rangle + \sum_{j < k} \langle \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_k^{n_k} \varphi_j^{n_j} \rangle | \varphi_i^{n_i} \rangle = \varepsilon_i | \varphi_i^{n_i} \rangle. \quad (2.82)$$

Mehrdimensionale Eigenwertprobleme von diesem Typ lassen sich nicht weiter analytisch lösen. Es wurden darum verschiedene Verfahren entwickelt, die eine numerische Lösung ermöglichen [108–110]. Dazu wird ein effektives Potential

$$\bar{V}_i^{\mathbf{n}} = \sum_j \langle \varphi_j^{n_j} | \hat{h}_{ij} | \varphi_j^{n_j} \rangle + \sum_{j < k} \langle \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} | \hat{h}_{ijk} | \varphi_j^{n_j} \varphi_k^{n_k} \rangle + \dots \quad (2.83)$$

definiert, welches die Wechselwirkung der Schwingungen einzelner Moden als gemittelte Wechselwirkung berücksichtigt.² Durch die Formulierung des eindimensionalen

¹Das Akronym *c.c.* steht für den entsprechenden komplex-konjugierten Ausdruck.

²Aufgrund der Verwendung dieses Potentials handelt es sich bei der VSCF-Methode um ein *mean-field*-Verfahren.

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

Fock-ähnlichen Operators

$$\hat{h}_i^{\mathbf{n}} = \hat{h}_i + \bar{V}_i^{\mathbf{n}} \quad (2.84)$$

lassen sich – ähnlich zum HF-Verfahren – die Bestimmungsgleichungen der Einteilchenwellenfunktionen

$$\hat{h}_i^{\mathbf{n}} |\varphi_i^{n_i}\rangle = \varepsilon_i^{n_i} |\varphi_i^{n_i}\rangle \quad (2.85)$$

formulieren. Um dieses Eigenwertproblem zu lösen, können Methoden wie die *Discrete Variablen Representation* (DVR) [108, 109] oder die *Finite basis representation* (FBR) verwendet werden [108]. Da jedoch das effektive Potential von den Lösungen der eindimensionalen Eigenwertgleichungen abhängt, muss die Optimierung der Modals – analog zur HF-Methode (vgl. Kap. 2.2.1) – iterativ erfolgen. Die anharmonischen Schwingungswellenfunktionen $\Phi^{\mathbf{n}}$ werden dann aus diesen Modals bestimmt. Eine geeignete Darstellung dieser Modalwellenfunktionen wird im Folgenden betrachtet.

Basissätze zur Modalbeschreibung

In Analogie zum LCAO-Verfahren der HF-Theorie (vgl. Kap. 2.2.1) wird in der Schwingungstheorie eine Linearkombination aus modenabhängigen Basisfunktionen χ_{μ_i} und entsprechenden Linearfaktoren $c_{\mu_i}^{n_i}$ zur Beschreibung eines Modals $\varphi_i^{n_i}$ verwendet:

$$|\varphi_i^{n_i}\rangle = \sum_{\mu_i} c_{\mu_i}^{n_i} |\chi_{\mu_i}(q_i)\rangle \quad (2.86)$$

Für die Basisfunktionen $\chi_{\mu_i}(q_i)$ wurden in der vorliegenden Arbeit verteilte Gauß-Funktionen

$$\chi_{\mu_i}(q_i) = \sqrt[4]{\frac{2A_{\mu_i}}{\pi}} \exp\left\{-A_{\mu_i}(q_i - \tilde{q}_{\mu_i})^2\right\} \quad (2.87)$$

verwendet, die jedoch nicht orthogonalisiert sind.¹ Die Verschiebung der Gauß-Funktion in q_i -Richtung wird durch \tilde{q}_{μ_i} , die Breite durch A_{μ_i} beschrieben.

¹Im Gegensatz dazu sind z.B. harmonische Oszillatorfunktionen orthogonal zueinander [21].

2. THEORIE

Nach Bestimmung der Modals kann daraus ihr eigener Energiebeitrag ε_i bzw. die Zustandsenergie E^n berechnet werden. Die Ausdrücke sind in Tabelle 2.3 einander gegenüber gestellt. Wie in der HF-Theorie auch, ist die Summe der

Tabelle 2.3: Verschiedene Energieausdrücke für die Berechnung von Modals und Schwingungszuständen.

| Energieausdruck | |
|-----------------|---|
| Modal | $\varepsilon_i = \langle \varphi_i^{n_i} \hat{h}_i \varphi_i^{n_i} \rangle + \langle \varphi_i^{n_i} \bar{V}_i^n \varphi_i^{n_i} \rangle$ |
| Zustand | $E^n = \sum_i \varepsilon_i^{n_i} - \frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i^{n_i} \bar{V}_i^n \varphi_i^{n_i} \rangle$ |

Modalenergien ε_i im VSCF-Verfahren nicht identisch mit der Gesamtenergie eines Schwingungszustands. Ihre Gemeinsamkeiten sollen hier nochmal stichpunktartig zusammengefasst werden:

- Der Operator enthält einen kinetischen Energie- und einen Potentialoperator
- Die Gesamtwellenfunktion wird über Produkte von Orbitalen/Modals beschrieben
- Die Variation der Orbitale/Modals basiert auf dem Variationsprinzip
- Reduktion eines mehrdimensionalen Problems auf viele eindimensionale
- Fock-artige Eigenwertgleichungen mit einem effektiven Potential

2.3.3.3 Störungstheorie - *Vibrational Møller - Plesset perturbation theory*

Mithilfe der Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung für das Schwingungsproblem (VMP2) [14–16, 111, 112] kann auf einfache Weise die Korrelation der Schwingungsmoden untereinander approximativ erfasst werden. Da die Herleitung

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

analog zur elektronischen Variante der MP2-Störungstheorie erfolgt, sei hier auf Kapitel 2.2.2.1 verwiesen. Darauf aufbauend wird für den ungestörten Operator

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i^{3M-6} (\hat{h}_i + \bar{V}_i^{\mathbf{n}}) \quad (2.88)$$

der VSCF-Operator aus dem vorherigen Kapitel eingesetzt. Mit dem Watson-Operator (2.77) nimmt der Störoperator dann die Form

$$\hat{H}' = V(\mathbf{q}) - \sum_i^{3M-6} (V_i + \bar{V}_i^{\mathbf{n}}) \quad (2.89)$$

an. Für den Energieausdruck wird eine Taylorreihe bis zur zweiten Ordnung angesetzt, woraus sich die VMP2-Energie¹

$$E_{\mathbf{n}_I}^{\text{VMP2}} = E_{\mathbf{n}_I}^{\text{VSCF}} + \sum_{J \neq I}^{N_{\text{Konf}}} \frac{|\langle \Phi^I | \hat{H}' | \Phi^J \rangle|^2}{\Upsilon_I - \Upsilon_J} \quad (2.90)$$

als die Summe der VSCF-Energie und einem Korrekturterm ergibt. Dabei ist Υ_I die Summe der Modalenergien für den Zustand I und N_{Konf} die Zahl der einbezogenen Konfigurationen. Enthält die Potentialentwicklung (2.58) höhere Kopplungsterme, müssen auch die entsprechenden höheren Anregungen berücksichtigt werden. Im elektronischen Fall tragen hingegen, aufgrund der Brillouin-Bedingung und der Slater-Condon-Regeln, nur Zweifachanregungen bei (vgl. Kap. 2.2.2.1). Dennoch ist der Rechenaufwand der VMP2-Methode sehr klein, weshalb sie sich gut für Selektionsverfahren eignet, mit denen der Konfigurationsraum effizient nach wichtigen Termen durchsucht werden kann (Kap. 2.3.3.4). Sie versagt allerdings bei problematischen Fällen wie z.B. Fermi- oder Darling-Dennison-Resonanzen, d.h. wenn die Energiedifferenz im Nenner von Gl. (2.90) sehr klein wird [16]. Da die Zustandsdichte von Schwingungsniveaus deutlich höher als die von elektronischen Niveaus ist, treten solche Schwierigkeiten hier viel häufiger auf.² Dann liefert die VMP2-Methode keine zuverlässigen Ergebnisse mehr und auch die Hinzunahme

¹Der Vektor \mathbf{n}_I enthält die Besetzungszahlen des Zustands I .

²Bei speziellen Ausnahmen, wie z.B. Übergangsmetallverbindungen wird die Zustandsdichte auch im elektronischen Problem sehr hoch.

2. THEORIE

von störungstheoretischen Termen höherer Ordnung kann diese Komplikationen nicht beheben [16].

2.3.3.4 Konfigurationswechselwirkungsmethoden - *Vibrational configuration interaction*

Ein häufig verwendetes Verfahren zur Berechnung der Korrelationsbeiträge von Schwingungen ist die *vibrational configuration interaction* (VCI) Methode [10–13, 77]. Die Erzeugung angeregter Konfigurationen geschieht – wie im VMP2-Verfahren – auf Basis der zuvor optimierten VSCF-Modals und einer Referenzwellenfunktion. Diese Referenzwellenfunktion kann entweder die des Schwingungsgrundzustands oder eine für jeden Zustand spezifische sein. Zustandsspezifische VCI-Rechnungen besitzen aufgrund der speziell für den entsprechenden Zustand optimierten Modals eine schnellere Konvergenz bzw. oft einen geringeren Speicher- und Rechenaufwand, wohingegen die Orthogonalität der resultierenden VCI-Wellenfunktionen in grundzustandsbasierten VCI-Rechnungen erhalten bleibt [9]. Diese wird in beiden Fällen als Linearkombination

$$\Psi^{\text{VCI}} = \sum_I^{N_{\text{Konf}}} c_I \Phi^I = c_0 \Phi^0 + \sum_S c_S \Phi^S + \sum_D c_D \Phi^D + \sum_T c_T \Phi^T + \dots \quad (2.91)$$

der unterschiedlich angeregten Konfigurationen – analog zum elektronischen CI-Verfahren (Kap. 2.2.2.2) – angesetzt. Die Minimierung der Energie kann dann wiederum anhand eines variationellen Verfahrens und der Normierungsbedingung $\langle \Psi^{\text{VCI}} | \Psi^{\text{VCI}} \rangle = 1$ erfolgen. Auch das entsprechende Eigenwertproblem, das für jeden Schwingungszustand gelöst werden muss, kann in der Matrixschreibweise

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{E}\mathbf{c} \quad (2.92)$$

formuliert werden. Die Energieeigenwerte sind in der Diagonalmatrix \mathbf{E} enthalten und die Matrix \mathbf{H} setzt sich aus den Elementen

$$H_{IJ} = \left\langle \prod_k^{3M-6} \varphi_k^{n_k^I} \left| -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \sum_i \sum_r p_r^{(i)} q_i^r + \sum_{i < j} \sum_{rs} p_{rs}^{(ij)} q_i^r q_j^s + \dots \right| \prod_k^{3M-6} \varphi_k^{n_k^J} \right\rangle \quad (2.93)$$

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

bei der hier exemplarisch gezeigten polynombasierten Repräsentierung des Potentials zusammen. Sie werden dabei also aus Integralen über die Auslenkungen der Schwingungen q_i^r, q_j^s, \dots mit den Polynomkoeffizienten $p_r^{(i)}, p_{rs}^{(ij)}, \dots$ bzw. der kinetischen Energie aufgebaut [20, 81].

Die Diagonalisierung einer *full*-VCI-Matrix würde für einen bestimmten Satz an Modals die bestmögliche Energie eines Schwingungszustands liefern. Diese Berechnung ist für größere Moleküle in der Regel leider nicht in einer endlichen Zeit durchführbar und es müssen höhere Terme in der Entwicklung (2.91) vernachlässigt werden. Die im Watson-Operator auftauchenden Mehrteilchenoperatoren sind jedoch dafür verantwortlich, dass in dieser Entwicklung die Vierfachanregungen noch einen wichtigen Beitrag haben und darum berücksichtigt werden müssen. Das Größenkonsistenzproblem spielt dadurch im VCI-Verfahren zwar nur eine untergeordnete Rolle, aber die Berechnung eines VCI-Matrixelements wird infolge dieser Beiträge sehr aufwendig. Außerdem steigt mit der Systemgröße auch die Größe der VCI-Matrix sehr schnell an und es mussten Prozeduren entwickelt werden, die den Konfigurationsraum verkleinern [13]. Solche Prozeduren wurden im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und werden in Kapitel 3.3.1.2 vorgestellt.

Konfigurationsselektion im VCI-Verfahren

In der Entwicklung der Wellenfunktion Ψ^{VCI} (Gl. 2.91) sind normalerweise auch viele Konfigurationen enthalten, die effektiv nicht zur VCI-Wellenfunktion beitragen. Ihre Entwicklungskoeffizienten c_I sind sehr klein und es ist von Vorteil, nur die Terme zu berechnen, die einen wesentlichen Anteil an der Gesamtenergie haben. Um diese Konfigurationen auszuwählen, wird auf Basis der schnellen VMP2-Methode (Kap. 2.3.3.3) ihr Beitrag zur Korrelationsenergie abgeschätzt [13]. Eine solche Selektion berücksichtigt jedoch nur die direkte Wechselwirkung und ein Selektionsfehler wird in die Ergebnisse eingeführt. Durch ein iteratives Verfahren, das eine approximative VCI-Wellenfunktion aufbaut und sukzessive verbessert, kann dieses

2. THEORIE

Problem gelöst werden [81, 113]. Der Einfluss einer Testkonfiguration¹ Φ^J auf die Referenzkonfigurationen Φ^K wird dabei anhand des Selektionkriteriums

$$v_J^{(a)} = \frac{\left| \sum_{K \in \{a\}} c_K^{(a)} \langle \Phi^K | \Delta H | \Phi^J \rangle \right|^2}{\epsilon^{(a)} - \Upsilon^J} \quad (2.94)$$

berechnet. Im Nenner geht die Differenz aus $\epsilon^{(a)}$ (VMP2-Energiebeitrag der Referenzwellenfunktion der Iteration a) und Υ^J (Beitrag von Konfiguration J) ein. Solange der Energiewert von $v_J^{(a)}$ über einem für die Selektion festgelegten Grenzwert liegt werden weitere Testkonfigurationen zu dem Satz an selektierten Konfigurationen hinzugenommen und (erneut) diagonalisiert. Auf diese Weise können sowohl die Wechselwirkungen der selektierten Konfigurationen untereinander als auch die indirekten Wechselwirkungen mit der Referenzkonfiguration erfasst werden. In Kapitel 3.3.1.2 wird auf die weiterentwickelte Prozedur näher eingegangen.

2.3.3.5 Selbstkonsistente Multikonfigurationsmethoden - *Vibrational multi-configuration self-consistent field theory*

Es gibt verschiedene Ansätze, gleichzeitig die Modals sowie den Konfigurationsraum zu optimieren. Die wahrscheinlich bekannteste, die *multi-configuration time-dependent Hartree* (MCTDH) Methode [21, 114, 115], löst die zeitabhängige Schrödingergleichung. Die *vibrational multi-configuration self-consistent field* (VMCSCF) Theorie [19, 116–118] kann als statische Variante davon angesehen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Verfahren weiterentwickelt, das genau wie die Methoden aus den Kapiteln 2.3.3.2–2.3.3.4 auf dem Watson-Operator (Gl. (2.67)) für nicht-lineare und nicht-rotierende, mehratomige Moleküle [19, 118] basiert. Während im VSCF-Verfahren (vgl. Kap. 2.3.3.2) die Wellenfunktion für eine Konfiguration I als Produkt von Modals $\varphi_i^{n_i^I}$ (2.73) angesetzt wird, ist sie in der *vibrational multi-configuration self-consistent field* (VMCSCF) Theorie gemäß

$$\Psi = \sum_I^{N_{\text{Konf}}} c_I \prod_i^{3M-6} \varphi_i^{n_i^I} = \sum_I^{N_{\text{Konf}}} c_I \Phi^I. \quad (2.95)$$

¹Als Testkonfigurationen werden die noch nicht getesteten Konfigurationen verwendet.

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

als eine Linearkombination von Hartree-Produkten und der entsprechenden Konfigurationskoeffizienten c_I – analog zur VCI-Methode (vgl. Kap. 2.3.3.4) – definiert. Sie unterscheidet sich jedoch von der VCI-Methode durch eine zusätzliche Optimierung der Modals. Der Energieerwartungswert des Verfahrens nimmt nach dem Einsetzen der Wellenfunktion Ψ und des Operators \hat{H} (2.77) die mathematische Form

$$E^{\text{VMCSCF}} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{IJ}^{N_{\text{Konf}}} c_I c_J \langle \Phi^I | \hat{H} | \Phi^J \rangle = \sum_{IJ}^{N_{\text{Konf}}} c_I c_J \left[\sum_i^{3M-6} \langle \Phi^I | \hat{h}_i | \Phi^J \rangle + \sum_{i<j}^{3M-6} \langle \Phi^I | V_{ij} | \Phi^J \rangle + \sum_{i<j<k}^{3M-6} \langle \Phi^I | V_{ijk} | \Phi^J \rangle + \dots \right] \quad (2.96)$$

an, die identisch zum entsprechenden VCI-Ausdruck ist. Die enthaltenen Konfigurationen Φ^I der linearen Entwicklung (2.95) erfüllen die Orthonormalitätsbedingung:

$$\sum_{IJ}^{N_{\text{Konf}}} c_I c_J \langle \Phi^I | \Phi^J \rangle = \sum_{IJ}^{N_{\text{Konf}}} c_I c_J \prod_i^{3M-6} \delta_{n_i^I n_i^J} = \sum_I^{N_{\text{Konf}}} c_I^2 = 1 \quad (2.97)$$

Mithilfe dieser Beziehungen kann eine Hierarchie von sogenannten Kopplungskonstanten und Dichtematrizen eingeführt werden [119], die eine kompakte Schreibweise der analytischen Gleichungen ermöglichen. Für ihre Berechnung wurden weiterentwickelte Algorithmen implementiert, die im Folgenden beschrieben werden.

Kopplungskonstanten und Dichtematrizen

Die Information, welches Modal einer Konfiguration wie hoch angeregt ist, wird im Besetzungszahlenvektor \mathbf{n} erfasst. Dieser ist nach der Einführung von mehrdimensionalen Kopplungskonstanten [119]

$${}^1\Gamma_{i,rs}^{IJ} = \delta_{rn_i^I} \delta_{sn_i^J} \prod_{j \neq i}^{3M-7} \delta_{n_j^I n_j^J} \quad (2.98)$$

$${}^2\Gamma_{ij,rsuv}^{IJ} = \delta_{rn_i^I} \delta_{sn_i^J} \delta_{un_j^I} \delta_{vn_j^J} \prod_{k \neq i,j}^{3M-8} \delta_{n_k^I n_k^J} \quad (2.99)$$

...

in letzteren enthalten, die ihrerseits aus Kronecker-Deltas bestehen und ein Kriterium dafür liefern, ob ein Integral berechnet werden muss. Das ist nur dann der

2. THEORIE

Fall, wenn das Produkt der Kronecker-Deltas ($\prod_{j \neq i} \delta_{n_j^I} \delta_{n_j^J}$) zwischen den Besetzungszahlenvektoren \mathbf{n}_I und \mathbf{n}_J der Konfiguration I und J nicht verschwindet. Die Kontraktion der Kopplungskonstanten mit den Konfigurationskoeffizienten c_I und c_J führt zu den Dichtematrizen

$${}^1\Gamma_i^{rs} = \sum_{IJ}^{N_{\text{Konf}}} c_I c_J {}^1\Gamma_{i,rs}^{IJ} \quad (2.100)$$

$${}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} = \sum_{IJ}^{N_{\text{Konf}}} c_I c_J {}^2\Gamma_{ij,rsuv}^{IJ} \quad (2.101)$$

...

die hier für den eindimensionalen Fall gezeigt sind. Infolgedessen wird der Ausdruck für den Energieerwartungswert

$$E = \sum_{IJ}^{N_{\text{Konf}}} c_I c_J \left[\sum_i^{3M-6} \sum_{rs} {}^1\Gamma_{i,rs}^{IJ} \langle \varphi_i^r | \hat{h}_i | \varphi_i^s \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3M-6} \sum_{rsuv} {}^2\Gamma_{ij,rsuv}^{IJ} \langle \varphi_i^r \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_i^s \varphi_j^v \rangle + \frac{1}{6} \sum_{ijk}^{3M-6} \sum_{rsuvxy} {}^3\Gamma_{ijk,rsuvxy}^{IJ} \langle \varphi_i^r \varphi_j^u \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_i^s \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle + \dots \right] \quad (2.102)$$

sehr kompakt, was sich vorteilhaft auf den Formalismus auswirkt, denn damit kann nun ein mehrdimensionales *Lagrange*-Funktional für die Optimierung von Modals und Konfigurationskoeffizienten konstruiert werden.

Lagrange-Funktional

Die Orthonormalität der Modals und die Normierung der Konfigurationskoeffizienten gehen dabei als Nebenbedingung in das Funktional

$$L = E - \lambda \left(\sum_I^{N_{\text{Konf}}} c_I^2 - 1 \right) - \sum_i^{3M-6} \sum_{rs} \varepsilon_i^{rs} (\langle \varphi_i^r | \varphi_i^s \rangle - \delta_{rs}) \quad (2.103)$$

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

mit ein. Nach dessen Differenzierung, dem Ausnutzen der Symmetriebeziehungen in den Dichtematrizen [56, 57, 118] und nach geeignetem Umformen wird

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_i^{3M-6} \sum_{rs} \langle \delta \varphi_i^r | \left[{}^1\Gamma_i^{rs} \hat{h}_i + \sum_j^{3M-6} \sum_{uv} {}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} \langle \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_j^v \rangle \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{jk}^{3M-6} \sum_{uvxy} {}^3\Gamma_{ijk}^{rsuvxy} \langle \varphi_j^u \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle + \dots \right] | \varphi_i^s \rangle \\ & - \sum_i^{3M-6} \sum_{rs} \langle \delta \varphi_i^r | \varepsilon_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle \end{aligned} \quad (2.104)$$

erhalten. Da diese Gleichungen für beliebige i erfüllt sein müssen, können sie unabhängig voneinander gelöst werden. Dadurch kann ein Fock-ähnlicher-Operator

$$\begin{aligned} \hat{f}_i^{rs} = & {}^1\Gamma_i^{rs} \hat{h}_i + \sum_j^{3M-6} \sum_{uv} {}^2\Gamma_{ij}^{rsuv} \langle \varphi_j^u | V_{ij} | \varphi_j^v \rangle \\ & + \frac{1}{2} \sum_{jk}^{3M-6} \sum_{uvxy} {}^3\Gamma_{ijk}^{rsuvxy} \langle \varphi_j^u \varphi_k^x | V_{ijk} | \varphi_j^v \varphi_k^y \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.105)$$

definiert werden. Für Mode i und jedes Paar (r, s) ist also ein spezieller Operator vorhanden, mit dem nun die VMSCF-Gleichungen

$$\sum_s \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle = \sum_s \varepsilon_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle \quad (2.106)$$

so niedergeschrieben werden können, dass die Analogie zur Fock-Gleichung unverkennbar wird. Der wesentliche Unterschied ist hier die Summe über s , die verhindert, dass das Problem in ein Eigenwertproblem transformiert werden kann. Auch deshalb wird die Ähnlichkeit zu den besprochenen, elektronischen Problemen (vgl. Kap. 2.2.2.4) und der iterativen Optimierung der Parameter deutlich. Es liegt daher nahe, die bereits vorgestellten Algorithmen zur Lösung der gekoppelten Gleichungen zu verwenden.

Optimierung der Einteilchenwellenfunktionen

Die gesuchten Modals φ_i^s , welche die VMSCF-Gleichungen (2.106) lösen, müssen auch die Hermitezitätsbedingung

$$\varepsilon_i^{rs} \stackrel{!}{=} \varepsilon_i^{sr} \quad (2.107)$$

2. THEORIE

erfüllen. Mit einer unitären Transformation der ursprünglichen VSCF-Modals φ_i^t können die optimierten Modals

$$|\varphi_i^{ts}\rangle = \sum_t U_{st}^i |\varphi_i^t\rangle \quad (2.108)$$

bestimmt werden. Dadurch wird gewährleistet, dass die Orthogonalität erhalten bleibt. In der hier zugrunde liegenden VMSCF-Theorie wird die Transformationsmatrix in einer Taylor-Reihe entwickelt und nach der ersten Ordnung abgebrochen. Wie schon bei der Optimierung des analogen MCSCF-Problems in der Elektronenstrukturtheorie (Gl. (2.48)) können dafür Jacobi-Rotationen verwendet werden. Es gibt jedoch Unterschiede der beiden Theorien bei der Definition des aktiven Raums und der Unterscheidbarkeit der Teilchen bzw. den Termen höherer Ordnung im Potentialoperator.

Aktiver und virtueller Raum

Für ein umfassendes Verständnis dieser Leitvorstellung muss die Definition von aktivem und virtuellem Raum bekannt sein. In Abbildung 2.2 ist schematisch veranschaulicht wie diese beiden Räume im VMSCF-Verfahren über die Höhe der Anregung im VCI-Raum bzw. virtueller Modals zusammengesetzt sind.¹ In dem hier illustrierten Beispiel besteht der aktive Raum aus dem Modal des Schwingungsgrundzustands und den ersten drei Obertönen jeder Mode, wohingegen der virtuelle Raum von den drei darüber liegenden Modals aufgebaut wird. Wie groß die beiden Räume sind, kann – unabhängig voneinander – in jeder VMSCF-Rechnung individuell gewählt werden. Die Variable r beschreibt im Folgenden ausschließlich Modals aus dem aktiven Raum, während sich s ebenfalls auf den virtuellen Raum bezieht.

¹Die beiden Oszillatoren der Moden i (blau) und j (rot) haben hier aus didaktischen Gründen den gleichen funktionalen Verlauf.

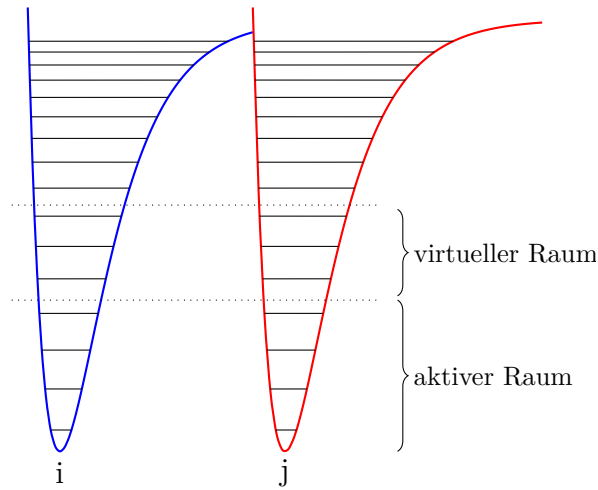


Abbildung 2.2: Visualisierung der Definition des aktiven und virtuellen Raums in der VMCSF-Methode.

Givens-Rotationen

Die verwendete Vorschrift zur Optimierung der Modals stammt aus der numerischen linearen Algebra und basiert auf Drehmatrizen. Dahinter stehen orthogonale Transformationen, die durch das „Einbetten“ von 2×2 Drehungen um den Winkel θ in quadratische Matrizen

$$G(r, s, \theta) = \begin{pmatrix} 1 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & \cos \theta & \dots & \sin \theta & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & -\sin \theta & \dots & \cos \theta & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (2.109)$$

konstruiert werden. Diese Givens-Rotations-Matrizen enthalten 2×2 Untermatrizen in den Zeilen bzw. Spalten r bzw. s , welche auch als Jacobi-Rotationen bekannt sind. Dabei werden also zwei Modals φ_i^r und φ_i^s miteinander gemäß

$$\begin{aligned} \varphi_i^{rs} &= \varphi_i^r \sin \vartheta_i^{rs} + \varphi_i^s \cos \vartheta_i^{rs} \\ \varphi_i^{r} &= \varphi_i^r \cos \vartheta_i^{rs} - \varphi_i^s \sin \vartheta_i^{rs} \end{aligned} \quad (2.110)$$

2. THEORIE

rotiert. Wenn die Startnäherung der Modals qualitativ ausreichend ist, führt eine Folge solcher Jacobi-Rotationen zur Erfüllung von Gl. (2.107). Sind die entsprechenden Rotationswinkel klein, so kann die Änderung im Operator \hat{f}_i^{rs} vernachlässigt werden [57] und die Differenz der optimierten Modalenergien

$$\varepsilon_i'^{rs} - \varepsilon_i'^{sr} \cong \sum_t \left[\langle \varphi_i'^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i'^t \rangle - \langle \varphi_i'^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i'^t \rangle \right] = 0 \quad (2.111)$$

verschwindet. Das Integral mit dem Operator \hat{f}_i^{st} dieser Differenz trägt im Falle einer Rotation zwischen einem Modal aus dem aktiven mit einem aus dem virtuellen Raum nicht bei, da in Dichtematrizen keine virtuellen Modals vorkommen dürfen. Nach Einsetzen der Rotationsgleichungen (2.110) in diesen Ausdruck, erhält man¹

$$\begin{aligned} \varepsilon_i'^{rs} - \varepsilon_i'^{sr} \cong & \sum_t \left[\cos \vartheta_i^{rs} \left(\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle \right) \right. \\ & + \sin \vartheta_i^{rs} \left(\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle \right) \left. \right] + (\cos \vartheta_i^{rs} - 1) \\ & \cdot \left[\cos \vartheta_i^{rs} \left(\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^s \rangle \right) \right. \\ & + \sin \vartheta_i^{rs} \left(\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^s \rangle \right) \left. \right] \\ & + \sin \vartheta_i^{rs} \left[\cos \vartheta_i^{rs} \left(\langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^s \rangle - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^r \rangle - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle \right) \right. \\ & \left. + \sin \vartheta_i^{rs} \left(\langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^r \rangle + \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^r \rangle - \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^s \rangle - \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.112)$$

mit dem Winkel ϑ_i^{rs} als gesuchte Größe. Diese Gleichungen sind nur noch von den ursprünglichen Modals abhängig und werden für ein Modalpaar (r, s) in den Mikroiterationen berechnet. Die Optimierung aller Modals auf Basis von Gl. (2.107) erfolgt also nicht gleichzeitig, sondern nach und nach durch eine iterative Folge von Jacobi-Rotationen. Dabei wird für jede Mode i lediglich jenes Modalpaar rotiert, welches jeweils den größten Absolutwert der Differenz $\varepsilon_i'^{rs} - \varepsilon_i'^{sr}$ liefert. Mit dem optimierten Satz an Modals werden die Matrixelemente zwischen Konfigurationen neu aufgebaut und die korrespondierende Matrix anschließend diagonalisiert, was als Makroiteration bezeichnet wird. Die Makro- und Mikroiterationen werden

¹In der ausführlichen Herleitung im Anhang B werden die ausmultiplizierten Zwischenschritte gezeigt.

2.3 Simulation molekularer Schwingungen

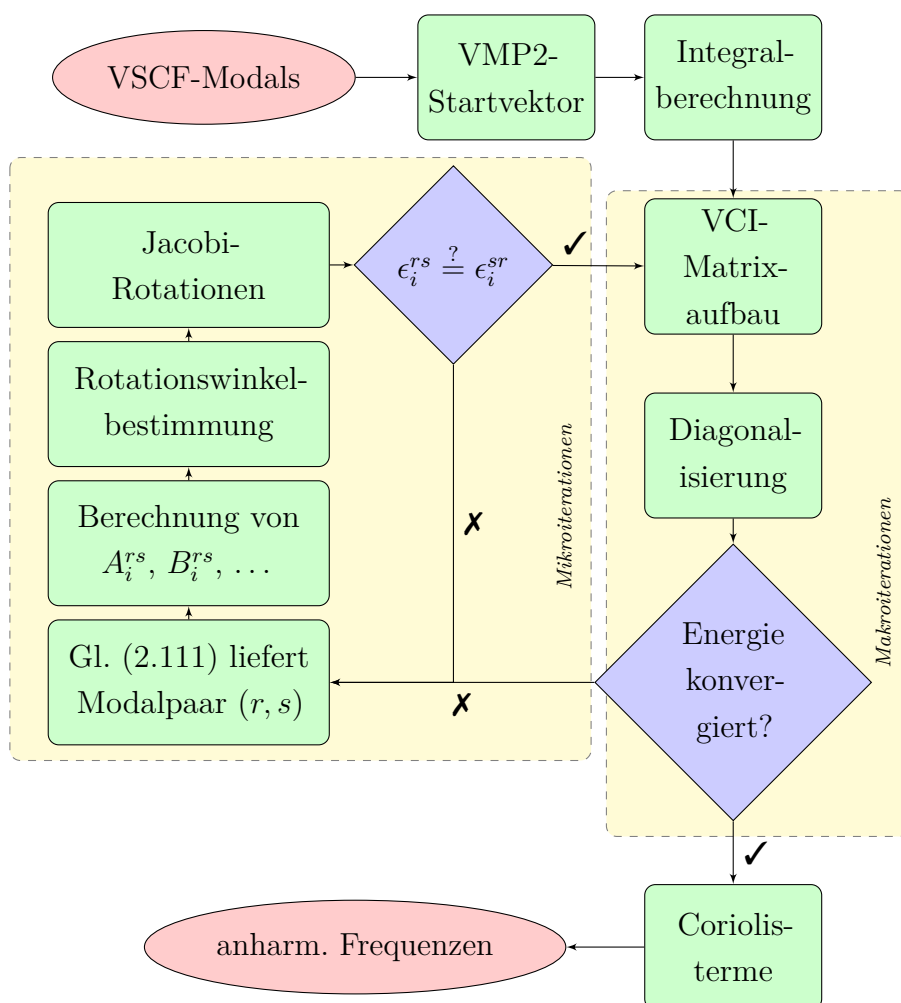


Abbildung 2.3: Flussdiagramm der elementaren Schritte des VMCSF-Algorithmus.

solange wiederholt, bis Konvergenz der Energie bzw. des Hermitezitätskriteriums erreicht ist. Zu guter Letzt werden die Matricelemente noch um die Coriolis-Kopplungsterme zwischen Schwingungen und Rotationen ergänzt bzw. ein letztes Mal diagonalisiert. Diese Prozedur wird für alle Schwingungszustände durchlaufen, wobei die angeregten Zustände als völlig unabhängig voneinander betrachtet werden können und die Berechnung deshalb einfach parallelisiert werden kann, was in Kapitel 3.3.1.4 thematisiert wird. In Abbildung 2.3 sind die elementaren Schritte dieses zweistufigen Algorithmus in einem Flussdiagramm visualisiert.

Nach dem Erfüllen des Hermitezitätskriteriums muss zwar die VCI-Matrix neu

2. THEORIE

aufgebaut und diagonalisiert werden, was jedoch nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im VMSCF-Verfahren ist, da die Konfigurationsräume normalerweise < 5.000 sind. Vielmehr dominieren die Mikroiterationen den rechnerischen Aufwand, vor allem wenn in problematischen Fällen viele Iterationsschritte nötig sind. Darum wurden effiziente Näherungen entwickelt, die bestimmte Terme aus Gl. (2.112) vernachlässigen.

Quadratische Näherung

Anhand trivialer trigonometrischer Beziehungen und der Näherung

$$\cos \vartheta_i^{rs} = \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta_i^{rs}} \approx 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs} \quad (2.113)$$

können die Kosinus-Funktionen in Gl. (2.112) substituiert und die resultierenden Terme als Potenzen von $\sin \vartheta_i^{rs}$ geschrieben werden [19, 118]. Die Vernachlässigung aller Sinus-Terme mit Potenzen dritter und höherer Ordnung führt zu der quadratischen Gleichung

$$A_i^{rs} \sin^2 \vartheta_i^{rs} + B_i^{rs} \sin \vartheta_i^{rs} + C_i^{rs} \approx 0 \quad (2.114)$$

mit den Koeffizienten A_i^{rs} , B_i^{rs} und C_i^{rs} . Eine ausführliche Herleitung dieser Ausdrücke ist im Anhang B zu finden. Quadratische Gleichungen wie in Gl. (2.114) können analytisch gelöst werden, um die beiden Lösungen für den gesuchten Rotationswinkel

$$\vartheta_i^{rs} = \arcsin \left[\frac{-B_i^{rs} \pm \sqrt{(B_i^{rs})^2 - 4A_i^{rs}C_i^{rs}}}{2A_i^{rs}} \right] \quad (2.115)$$

zu erhalten. Ein Algorithmus wählt hierbei automatisch immer den kleineren, reellen Rotationswinkel aus. Bei problematischen Moden kann diese quadratische Näherung jedoch zu Konvergenzproblemen führen und es müssen Terme höherer Ordnung bei der Nullstellensuche bzw. der Bestimmung des Rotationswinkels berücksichtigt werden. Solche Ansätze wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und werden in Kapitel 3.2 vorgestellt.

2.3.4 Andere störungstheoretische Verfahren - 2^{nd} -order vibrational perturbation theory

Die Schwingungsstörungstheorie zweiter Ordnung (VPT2) baut direkt auf der harmonischen Näherung auf, um dann anharmonische Schwingungskorrekturen von halbstarren Systemen zu berechnen [7, 120–130]. Hier wird der Watson-Operator (Gl. (2.67)) in Kombination mit einem quartischen Kraftfeld (QFF), d.h. einer Taylor-Entwicklung der Potentialfläche bis zur vierten Ordnung

$$V(q_1, \dots, q_{3M-6}) = \frac{1}{2} \sum_i^{3M-6} f_{ii} q_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_{ijk}^{3M-6} f_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \sum_{ij}^{3M-6} f_{iijj} q_i^2 q_j^2 \quad (2.116)$$

verwendet. Von den Kraftkonstanten f_{ii} , f_{ijk} und f_{iijj} sind die quartischen auf zwei unterschiedliche Indizes beschränkt. Für die Bestimmung dieser Kraftkonstanten müssen die dritten und vierten Ableitungen der Potentialfläche bzgl. den massegewichteten Normalkoordinaten

$$f_{ijk} = \frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \quad \text{und} \quad f_{ijkl} = \frac{\partial^4 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k \partial q_l} \quad (2.117)$$

gebildet werden [131]. Bei Systemen mit Resonanzen hat dieses Verfahren ohne Korrekturen allerdings Probleme, da oft Singularitäten auftreten, wenn Schwingungszustände nahezu entartet sind. Werden die Beiträge von (quasi-)Resonanzen in der störungstheoretischen Beschreibung vernachlässigt und stattdessen in einem zweiten Schritt durch eine variationelle Berechnung berücksichtigt, können diese Probleme in manchen Fällen behoben werden. Das führte zu der Entwicklung eines verallgemeinerten störungstheoretischen Ansatzes zweiter Ordnung (*generalized 2nd-order vibrational perturbation theory* (GVPT2)) [132–134]. Er erlaubt eine vollkommen automatisierte Implementierung, muss allerdings Kriterien beinhalten, die eine Resonanz definieren. Weiterentwickelte Methoden benötigen solche empirische Grenzwerte nicht mehr [131], womit neuerdings auch schnelle Berechnungen von thermodynamischen und spektroskopischen Größen mit einer Genauigkeit von 1 kJ mol⁻¹, 1 J mol⁻¹ bzw. 10 cm⁻¹ – entsprechend für Enthalpien, Entropien bzw. Schwingungsfrequenzen – ohne die Verwendung experimenteller Daten möglich

2. THEORIE

sind [131]. Derartige Verfahren liefern mit geringem Aufwand vergleichsweise akzeptable Schwingungsfrequenzen und sollen in Kapitel 4.4 mit Ergebnissen der implementierten Methoden dieser Arbeit verglichen werden.

3

Implementierung entwickelter Methoden

3.1 Motivation

Die meisten Methoden zur Berechnung molekularer Schwingungen basieren auf der harmonischen Näherung [31]. Da anharmonische Effekte jedoch oft einen großen Einfluss auf die Lage der Schwingungsbanden haben, sind Verfahren nötig wie sie in Kapitel 2.3.3.2 behandelt wurden, wenn eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Spektren erreicht werden soll. Die hohe Zustandsdichte im Schwingungsproblem führt aber oft dazu, dass die vorgestellten VSCF-Ansätze keinen guten Startpunkt mehr für korrelierte Wellenfunktion darstellen, da eine quantenmechanische Wechselwirkung der energetisch nahe beieinander liegenden Zuständen in sogenannten Resonanzen resultiert. In den Infrarot- (IR) oder Raman-Spektren findet dann eine Verschiebung der Energieniveaus und Intensitäten von Absorptionsbanden bzgl. der isolierten Übergänge statt [135]. Unterschieden wird hier zwischen Fermi-Resonanzen, die zwischen Fundamentalbanden und Obertönen bzw. Kombinationsbanden auftauchen, und Darling-Dennison-Resonanzen, die zwischen Obertönen und/oder Kombinationsbanden bestehen [136, 137]. Für die Entstehung einer solchen Resonanz müssen zwei Schwingungszustände derselben irreduziblen

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

Darstellung angehören und ähnliche Übergangsenergien besitzen. Durch eine Resonanz werden dann die höher liegenden Banden zu höheren und die tiefer liegenden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was schematisch in Abbildung 3.1 gezeigt ist. Dabei nimmt gleichzeitig die Intensität der schwächeren Mode zu und die der

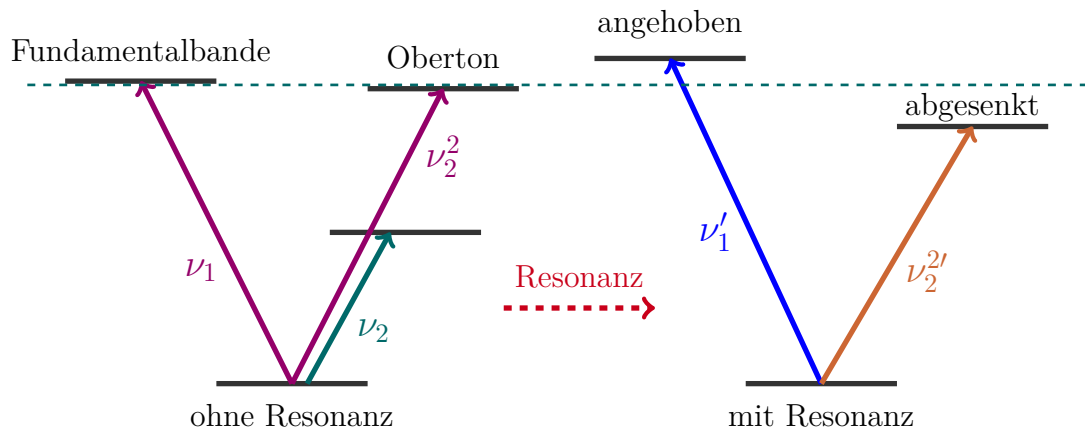


Abbildung 3.1: Idealisierte Aufspaltung zwischen der Fundamentalbande ν_1 und dem Oberton ν_2^2 nach einer Fermi-Resonanz.

stärkeren ab. Bei Molekülen mit Resonanzen kann es deshalb vorkommen, dass die resonierenden Schwingungszustände in den anschließenden Korrelationsrechnungen nicht mehr eindeutig einzelnen Schwingungen zuordenbar sind, da mehrere Konfigurationen für die Beschreibung wichtig werden. Kleine führende Koeffizienten in den Korrelationsrechnungen weisen auf einen derartigen Sachverhalt hin. In Multikonfigurationsverfahren werden darum die beteiligten Schwingungen als Linearkombinationen der ursprünglichen beschrieben und neben den Gewichtungsfaktoren der Konfigurationen ebenfalls die eindimensionalen Schwingungswellenfunktionen optimiert [118]. Durch diese erweiterte Flexibilität bei der Variation der Wellenfunktionen können weitere Korrelationseffekte erfasst werden.

Verbesserung selbstkonsistenter Multikonfigurationsmethoden

Die in Kapitel 2.3.3.5 beschriebenen Multikonfigurationsverfahren erfüllen die hohen Ansprüche an Robustheit und Geschwindigkeit zur Bestimmung geeigneter

Referenzwellenfunktionen der zu implementierenden, nachfolgenden Korrelationsmethoden nicht. Im ersten Teil wird daher die Zuverlässigkeit dieser Verfahren mit neuen Algorithmen für eine effizientere Rotationswinkelsuche verbessert. Durch fortgeschrittenere Ansätze finden zusätzliche Terme Berücksichtigung, die in bisherigen Methoden vernachlässigt wurden. Die hierfür realisierten Weiterentwicklungen werden in Kapitel 3.2 vorgestellt und die optimierte Konvergenz in Kapitel 4.2.1 diskutiert.

Entwicklung neuer Multireferenzverfahren

Im Anschluss ist ein Formalismus entwickelt worden, der es ermöglicht neue Multireferenzverfahren zur Berechnung dynamischer Korrelationseffekte, die eine Linearkombination aus verschiedenen Konfigurationen als Referenzwellenfunktion ansetzen, einzuführen. Bei diesem muss z.B. die Erzeugung angeregter Konfigurationen bzgl. aller Referenzkonfigurationen erfolgen. Die somit schnell wachsende Zahl an erzeugten Konfigurationen wurde durch die Einführung von Näherungen und leistungsfähigen Algorithmen – bei gleich bleibender Genauigkeit – klein gehalten. Das Dilemma zwischen Schnelligkeit und Genauigkeit wird in Kapitel 3.3.1.1 ausführlich behandelt. Großer Wert ist dabei auf eine benutzerfreundliche Handhabung des Programms gelegt worden. Auch deshalb kann ein kompakter Überblick über alle eingebauten Techniken und Prozeduren Kapitel 3.3.1 entnommen werden. Es wird außerdem gezeigt, dass die neuen Verfahren am schnellsten bzgl. des Korrelationsraums konvergieren.

Molekulare Testsysteme

Zur Überprüfung der Korrektheit aller implementierten Programme sind im letzten Teil Testrechnungen an Systemen durchgeführt worden, die von aktuellem Forschungsinteresse sind und genau die Probleme aufweisen, welche die neuen Methoden probater beschreiben. Die Ergebnisse der Tests sind in Kapitel 4 zu finden. Anhand von Molekülen mit starken Resonanzen, wie z.B. *cis*-Diimin, bei denen die

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

Referenzwellenfunktion innerhalb bisheriger Methoden nicht mehr wohldefiniert ist, wird gezeigt, dass die beteiligten Wechselwirkungen korrekt erfasst werden. Daneben werden auch eine Isomerenreihe mit der Summenformel C_4H_4 oder ionische Systeme, wie das vor kurzem diskutierte Propargyl-Kation [138] untersucht. Letzteres ist sensitiv bzgl. der Zusammensetzung des Korrelationsraums, wodurch der Einfluss des neuen Aufbaus des Konfigurationsraums genau untersucht werden kann. Eine Diskussion dieser Resultate wird in Kapitel 4.3 präsentiert.

3.2 Verbesserte Lösungsansätze für Multikonfigurationsmethoden

In Kapitel 2.3.3.5 wurde die quadratische Näherung zur Rotationswinkelsberechnung für die Erfüllung des Hermitezitätskriteriums (Gl. (2.107)) vorgestellt. Bei problematischen Moden und Resonanzen treten hierin gelegentlich Konvergenzprobleme auf, die jedoch mithilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahren gelöst werden können.

3.2.1 Kubische Näherung

Der Formalismus bei einer Berücksichtigung der Terme dritter Ordnung im Sinus wird im Anhang B ausführlich hergeleitet, wo auch die Bestimmungsgleichungen der Koeffizienten D_i^{rs} , A_i^{rs} , B_i^{rs} und C_i^{rs} für diesen Ansatz zu finden sind. Die analytische Lösung der resultierenden kubischen Gleichung

$$D_i^{rs} \sin^3 \vartheta_i^{rs} + A_i^{rs} \sin^2 \vartheta_i^{rs} + B_i^{rs} \sin \vartheta_i^{rs} + C_i^{rs} \approx 0 \quad (3.1)$$

ist allerdings komplizierter als die der quadratischen, da viele Rechenoperationen mit quadratischen und kubischen Wurzeln oder trigonometrischen Funktionen benötigt werden. Um dennoch die Nullstellen kubischer Gleichungen berechnen zu können, bestimmen manche Techniken z.B. die Eigenwerte einer quadratischen Matrix, die aus den Koeffizienten des Polynoms und einer Einheitsmatrix zusammengesetzt ist [139]. In dem weit verbreiteten Programmpaket MATLAB werden auf diese Weise kubische Gleichungen gelöst [140], was aber nicht immer der schnellste Weg sein muss. Der hier verwendete Algorithmus nutzt den Zwischenwertsatz von Bolzano [141], der die Existenz einer Nullstelle im Intervall $[a, b]$ einer reellen Funktion garantiert. Die Lage der reellen Nullstelle von Gl. (3.1), die bei Polynomen dritten Grades stets existieren muss, kann so in einem ersten Schritt abgeschätzt werden. In Abbildung 3.2 ist schematisch gezeigt, wie dieses Verfahren zu einem Intervall mit der Genauigkeit ϵ führt, in dem sich die Nullstelle befindet.

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

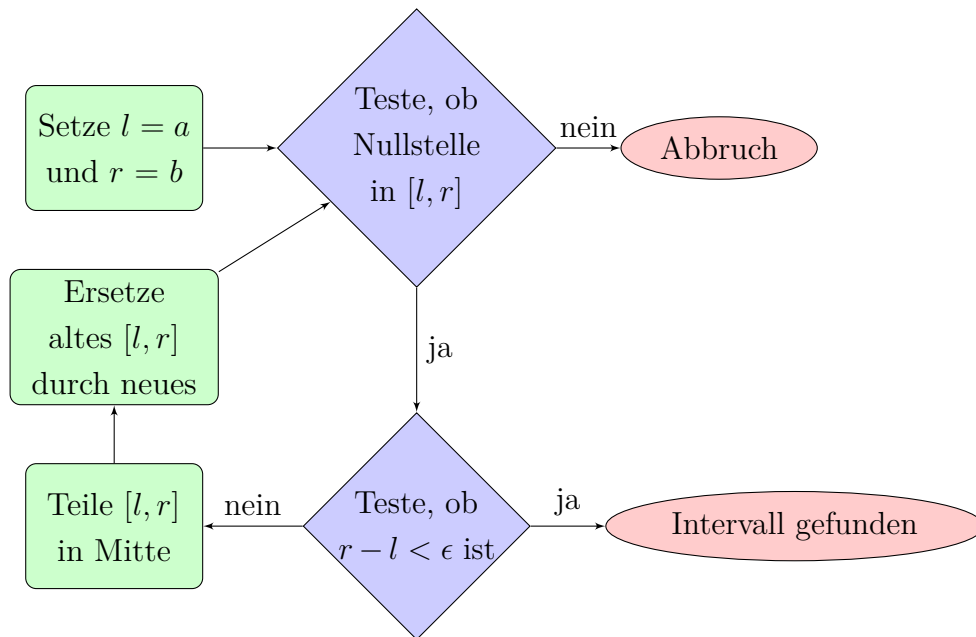


Abbildung 3.2: Flussdiagramm des implementierten Algorithmus zur numerischen Lösung der kubischen Gleichung.

Damit wird im Anschluss die Ordnung der kubischen Gleichung um eins reduziert, sodass nun die erhaltene quadratische Gleichung wie bereits besprochen gelöst werden kann, um die anderen beiden Nullstellen zu erhalten. Im Vergleich zur quadratischen Näherung wird eine verbesserte Konvergenz für bestimmte Schwingungen erwartet, was in Kapitel 4 diskutiert wird. Aus den bis zu drei verschiedenen Nullstellen einer kubischen Gleichung wählt am Ende eine eindeutige Vorschrift immer die, bzgl. $\vartheta_i^{r,s} = 0$, nächstliegende (betragsmäßig kleinste), reelle Nullstelle aus und stabilisiert so den Algorithmus. Das entspricht einer Rotation mit einem kleinen Winkel und stellt somit sicher, dass die ursprüngliche, funktionelle Form der rotierten Modals erhalten bleibt. Daneben sind die Änderungen in den Operatoren $\hat{f}_i^{r,s}$ bei kleinen Winkeln gleichermaßen klein, da sich die Beiträge der höherdimensionalen Terme aufgrund der kleinen Rotationswinkel und dem geringen Einfluss der ausgeführten Rotationen auf $\hat{f}_i^{r,s}$ für eine Mode i pro Mikroiteration nicht wesentlich verändern. Sie werden darum weiterhin vernachlässigt.

3.2.2 Numerische Berechnung

Sowohl die quadratische als auch die kubische Näherung vernachlässigen Terme aus Gl. (2.112), weshalb genauso Iterationen für die Rotationswinkelsuche notwendig sind. Das kann dazu führen, dass die Konvergenzgeschwindigkeit von Jacobi-Rotationen bei kritischen Moden sehr langsam ist. Für eine vollständig numerische Lösung der algebraischen Gleichungen (2.112) wurde infolgedessen ein Verfahren zur numerischen Nullstellensuche [142] implementiert und angepasst. Das Intervall $[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$ wird dabei in 360 Abschnitte geteilt und ausgehend von Null die Richtung bestimmt, welche zum Minimum führt. In dieser Richtung werden die Funktionswerte solange schrittweise überprüft, bis sie wieder zunehmen. Da das Minimum folglich zwischen dem letzten und drittletzten Abschnitt liegen muss, wird dieses Intervall wieder in $0,5^\circ$ -Schritten nach dem Minimum durchsucht. Diese Prozedur kann solange wiederholt werden, bis ein ausreichend genaues Ergebnis (10^{-12}) erhalten wird. Da periodische Funktionen entweder keine oder mehrere Nullstellen besitzen, kann – falls vorhanden – diejenige selektiert werden, die am nächsten am Ursprung liegt, um einen kleinen Rotationswinkel zu garantieren. Falls die Funktion keine Nullstelle hat oder die Intervallmitte zufällig im Ursprung liegt, wird diese spezielle Rotation übersprungen bzw. durch geeignete Techniken abgefangen. Dieser Algorithmus ist robuster als z.B. ein Bisektionsverfahren [143] und bestimmt vollautomatisch den minimalen Winkel, um die Modals zu rotieren. Ein einzelner Iterationsschritt ist zwar rechenaufwendiger als bei anderen Methoden, es sind jedoch viel weniger nötig. Die gesammte Rechenzeit der entwickelten Prozeduren hat sich somit je nach untersuchtem System nur um bis zu 10% unterschieden, was in Kapitel 4.2.1.1 gezeigt wird. Die Anwendung des numerischen Verfahrens zielt allerdings hauptsächlich auf problematische Fälle wie z.B. C-H-Streckschwingungen oder resonierende Banden. Eine automatisierte Auswahl, der entsprechend am besten geeigneten Prozedur, ist im Programm momentan nicht vorgesehen. In Kapitel 4.2.1.1 wird deshalb auf die Erfahrungen mit den unterschiedlichen Ansätzen eingegangen.

3.3 Multireferenzkorrelationsmethoden

Die Bestimmung optimierter Modals eines Satzes an Referenzkonfigurationen wurde in Kapitel 2.3.3.5 behandelt. Auf dieser Basis werden nun dynamische Korrelationseffekte zwischen verschiedenen Schwingungszuständen durch die Hinzunahme weiterer Konfigurationen und ihrer Wechselwirkung erfasst, um auch stark resonierende Zustände akkurat beschreiben zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Verfahren entwickelt, denen der bereits besprochene Watson-Operator (Gl. (2.67)) und seine Mehrmodenentwicklung (Gl. (2.58)) zugrunde liegen. Für eine ausführliche Diskussion dieser Ansätze sei auf das Kapitel 2.3 und die darin enthaltenen Literaturstellen verwiesen.

Technischer Ansatz

Da die implementierten Methoden auf einem bestehenden Programmteil aufbauen, wurde zunächst eine flexible Schnittstelle entwickelt, welche die Ein- und Ausgabe der benötigten Anwendungsdaten ermöglicht und unabhängig von der Computerarchitektur ist. Die zu übergebenden Daten werden dabei in eine binäre Datei auf die Festplatte des jeweiligen Rechners geschrieben und können anschließend von nachfolgenden Programmen eingelesen und verwendet werden. Neben den vom Benutzer definierten Einstellungen enthält dieses Protokoll Informationen über die berechneten VMSCF-Modals, die Koeffizienten der Referenzkonfigurationen und den Besetzungszahlenvektoren. Für eine möglichst benutzerfreundliche Handhabung des Programms wurde auch eine neue Treiberoutine implementiert, die sowohl die Reservierung des Hauptspeichers als auch das automatisierte Einlesen der erforderlichen Daten regelt. Es wurde stets darauf geachtet, Speicherplatz nur für unbedingt notwendigen Datenfelder zu allokiere und nicht verwendete Ressourcen wieder freizugeben. Alle entwickelten Methoden wurden in das Programmpaket MOLPRO [144] implementiert und werden im Folgenden näher erläutert. Die Regulierung von Programmparametern einer Rechnung erfolgt über spezielle Schlüsselbegriffe,

die im Handbuch¹ aufgelistet sind und der Benutzer in Form einer Textdatei an das Programm übergibt.

3.3.1 Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungsmethoden

Vibrational multi-reference configuration interaction theory

Wie in Kapitel 2.3.3.4 diskutiert wurde, kann eine Schwingungswellenfunktion bzgl. der Nullpunktsschwingung optimiert werden, um alle Zustandsenergien durch diese Wellenfunktion anzunähern. Dieser grundzustandsbasierte Ansatz konvergiert in der Regel aber langsamer als ein Verfahren, das die Schwingungszustände separat für jeden Zustand optimiert, weshalb der Fokus dieser Arbeit auf zustandsspezifischen Methoden liegt. In der *vibrational multi-reference configuration interaction* (VMRCI) Methode ist die Referenzwellenfunktion

$$\Psi^{\text{Ref}} = \sum_I^{N_{\text{Ref}}} c_I \prod_i^{3M-6} \varphi_i^{n_i^I}(q_i) = \Psi^{\text{VMCSCF}} \quad (3.2)$$

von der Zahl an Konfigurationen N_{Ref} einer zugrunde liegenden VMCSCF-Rechnung abhängig. Falls derartige Konfigurationsentwicklungen vollständig wären, würde eine Optimierung von Modals oder ein VMRCI-Verfahren zu keiner Verbesserung führen. Da eine vollständige Funktionenreihe allerdings schnell zu einem hohen Rechenaufwand führt und trotz der rasanten Progression der Rechenleistung moderner Computer nicht handhabbar ist, müssen geeignete Wege gefunden werden, die den Konfigurationsraum und damit die Dimensionalität des Problems einschränken. Dazu wurden in dieser Arbeit drei Kontrollgrößen eingeführt:

1. Die maximale Zahl gleichzeitiger Anregungen im VMRCI-Programm wird über den Parameter `CITYPE`² beschränkt. Diese Konvention führt zu der aus der Elektronenstrukturtheorie bekannten Hierarchie der *Singles* (S), *Doubles* (D), *Triples* (T), ... (`CITYPE=1,2,3,...`).

¹<http://www.molpro.net/info/2012.1/doc/manual/index.html>

²Programmspezifische Eingabeparamter werden im Schreibmaschinenstil dargestellt.

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

2. Der maximale Anregungsgrad eines einzelnen Modals innerhalb einer Mode wird durch LEVEX limitiert und als Anregungsniveau bezeichnet. Hoch angeregte Niveaus liefern oft nur einen kleinen Beitrag zu niedrig liegenden Banden und können durch diesen Schlüsselbegriff ausgeschlossen werden.
3. Die Summe aller gleichzeitiger Anregungsgrade darf CMAX nicht übersteigen. Dadurch können extrem hoch angeregte Konfigurationen in der Konfigurationsentwicklung außer Acht gelassen werden.

Während der Entwicklung des VMRCI-Programms sind außerdem viele Techniken und Unterprogramme eingegliedert worden, die nicht nur die Berechnung chemischer und physikalischer Eigenschaften, sondern auch eine Beschleunigung der bestehenden Routinen zum Ziel hatten. Die programmtechnischen Steuerungsparameter dieser Prozeduren sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Außerdem kann sich der Benutzer eine Liste mit allen wesentlichen Programmparametern anzeigen lassen (INFO=1), um einen Überblick über die Standardwerte zu gewinnen. Die Implementierung stützt sich auf die hergeleitete bzw. im Folgenden vorgestellte Theorie.

3.3.1.1 Erzeugung der Konfigurationen

Aufgrund der besonderen Definition des Referenzkonfigurationsraums erfolgt die Generierung angeregter Konfigurationen im VMRCI-Verfahren auf eine besondere Weise. Eine Zweifachanregung entspricht hier beispielsweise einer gleichzeitigen Anregung von zwei Schwingungsmoden bzgl. aller Referenzkonfigurationen, wohingegen im VCI-Verfahren nur in Bezug auf eine Referenzkonfiguration angeregt wird. Deshalb musste ein neuer Konfigurationsgenerator entwickelt werden, der sämtliche Anregungen, d.h. bezogen auf alle Referenzkonfigurationen, ermöglicht. Dabei muss außerdem die Erzeugung redundanter Konfigurationen ausgeschlossen werden, die sonst zu Konvergenzproblemen führen würden. Die bereits im VMCSF-Programm erfassten Konfigurationen dürfen hier also nicht noch einmal generiert werden. Die

3.3 Multireferenzkorrelationsmethoden

Tabelle 3.1: Übersicht über die wichtigsten implementierten Programmparameter, den voreingestellten Standardwerten (★) und ihre Wirkung.

| Schlüsselbegriff | Optionen | Standard | Wirkung |
|------------------|-------------|----------|---|
| TYPE | GRID | ★ | gitterbasierte VMRCI-Rechnung |
| | POLY | | polynombasierte VMRCI-Rechnung |
| VERSION | 3 | ★ | Konfigurationsraum wird durch Vor- selektion limitiert |
| | 4 | | VMRCI-Matrix im kompletten Konfi- gurationsraum aufbauen |
| NDIM | $n(\leq 4)$ | ③ | in der Potentialentwicklung bis zu n Schwingungen simultan korrelieren |
| CONT | $n(\leq 2)$ | ① | n -fache Vorkontraktion großer Arrays zur Berechnung der Integrale, um die Rechenzeit zu reduzieren |
| COMBI | n | 0 | alle 1.Obertöne und $\frac{n \times (n-1)}{2}$ Kombi- nationsbanden werden berechnet |
| VAM | 1-8 | ② | Berücksichtigung des Watson- Korrekturterms bzw. verschiedener Rotations-Schwg.-Kopplungsterme |
| DIPOLE | 1 | ① | Berechnung anharmonischer VMRCI- Intensitäten des Infrarotspektrums |
| ANALYZE | d | 0,0 | im Bereich von $d \cdot 100\%$ der be- trachteten Zustandsenergie werden alle VMRCI-Vektoren ausgegeben |
| MODALS | 0 | ★ | Verwendung von VMCSF-Modals |
| | 1 | | VSCF-Modals werden eingelesen |
| DIAG | CON | | konventioneller Diagonalisierer |
| | JAC | ★ | Jacobi-Davidson Diagonalisierer |
| | HJD | | wie JAC, mit I/O |

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

Informationen über alle zu inkludierenden Konfigurationen werden in einem Besetzungszahlenvektor als Binärkode abgespeichert, was eine effiziente Formulierung der Algorithmen erlaubt. Diese Chiffrierung wurde mithilfe intrinsischer Fortran-Funktionen umgesetzt und ist in Tabelle 3.2 exemplarisch für ein System mit drei Moden $|ijk\rangle$ veranschaulicht. In dieser Darstellung repräsentieren vier Bits eine Anregung,

Tabelle 3.2: Darstellung des Besetzungszahlenvektors als Binärkode für ausgewählte Konfigurationen eines Systems mit drei Moden.

| Konfiguration | Unicode binär | Unicode dezimal |
|---------------|----------------|-----------------|
| $ 001\rangle$ | 0000 0000 0001 | 1 |
| $ 012\rangle$ | 0000 0001 0010 | 18 |
| $ 123\rangle$ | 0001 0010 0011 | 291 |
| $ 247\rangle$ | 0010 0100 0111 | 583 |
| $ 306\rangle$ | 0011 0000 0110 | 774 |

d.h. $|012\rangle$ ist eine Anregung der Mode j und k um eins bzw. zwei. Anstatt der Binärzahlen werden im Algorithmus nur die Dezimalzahlen verwendet und so der Bedarf an Speicherplatz gering gehalten. Die Bits können anhand entsprechender Fortran-Bitfunktionen manipuliert werden, wodurch eine sehr einfache Erzeugung der angeregten Konfigurationen möglich ist. Ein Vergleich der Dezimalzahlen dient zur Eliminierung redundanter Konfigurationen. Diese Speicherung limitiert die Höhe der Anregung einer einzelnen Mode auf 15, da hierfür jeweils vier Bits zur Verfügung stehen.

Die Referenzkonfigurationen einer VMCSF-Rechnung bilden einen Funktionenraum, der im Folgenden als VMCSF-Raum $\{\mathbf{a}\}$ bezeichnet wird. Mit zunehmender Größe dieses Raums steigt gleichzeitig die Zahl der angeregten Konfigurationen, die den VMRCI-Raum $\{\mathbf{b}\}$ definieren. Der Größenanstieg dieses Unterraums ist leider bedeutend schneller, als der des VCI-Raums. Darum mussten Prozeduren für eine sinnvolle Auswahl relevanter Konfigurationen oder einer approximativen Kalkulation der VMRCI-Matrix gefunden werden.

Relaxation aller Konfigurationskoeffizienten

Um die Matrix-Eigenwertgleichungen aufstellen und lösen zu können, müssen zunächst alle Matrixelemente zwischen Konfigurationen der Räume $\{\mathbf{a}\}$ und $\{\mathbf{b}\}$ berechnet werden. Für den nachfolgenden Aufbau der VMRCI-Matrix sind im Programm zwei verschiedene Techniken vorgesehen. Die Erste erlaubt die Optimierung aller Konfigurationskoeffizienten, d.h auch die im VMSCF-Raum enthaltenen, mit der in Abbildung 3.3 gezeigten schematischen Zusammensetzung. Die Dimension

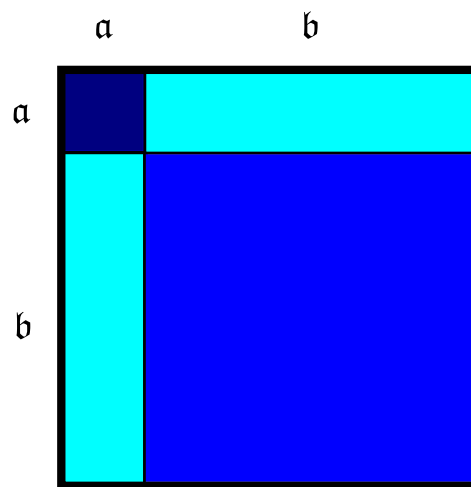


Abbildung 3.3: Aufteilung der VMRCI-Matrix in die beiden Konfigurationsräume $\{\mathbf{a}\}$ und $\{\mathbf{b}\}$.

von $\{\mathbf{a}\}$ ist so groß wie die Anzahl der Konfigurationen der VMSCF-Methode N_{Ref} . Die zusätzlichen anharmonischen Kopplungen werden im VMRCI-Programm durch jene Konfigurationen berücksichtigt, die aus den Referenzkonfigurationen (Gl. (3.2)) erzeugt werden. Der Ansatz für die VMRCI-Wellenfunktion der relaxierten Variante

$$\Psi^{\text{rVMRCI}} = \sum_I c_I \prod_i \varphi_i^{n_i^I} \quad (3.3)$$

und der Lösungsweg ist hierbei analog zur VCI-Methode, weshalb darauf hier nicht näher eingegangen wird. Es gibt jedoch zwei wesentliche Unterschiede:

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

1. Die verwendete Modalbasis resultiert aus einer VMSCF-Rechnung.
2. Der Korrelationsraum enthält weitere angeregte Konfigurationen.

Bei der relaxierten Variante setzt sich der Korrelationsraum aus $\{\mathbf{a}\}$ und $\{\mathbf{b}\}$ zusammen, was im Folgenden als (*relaxed*) rVMRCI-Verfahren bezeichnet wird. Diese Verfahrensweise bietet mehr Flexibilität bei der Optimierung der Konfigurationskoeffizienten, führt aber gleichzeitig zu einem Anstieg des Diagonalisierungsaufwands. Außerdem können Resonanzen nicht gut aufgelöst werden, was sich in kleinen führenden Koeffizienten der Konfigurationsentwicklung (Gl. (3.3)) äußert.

Kontraktion der VMSCF-Koeffizienten

Bei der zweiten Technik werden die Koeffizienten der Konfigurationen aus dem VMSCF-Raum konstant gehalten. Um die beiden Methoden bei der Diskussion der Ergebnisse zu unterscheiden, wird dieses Vorgehen als (*contracted*) cVMRCI-Methode bezeichnet. Mit dem kontrahierten Wellenfunktionsansatz

$$\Psi^{\text{cVMRCI}} = \tilde{c}_0 \left(\sum_{I \in \{\mathbf{a}\}} c_I \prod_i^{3M-6} \varphi_i^{n_i^I} \right) + \sum_{J \in \{\mathbf{b}\}} \tilde{c}_J \prod_i^{3M-6} \varphi_i^{n_i^J} \quad (3.4)$$

wird die Dimension der VMRCI-Matrix und somit auch der Rechenaufwand ihrer Diagonalisierung reduziert. Infolge der Kontraktion in der Wellenfunktion sind auch die Matrixelemente mit Konfigurationen aus $\{\mathbf{a}\}$ kontrahiert und mit einem einzelnen Koeffizienten \tilde{c}_0 gewichtet. Da die wichtigen Konfigurationen im Referenzraum und damit in der Summe über I enthalten sind, können starke Resonanzen aufgelöst bzw. große führende Koeffizienten erhalten werden. Aufgrund der Einschränkung der Freiheitsgrade bei der Optimierung der Konfigurationskoeffizienten kann es allerdings vorkommen, dass die Ergebnisse von cVMRCI-Rechnungen größere Abweichungen zu den exakten Werten haben, als die entsprechenden rVMRCI-Verfahren. Der Einfluss von Relaxations- und Modaleffekten wird in Kapitel 4.3 näher erörtert.

3.3.1.2 Auswahl der Konfigurationen

Sowohl aus der Elektronenstrukturtheorie [145] als auch aus dem Schwingungsproblem [13, 146, 147] sind viele Prozeduren zur Auswahl wichtiger Konfigurationen bekannt. Es stellt sich hierbei immer die Frage, mit welcher Strategie diejenigen Terme ausgewählt werden, die einen großen Beitrag haben, ohne diesen explizit zu berechnen. Störungstheoretische Ansätze bieten hierfür offensichtlich die Möglichkeit eine grobe Abschätzung vorzunehmen. Sie haben allerdings zum einen Probleme bei quasi-entarteten Zuständen, da die Differenz im Nenner von Gl. (2.90) klein wird und zum anderen können keine indirekten Kopplungen der Konfigurationen berücksichtigen werden. Variationelle Methoden scheinen dahingegen besser geeignet zu sein, da die erhaltenen Energien nie unterhalb der exakten liegen können. Durch eine sukzessive Vergrößerung des Konfigurationsraums kann so eine monotone Abnahme der Energie und gleichzeitig eine Erfolg versprechende Konvergenz zur exakten Energie erzielt werden. Da der Optimierungsprozess jedoch umso aufwendiger wird je größer die Matrix ist, ist es sinnvoll störungstheoretische Routinen zu verwenden, um den Aufwand zu reduzieren.

Aufteilung des Eigenwertproblems

In Kapitel 2.3.3.4 wurde bereits ein Selektierungsverfahren vorgestellt, das auf störungstheoretischen Techniken beruht. Leider kann dieses Verfahren nicht ohne weiteres auf das hier bestehende Problem übertragen werden, da die Modalbasis in den VMSCF-Mikroiterationen verändert wurde und die VMSCF-Wellenfunktionen Ψ^{Ref} deshalb keine Eigenfunktionen des früheren ungestörten Operators mehr sind. Die Referenzwellenfunktionen Ψ^{Ref} aus dem VMSCF-Konfigurationsraum $\{\mathbf{a}\}$ sind jedoch Eigenfunktion zum VMSCF-Operator. Um die mathematischen Zusammenhänge übersichtlich zu halten, wurde für die folgende Herleitung die Matrixschreibweise der Schrödingergleichung gewählt. Basierend auf bekannten Ansätzen kann die Hamilton-Matrix \mathbf{H} und die Überlappungsmatrix \mathbf{S} bzw. der

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

Eigenvektor \mathbf{c} in zwei Unterräume aufgeteilt werden [56, 148]. Das führt innerhalb dieser Arbeit zu den Säkulargleichungen

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{aa} & \mathbf{H}_{ab} \\ \mathbf{H}_{ba} & \mathbf{H}_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}_a \\ \mathbf{c}_b \end{pmatrix} = E^{ab} \begin{pmatrix} \mathbf{S}_{aa} & \mathbf{S}_{ab} \\ \mathbf{S}_{ba} & \mathbf{S}_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}_a \\ \mathbf{c}_b \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

mit den VMSCF- bzw. VMRCI-Räumen $\{\mathbf{a}\}$ bzw. $\{\mathbf{b}\}$. Dieses Eigenwertproblem wird anhand des kompletten Satzes an Funktionen aus $\{\mathbf{a} \cup \mathbf{b}\}$ gelöst. D.h. die Matrixelemente werden aus allen Konfigurationen des aktiven Raums einer VMSCF-Rechnung und des daraus erzeugten Korrelationsraums gebildet. Elemente zwischen Konfigurationen aus $\{\mathbf{a}\}$ gehen in \mathbf{H}_{aa} , aus $\{\mathbf{b}\}$ in \mathbf{H}_{bb} und entsprechende Elemente zwischen Konfigurationen beider Räume in \mathbf{H}_{ab} bzw. \mathbf{H}_{ba} ein. Das Ausmultiplizieren der Matrizen und Vektoren in Gl. (3.5) liefert die getrennten Eigenwertprobleme

$$\mathbf{H}_{aa}\mathbf{c}_a + \mathbf{H}_{ab}\mathbf{c}_b = E^{ab}(\mathbf{S}_{aa}\mathbf{c}_a + \mathbf{S}_{ab}\mathbf{c}_b) \quad (3.6)$$

$$\mathbf{H}_{ba}\mathbf{c}_a + \mathbf{H}_{bb}\mathbf{c}_b = E^{ab}(\mathbf{S}_{ba}\mathbf{c}_a + \mathbf{S}_{bb}\mathbf{c}_b). \quad (3.7)$$

Eine geeignete Umformung von Gl. (3.7) führt zu dem Ausdruck

$$\mathbf{c}_b = (E^{ab}\mathbf{S}_{bb} - \mathbf{H}_{bb})^{-1} (\mathbf{H}_{ba} - E^{ab}\mathbf{S}_{ba}) \mathbf{c}_a \quad (3.8)$$

für den Vektor \mathbf{c}_b , der durch Einsetzen in Gl. (3.6) und Verwendung der effektiven Matrix

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_{aa} + (\mathbf{H}_{ab} - E^{ab}\mathbf{S}_{ab}) (E^{ab}\mathbf{S}_{bb} - \mathbf{H}_{bb})^{-1} (\mathbf{H}_{ab} - E^{ab}\mathbf{S}_{ab}) \quad (3.9)$$

in das reduzierte Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}\mathbf{c}_a = E^{ab}\mathbf{S}_{aa}\mathbf{c}_a \quad (3.10)$$

umgeformt werden kann, das äquivalent zum ursprünglichen im gesamten Raum $\{\mathbf{a} \cup \mathbf{b}\}$ ist. Da \mathbf{H}_{eff} jedoch von der Energie E^{ab} abhängt, müssen die Gleichungen iterativ gelöst werden.

Die A_k -Methode

Ein expliziter Ausdruck der Gesamtenergie E^{ab} kann über den Erwartungswert

$$E^{ab} = \frac{\mathbf{c}_a^\dagger \mathbf{H}_{\text{eff}} \mathbf{c}_a}{\mathbf{c}_a^\dagger \mathbf{S}_{aa} \mathbf{c}_a} \quad (3.11)$$

aufgestellt werden. Mit einer probaten Startnäherung ($E^{ab} \approx E^a$)¹ wird der zweite Term von \mathbf{H}_{eff} in Gl. (3.9) vereinfacht und führt nach dem Einsetzen in Gl. (3.11) zu

$$E^{ab} = E^a + \frac{\mathbf{c}_a^\dagger \left[(\mathbf{H}_{ab} - E^a \mathbf{S}_{ab}) (E^a \mathbf{S}_{bb} - \mathbf{H}_{bb})^{-1} (\mathbf{H}_{ba} - E^a \mathbf{S}_{ba}) \right] \mathbf{c}_a}{\mathbf{c}_a^\dagger \mathbf{S}_{aa} \mathbf{c}_a} \quad (3.12)$$

mit ausschließlich bekannten Größen auf der rechten Seite der Gleichung. Ein vollständiger Satz an Eigenfunktionen des Operators $\hat{H}^{(0)}$ ist hierfür nicht nötig. Da die VMCSF-Modals orthogonal und somit die Überlappungsmatrizen Einheitsmatrizen sind, kann dieser Ausdruck zu

$$E^{ab} = E^a + \frac{\mathbf{c}_a^\dagger \mathbf{H}_{ab} (E^a \mathbf{1} - \mathbf{H}_{bb})^{-1} \mathbf{H}_{ba} \mathbf{c}_a}{\mathbf{c}_a^\dagger \mathbf{c}_a} \quad (3.13)$$

$$= E^a + \frac{\mathbf{c}_b^\dagger (E^a \mathbf{1} - \mathbf{H}_{bb}) \mathbf{c}_b}{\mathbf{c}_a^\dagger \mathbf{c}_a} \quad (3.14)$$

vereinfacht werden. Anhand von Gl. (3.8) und (3.14) kann also die Wellenfunktion und die Energie des entsprechenden Iterationsschritts berechnet werden. Die einzige Schwierigkeit in dieser Prozedur ist die Berechnung der inversen Matrix für \mathbf{c}_b . Dieses Problem kann umgangen werden, wenn die Nichtdiagonalelemente der Matrix \mathbf{H}_{bb} vernachlässigt werden. Diese Vorgehensweise folgt den Ideen der A_k -Methode [28, 149–152], bei der die Matrix die in Abbildung 3.4 gezeigte Form annimmt. Einerseits werden dadurch die direkten Kopplungen zwischen Konfigurationen im Raum $\{\mathbf{b}\}$ oder indirekte Relaxationseffekte zwischen $\{\mathbf{a}\}$ und $\{\mathbf{b}\}$ ignoriert. Die Bestimmung

¹In der Regel kann E^{ab} durch die Energie einer Rechnung im VMCSF-Raum E^a angenähert werden. Das entspricht der Lösung des reduzierten Eigenwertproblems (3.10) im Raum $\{\mathbf{a}\}$, woraus E^a und \mathbf{c}_a erhalten werden.

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

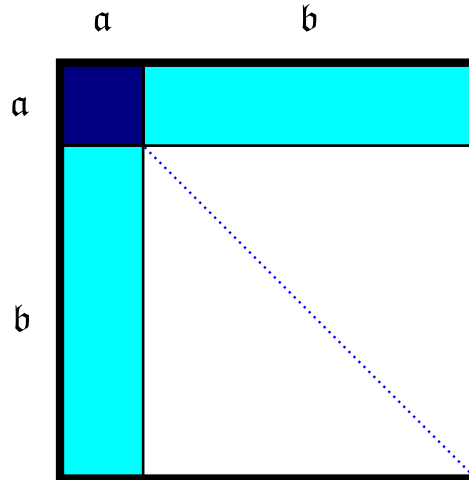


Abbildung 3.4: Grafische Veranschaulichung der Hamilton-Matrix in der A_k -Näherung.

des Inversen wird andererseits trivial und die genäherte Gesamtenergie kann dann als

$$E^{ab} = E^a + \sum_{k \in \{b\}} \Delta E_k \quad (3.15)$$

$$= E^a + \sum_{k \in \{b\}} \frac{(E^a - H_{kk})c_k^2}{\mathbf{c}_a^\dagger \mathbf{c}_a} \quad (3.16)$$

geschrieben werden, mit Entwicklungskoeffizienten

$$c_k = \frac{H_{ka}}{E^a - H_{kk}} c_a. \quad (3.17)$$

Daraus erhält man die Wellenfunktion erster Ordnung in den Nichtdiagonalelementen. Es sollte stets in Erinnerung behalten werden, dass diese Methode nur zuverlässige Ergebnisse liefert, wenn Ψ^{Ref} eine gute Startnäherung darstellt. Um den genauen Ablauf dieses iterativen Selektionsverfahrens besser verständlich zu machen, wird im Folgenden die Methodik zusammengefasst und auf die fünf wesentlichen Schritte des implementierten Algorithmus eingegangen.

Selektionsalgorithmus

Der Konfigurationsraum wird in zwei Unterräume aufgeteilt, was einer Darstellung der vollen VMRCI-Matrix durch Untermatrizen entlang der Diagonalen entspricht. Es ist auch als ein modifiziertes Blockdiagonalisierungsverfahren anzusehen. Die Bestimmung der Blockgröße erfolgt iterativ, wobei der erste Unterraum mit dem VMSCF-Raum identisch ist.

1. Die Ergebnisse einer VMSCF-Rechnung werden als Startnäherung verwendet. Mit den Koeffizienten der Referenzkonfigurationen c_I bzw. der VMSCF-Energie E^{VMSCF} wird der Konfigurationsraum $\{\mathbf{b}\}$ nach Konfigurationen durchsucht, die einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtenergie haben. Hierfür liefert das Kriterium

$$\Delta E_k = \frac{\left[\sum_{I \in \{\mathbf{a}\}} c_I \langle \Phi^I | \hat{H} | \Phi^k \rangle \right]^2}{E^{\text{VMSCF}} - \epsilon_k} \quad (3.18)$$

die mathematische Beziehung, die sich von Gl. (3.17) ableitet. Die Erzeugung des zu durchsuchenden Konfigurationsraums $\{\mathbf{b}\}$ wurde in Kapitel 3.3.1.1 besprochen.

2. Die selektierten Konfigurationen aus $\{\mathbf{b}\}$ bilden mit denen aus $\{\mathbf{a}\}$ einen gemeinsamen Konfigurationsraum, in dem eine Untermatrix mit allen enthaltenen Konfigurationen aufgebaut wird. Diese Beschränkung auf die wichtigsten Konfigurationen mit den größten Beiträgen führt zu einer Verringerung des Rechenaufwands.
3. Die Diagonalisierung der Untermatrix liefert eine approximative Wellenfunktion bzw. einen verbesserten Eigenvektor, um in der Folge weitere indirekte Kopplungen zu berücksichtigen. Die Unterräume $\{\mathbf{b}\}$ und $\{\mathbf{c}\}$ ändern sich dabei in jedem Iterationsschritt.

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

4. Die Energiekorrektur der nachfolgenden Iterationsschritte l berechnet sich aus der Summe

$$\sum_{k \in \{\mathbf{b}\}} \Delta E_k^{(l)} = \sum_{k \in \{\mathbf{b}\}} \frac{\left[\sum_{I \in \{\mathbf{a}\}} c_I^{(l)} \langle \Phi^I | \hat{H} | \Phi^k \rangle \right]^2}{\sum_{I, J \in \{\mathbf{a}\}} c_I^{(l)} c_J^{(l)} \langle \Phi^I | \hat{H} | \Phi^J \rangle - \langle \Phi^k | \hat{H} | \Phi^k \rangle} \quad (3.19)$$

über alle noch nicht selektierten Konfigurationen aus $\{\mathbf{b}\}$ und liefert ein allgemeines, energiebasiertes Selektionskriterium. Die VMRCI-Energie des jeweiligen Iterationsschritts l geht hierbei als $\sum_{I, J \in \{\mathbf{a}\}} c_I^{(l)} c_J^{(l)} \langle \Phi^I | \hat{H} | \Phi^J \rangle$ in den Nenner mit ein. Der VMRCI-Vektor wächst mit der Zahl an Konfigurationen aus $\{\mathbf{b}\}$ solange an, bis die VMRCI-Energie konvergiert ist und die Selektion abgebrochen wird.

5. Der Konfigurationsraum wird solange sukzessive vergrößert, bis eine festgelegte Genauigkeit ($0,05 \text{ cm}^{-1}$) erreicht wird. Nach dem letzten Selektionsschritt werden die Coriolis-Terme hinzugefügt und nochmals diagonalisiert.¹

3.3.1.3 Diagonalisierungsverfahren

In den implementierten Programmen wurden die drei in Tabelle 3.1 aufgelisteten Diagonalisierungsalgorithmen verwendet. Bei kleinen Konfigurationsräumen ist der Diagonalisierungsaufwand vernachlässigbar, weshalb hier automatisch die Householder-Methode [153] (CON) benutzt wird, bei der die Matrix aus dem kompletten Konfigurationsraum aufgebaut wird.² Der Vorteil ist, dass die korrekte Zuordnung eines Schwingungszustands zum VMRCI-Vektor nicht verloren geht. Bei größeren Konfigurationsräumen kommt dagegen der Jacobi-Davidson-Algorithmus [154, 155] (JAC) zum Einsatz, welcher das Gleichungssystem

$$(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{E})\mathbf{t} = -\mathbf{r} \quad (3.20)$$

¹Wie später gezeigt wird hat diese Näherung keinen signifikanten Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse, da in den meisten Fällen das Potential einen größeren Einfluss als die Coriolis-Terme hat.

²Dieses Verfahren wird für einen Konfigurationsraum mit bis zu hundert Konfigurationen angewendet.

3.3 Multireferenzkorrelationsmethoden

löst, um einen Residuumsvektor \mathbf{r} zu erhalten bzw. eine beliebige Matrix \mathbf{A} mit Hilfe der Eigenvektoren zu diagonalisieren. Der Eigenwert λ ist von Beginn an nicht bekannt, wird aber durch eine geeignete Startnäherung approximiert. Im Gegensatz zum Davidson-Diagonalisierungsverfahren wird zur Berechnung neuer Unterraumvektoren jedoch kein Präkonditionierer eingesetzt, sondern die Suche nach dem Korrekturvektor \mathbf{t} auf denjenigen Unterraum beschränkt, der orthogonal zum Eigenvektor \mathbf{u} ist. Wird die zu diagonalisierende Matrix unter Verwendung der Einheitsmatrix \mathbf{E} auf diesen Unterraum projiziert, führt das zu der Korrekturgleichung

$$(\mathbf{E} - \mathbf{u}\mathbf{u}^T)(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{E})(\mathbf{E} - \mathbf{u}\mathbf{u}^T)\mathbf{t} = -\mathbf{r} \quad (3.21)$$

und einer schnellen Konvergenz dieses Algorithmus für symmetrische Matrizen. Die Bestimmung des richtigen Schwingungszustands kann dabei aufgrund der Umsortierung der Spalten innerhalb der Diagonalisierungsroutinen zu einer schwierigen Aufgabe werden.

3.3.1.4 Parallelisierung der Programme

Die Bestimmung eines angeregten Schwingungszustands ist unabhängig von allen anderen, weshalb diese Berechnung auf unterschiedlichen Kernen ausgeführt werden kann. Für die Bestimmung der Intensitäten müssen jedoch auf allen Kernen die Ergebnisse des Schwingungsgrundzustands bekannt sein. Um dazu die wenigen, auf allen Prozessoren benötigten Daten zur Verfügung zu stellen, wurden im Rahmen dieser Arbeit die implementierten Programme mithilfe von Funktionen und Routinen des *Global Arrays (GA) parallel toolkit* [156] parallelisiert. Ein Hauptprozess steuert dabei sowohl die korrekte Verteilung der Daten auf die unterschiedlichen Prozessoren als auch die Ein- und Ausgabe der Daten vom VMSCF- zum VMRCI-Programm. Derselbe Prozess ist ebenfalls verantwortlich für die Verfügbarkeit der Informationen des Schwingungsgrundzustands¹ in allen beteiligten Prozessen. Durch

¹Die Informationen des Schwingungsgrundzustands werden für die Berechnung angeregter Zustandsenergien und -intensitäten benötigt.

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

diese Parallelisierung bietet sich dem Benutzer die Möglichkeit, parallel maximal auf so vielen Prozessoren zu rechnen, wie es angeregte Schwingungszustände gibt.

3.3.2 Störungstheoretische Multireferenzmethoden

Vibrational 2nd order multi-reference perturbational theory

Während die Energiekorrektur ΔE_k aus Gl. (3.18) im VMRCI-Verfahren nur dazu verwendet wurde, diejenigen Konfigurationen auszuwählen, die einen signifikanten Beitrag zur Gesamtenergie haben, kann diese Größe alternativ ebenso als störungstheoretische Korrektur weiter verwertet werden, was zu sogenannten *vibrational 2nd order multi-reference perturbational* (VMRPT2) Methoden führt. Die Summierung aller ΔE_k nach dem ersten Iterationsschritt entspricht einer approximativen VMRPT2-Energie¹

$$E^{\text{aVMRPT2}} = E^{\text{a}} + \sum_{k \in \{\text{b}\}} \frac{(\mathbf{H}_{ka} \mathbf{c}_a)^2}{E_a - H_{kk}}, \quad (3.22)$$

die bei der Diskussion der Ergebnisse mit den Resultaten der anderen Techniken gegenüber gestellt wird. Es ist kein exaktes VMRPT2-Verfahren, da der ausgewählte Konfigurationsraum nach dem ersten Selektionsschritt noch nicht vollständig ist. Die Berechtigung dafür scheint eher für die Anwendung bei größeren Systemen zu liegen, da hier schnelle Methoden notwendig sind.

3.4 Anharmonische molekulare Eigenschaften

Vor allem für Systeme mit Symmetrie liefert die Infrarot- und Raman-Spektroskopie häufig komplementäre Informationen über molekulare Schwingungen. Es ist also nützlich, mithilfe der bestimmten Wellenfunktionen auch die Berechnung der Übergangsmatrixelemente des Dipolmoments bzw. des Polarisierbarkeitstensors zwischen einem Ausgangs- (\mathcal{A}) und einem Endzustand (\mathcal{E}) durchzuführen. Daraus lassen sich

¹Sie wird im Folgenden mit aVMRPT2 abgekürzt.

3.4 Anharmonische molekulare Eigenschaften

messbare, molekulare Eigenschaften wie IR-Intensitäten oder Raman-Aktivitäten eines Systems mit hoher Genauigkeit vorhersagen. Für die ausführliche Herleitung der Gleichungen wird auf die Literatur [157–161] verwiesen, da hier nur die Formeln vorgestellt werden, welche im Rahmen dieser Arbeit implementiert wurden.

3.4.1 Infrarot-Intensitäten

Die Intensität einer Schwingung ist von der Änderung des Übergangsdipolmoments abhängig. Experimentelle Arbeiten teilen sie oft nur in Kategorien wie stark, mittel und schwach ein. Eine aufwendige Bestimmung von Dipolflächen scheint darum unangemessen zu sein. Stattdessen eignet sich ein schnelles und trotzdem qualitativ korrektes Verfahren besser, um adäquate Differenzflächen für die Dipolentwicklung zu erhalten. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit nur die HF-Dipolmomente genutzt, die ohnehin für alle Gitterpunkte der Potentialfläche vorliegen. Sie gehen in die Berechnung der Absorptionskoeffizienten

$$A_{\mathcal{A}\mathcal{E}} = \frac{2N_{\mathcal{A}}\pi^2}{3c^2\epsilon_0 h^2} |\langle \Psi^{n_{\mathcal{E}}} | \boldsymbol{\mu} | \Psi^{n_{\mathcal{A}}} \rangle|^2 \Delta E_{\mathcal{A}\mathcal{E}} \Delta n_{\mathcal{A}\mathcal{E}} \quad (3.23)$$

eines Übergangs von \mathcal{A} nach \mathcal{E} ein [159, 160]. Die Naturkonstanten für die Lichtgeschwindigkeit c und die Dielektrizitätskonstante im Vakuum ϵ_0 tragen neben der temperaturabhängigen Differenz $\Delta n_{\mathcal{A}\mathcal{E}} = n_{\mathcal{A}} - n_{\mathcal{E}}$ ebenso bei. Aufgrund der Boltzmann-Verteilung kann die Teilchenzahl im Endzustand $n_{\mathcal{E}}$ vernachlässigt und der Faktor $\Delta n_{\mathcal{A}\mathcal{E}}$ als Eins angenommen werden. Akkurate anharmonische Ergebnisse wirken sich also direkt auf die Energiedifferenz $\Delta E_{\mathcal{A}\mathcal{E}}$ und die Wellenfunktion Ψ aus und verbessern so die Genauigkeit der Intensitäten [161]. Für die Berechnung des Matrixelements aus Gl. (3.23) werden sogenannte Dipolflächen

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_{\alpha}^0 + \sum_i \mu_{\alpha}(q_i) + \sum_{i<j} \mu_{\alpha}(q_i, q_j) + \dots \quad (3.24)$$

benötigt. Parallel zur Potentialfläche wird deshalb zusätzlich das elektronische Dipolmoment in Abhängigkeit der Normalmoden q_i an jedem Punkt bestimmt.¹

¹In dieser Mehrmodenentwicklung enthält α die x, y und z -Komponenten des Dipolmoments.

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

Nach der Transformation dieser Flächen in Polynome

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_{\alpha}^0 + \sum_i p_{\alpha,r}^i q_i^r + \sum_{i<j} p_{\alpha,rs}^{ij} q_i^r q_j^s + \dots \quad (3.25)$$

und dem Einsetzen dieser Entwicklung in das Integral aus Gl. (3.23) – zusammen mit einer Konfigurationsentwicklung der Wellenfunktion wie in Kapitel 2.3.3.4 – erhält man

$$A_{A\mathcal{E}} = \frac{2N_A\pi^2}{3c^2\epsilon_0 h^2} \Delta E_{A\mathcal{E}} \sum_{\alpha \in \{x,y,z\}} \left[\mu_{\alpha}^0 \sum_{IJ} c_I^{\mathcal{E}} c_J^A \prod_k S_k^{IJ} + \sum_{IJ} c_I^{\mathcal{E}} c_J^A \sum_i \sum_r p_{\alpha,i}^r \langle \varphi_i^{n_i^I} | q_i^r | \varphi_i^{n_i^J} \rangle \prod_{k \neq i} S_k^{IJ} + \dots \right]^2 \quad (3.26)$$

für die Intensitäten. Da innerhalb der implementierten, zustandsspezifischen Methoden unterschiedliche Referenzwellenfunktionen für jeden Zustand verwendet werden bzw. Ψ^{n_A} und $\Psi^{n_{\mathcal{E}}}$ nicht orthogonal zueinander sind, tauchen in diesem Zusammenhang bei Intensitätsberechnungen immer entsprechende Überlappungsmatrixelemente S_k^{IJ} auf. Aufgrund dieser Überlappungsintegrale zwischen zwei Zuständen muss deshalb immer die Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands gespeichert bzw. wieder eingelesen werden. Die eigentliche Methodik ist jedoch analog zu der bereits in Kapitel 2.3 beschrieben.

3.4.2 Raman-Aktivitäten und Depolarisierbarkeiten

Im kartesischen Koordinatensystem ist der Polarisierbarkeitstensor

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

eine symmetrische 3×3 -Matrix, die zusammen mit dem äußeren elektrischen Feld $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ der eingestrahlten elektromagnetischen Welle ein induziertes Dipolmoment

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\mathcal{E}} \quad (3.28)$$

3.4 Anharmonische molekulare Eigenschaften

definiert, das proportional zur Polarisierbarkeit α des Moleküls ist und in der Raman-Spektroskopie eine zentrale Rolle hat. Diese Vektorgrößen werden aufeinander abgebildet, da sie nicht notwendigerweise gleichgerichtet sind. Für eine ausführliche Herleitung der Matrixelemente von Übergangspolarisierbarkeiten sei auf die Literatur [158] verwiesen. Anharmonische Effekte in Übergangspolarisierbarkeiten wurden im Rahmen dieser Arbeit mithilfe einer Mehrmodenentwicklung sogenannter Polarisierbarkeitsflächen

$$\alpha = \alpha_{\mathbf{P}}^0 + \sum_i \alpha_{\mathbf{P}}(q_i) + \sum_{i<j} \alpha_{\mathbf{P}}(q_i, q_j) + \dots, \quad (3.29)$$

berechnet, wobei \mathbf{P} die neun Komponenten $(xx, xy, yx, yy, yz, zy, zz, zx$ und $xz)$ des Polarisierbarkeitstensors enthält. Nach der Definition einer Strahlungsintensität¹

$$\mathcal{J} = \frac{1}{2} \epsilon_0 c \mathcal{E} \quad (3.30)$$

können damit die invarianten Größen

$$\mathcal{R} = \frac{1}{3} [\bar{\alpha}'_{xx} + \bar{\alpha}'_{yy} + \bar{\alpha}'_{zz}] \quad (3.31)$$

und

$$\begin{aligned} \mathcal{G} = \frac{1}{2} & \left[(\bar{\alpha}'_{xx} - \bar{\alpha}'_{yy})^2 + (\bar{\alpha}'_{yy} - \bar{\alpha}'_{zz})^2 + (\bar{\alpha}'_{zz} - \bar{\alpha}'_{xx})^2 \right. \\ & \left. + 6 [(\bar{\alpha}'_{xx})^2 + (\bar{\alpha}'_{yy})^2 + (\bar{\alpha}'_{zz})^2] \right] \end{aligned} \quad (3.32)$$

in Abhängigkeit der mittleren Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ bestimmt werden, die neben der Differenz der harmonischen Frequenzen ω_{Δ} in die Berechnung der Ramanaktivität

$$\mathcal{S} = \frac{2\omega_{\Delta}}{\hbar} (45\mathcal{R}^2 + 7\mathcal{G}^2) \quad (3.33)$$

bzw. des Depolarisierbarkeits-Verhältnisses

$$\mathcal{D} = \frac{3\mathcal{G}^2}{45\mathcal{R}^2 + 4\mathcal{G}^2} \quad (3.34)$$

eingehen. Diese sind unabhängig von experimentellen Rahmenbedingungen der Messapparaturen und werden darum häufig für Simulationsmethoden verwendet [162]. Sie sind im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls in das VMCSF- und das VMRCI-Programm implementiert worden.

¹Die Einheit dieser Intensität ist $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$.

3. IMPLEMENTIERUNG ENTWICKELTER METHODEN

4

Ergebnisse und Diskussion

Alle in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methoden wurden in die Entwicklerversion des quantenchemischen Programmpakets MOLPRO [144, 163] implementiert. Die Berechnung der benötigten Potentialflächen der untersuchten Systeme sind ebenfalls mit diesem Computerprogramm durchgeführt worden. Hierfür fanden die beschriebenen Prozeduren aus Kapitel 2.3.2 Anwendung. Daneben wurden weitere Softwarepakete für zusätzliche Studien oder Vergleichsrechnungen verwendet, auf die in den jeweiligen Kapiteln Bezug genommen wird.

4.1 Rechentechnische Details

Um die eingebauten Verfahren auf Korrektheit und Effizienz zu überprüfen, sind molekulare Systeme unterschiedlicher Symmetrien und Größen untersucht und mit experimentellen Werten oder Referenzrechnungen verglichen worden. Falls spezielle Parameter systemspezifisch angepasst wurden, ist dazu ein Hinweis in den korrespondierenden Kapiteln zu finden. Die Gleichgewichtsgeometrien wurde in der Regel mit explizit korrelierten (CCSD(T)-F12 [51, 52]), in wenigen Fällen auch mit konventionellen (CCSD(T) [47]) Coupled-Cluster-Verfahren optimiert. Dafür sind jeweils entweder die konventionellen, korrelationskonsistenten (aug-cc-pVnZ [164, 165]) oder die analogen cc-pVnZ-F12-Basissätze [86] verwendet worden,

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

mit n als Kardinalzahl des Orbitalbasissatzes. Falls nötig, dienten entsprechende aug-cc-pVnZ/MP2FIT-Funktionen als Hilfsbasissätze [84] bzw. cc-pVnZ/JKFIT-Funktionen als RI-Basissätze.¹ Außerdem wurden die Hartree-Fock-Referenzenergien mit der *complementary auxiliary basis set* (CABS) Korrektur [51] verbessert. Nur die Valenzelektronen wurden bei den Rechnungen korreliert.

Die harmonischen Frequenzen und die dazugehörigen Normalkoordinaten wurden auf demselben Niveau wie die Gleichgewichtsgeometrien berechnet. Mit letzteren und unter Verwendung der *multi-level*-Näherung [88] innerhalb der Mehrmodenentwicklung aus Kapitel 2.3.2 sind die Potentialhyperflächen bestimmt worden. Die unterschiedlich dimensional Beiträge zur Potentialentwicklung wurden anhand verschiedener Elektronenstrukturmethoden berechnet. Ebenso variierte die Größe des Basissatzes, wobei für die höherdimensionalen Terme kleinere Basissätze verwendet wurden.² Zur Repräsentierung der Potentialfläche ist die Zahl der Gitterpunkte pro Dimension auf 16 festgelegt worden. Um speziellen Effekten Rechnung zu tragen, wurde dieser Parameter in manchen Fällen jedoch vergrößert. In der Regel konnte die Potentialflächenentwicklung bereits nach den dreidimensionalen Beiträgen abgebrochen werden. In Fällen, bei denen vier äquivalente Schwingungen vorhanden waren, mussten jedoch ebenfalls vierdimensionale Terme erfasst werden. In den nachfolgenden Schwingungsrechnungen wurden diese Terme dann natürlich gleichermaßen berücksichtigt. Die Transformation der auf Gitterpunkten basierenden Potentialfläche lieferte Polynome achter Ordnung in jeder Dimension. Diese wurden in denjenigen Schwingungskorrelationsprozeduren verwendet, welche auf einer solchen Repräsentierung (*finite basis representation* (FBR)) aufbauen.

Zustandsspezifische VSCF-Rechnungen lieferten die Einteilchenwellenfunktionen (Modals) zur Beschreibung von Schwingungen. Dazu wurde eine modenabhängige

¹RI steht für *resolution of the identity* und wird häufig dazu verwendet, die Dreiindexintegrale als Produkte von Zweielektronenintegralen auszudrücken.

²In den meisten Fällen wurde hierfür der cc-pVDZ-F12-Basissatz gewählt, was im Folgenden durch VDZ-F12 abgekürzt wird.

Basis, bestehend aus 20 nicht-orthogonalen, verteilten Gaussfunktionen [87] verwendet, da sie flexibler und deshalb auch zuverlässiger ist, als eine Basis, die für alle Modals dieselbe Funktionen enthält. Darauf aufbauend wurden entweder VCI- oder VMCSHF-Rechnungen mit unterschiedlichen Konfigurationsräumen durchgeführt. Bei letzteren Methoden wurden u.a. die aktiven Räumen variiert, um im Anschluss ausgewählte Anregungen verschiedener Höhen und Typen aus den erhaltenen VMCSHF-Referenzkonfigurationen zu generieren. Darüber hinaus ist in allen Schwingungsrechnungen die Kopplung zwischen Rotation und Schwingung berücksichtigt worden.

4.2 Testrechnungen

Um sowohl die Einsatzmöglichkeiten als auch die Einschränkungen der neuen Methoden aufzuzeigen, wurden systematische Testrechnungen an einer Reihe kleiner bis mittelgroßer Moleküle durchgeführt. Da fast immer die genauen explizit korrelierten Coupled-Cluster-Programme für die Potentialflächenerzeugung verwendet wurden, ist der darin enthaltene Fehler sehr klein und es kann in den meisten Fällen nahezu spektroskopische Genauigkeit erwartet und deshalb mit experimentellen Daten – falls gegeben – verglichen werden. Die Anzahl der Atome bzw. der Moden ist bei den gewählten Systemen eher gering, um störende Effekte zu minimieren, die aus einer unvollständigen Potentialentwicklung resultieren. Sie sind in Tabelle 4.1 nach der Anzahl ihrer Atome kategorisiert. Darunter gibt es unter anderem Fälle mit problematischen Valenzschwingungen bzw. Resonanzen, wie das *cis*-Diazen (*cis*-N₂H₂), welche mit Multireferenzansätzen analysiert werden sollten (vgl. Kap. 4.3.1). Die Frequenzen von Ionen wie dem Propargyl-Kation (C₃H₃⁺) reagieren sehr empfindlich bzgl. der Wahl des Konfigurationsraums, weshalb der Aufbau von letzterem hier sehr gut zum Vergleich der verschiedenen Methoden herangezogen werden konnte (vgl. Kap. 4.3.2). Die dreiatomigen Moleküle wurden zunächst für Überprüfungen der Korrektheit der Algorithmen verwendet, da hier eine Potentialfläche mit einer Mehrmodenentwicklung bis zu den dreidimensionalen

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 4.1: Eine tabellarische Einordnung der untersuchten Testsysteme.

| # Atome | # Moden | Moleküle |
|---------|---------|---|
| 3 | 3 | H ₂ O, H ₂ S, HCO, HNO, HOCl, HOF, N ₂ O, O ₃ , SO ₂ , CF ₂ , ClCN, Cl ₂ O |
| 3 | 4 | CO ₂ , COS |
| 4 | 6 | BF ₃ , C ₂ H ₂ , CH ₃ , FSCN, H ₂ CO, Li ₂ F ₂ , N ₂ H ₂ , NH ₃ , PH ₃ |
| 5 | 9 | CH ₄ |
| 6 | 12 | C ₂ H ₄ , C ₂ HN ₃ , C ₃ H ₃ ⁺ , CHON ₃ |
| 8 | 18 | C ₂ H ₆ , C ₄ H ₄ (vier Isomere) |
| 9 | 21 | C ₄ H ₄ O |
| 11 | 27 | C ₃ H ₈ , CH ₂ F ₂ ··· C ₂ H ₃ F |

Termen ausreicht, um sämtliche Kopplungen der Schwingungen zu beschreiben und so fehlerhafte Programmteile, im direkten Vergleich mit anderen Implementierungen, sofort auffallen. Allerdings zeigen diese Systeme manche Probleme nicht, weil nur eine einzige dreidimensionale Kopplungsfläche vorhanden ist. Die Schleifen über die 3D-Terme, sowie die vierdimensionalen Routinen wurden darum mithilfe größerer Systeme getestet.

4.2.1 Multikonfigurationsrechnungen

In diesem Kapitel werden die neu entwickelten Methoden innerhalb des VMCSF-Verfahrens evaluiert. Der Fokus liegt dabei auf einer Abschätzung der Effekte, bedingt durch die verschiedenen Näherungsverfahren zur Bestimmung des Rotationswinkels. Sie werden im Folgenden durch die entsprechende Abkürzung, d.h. „sin²“ für die quadratische Näherung, „sin³“ für die kubische Näherung und „num“ für die numerische Lösung von Gl 2.112, gekennzeichnet.

4.2.1.1 Überprüfung der Implementierung

Anhand von Tests der Fundamentalbanden, der ersten Obertöne und der Kombinationsbanden von zwei Moden verschiedener Moleküle wird gezeigt, dass die implementierten Methoden fehlerfrei funktionieren. Mit einem aktiven bzw. virtuellen Raum von jeweils drei Modals pro Mode und einer Konfigurationsentwicklung mit bis zu vierfach angeregten Konfigurationen wurden diese Eigenschaften z.B. für das lineare Carbonylsulfid (COS) berechnet.¹ Bei einem Vergleich der Resultate in Tabelle C.1 fällt auf, dass die erhaltenen Schwingungsenergien und oft sogar die Anzahl an Iterationen, der drei verschiedenen Näherungsverfahren, nahezu identisch sind bzw. mit bekannten experimentellen Werte exzellent übereinstimmen. Mit der numerischen Nullstellensuche sind zwar für die Mode ν_3^2 weniger Mikro- und Makroiterationen (2/68) als mit den abgebrochenen Entwicklungen (3/118) nötig, alle Algorithmen konvergieren aber zum selben Ergebnis. Versagt der alte \sin^2 -Ansatz nicht, konvergieren die neuen Methoden folglich genauso schnell. Dieser Sachverhalt ist für dreiatomige Systeme fast immer gegeben, da hier der Konfigurationsraum – bei entsprechend großem aktiven Raum – annähernd vollständig und die Rotationswinkelsuche unproblematisch ist. Selbst Selektionsverfahren, welche Löcher im Konfigurationsraum erzeugen, führen bei Systemen dieser Größe zu keinen nennenswerten Unterschieden in den Frequenzen. In diesen Fällen waren die Rechenzeiten alle sehr ähnlich, da unkritische Winkelberechnungen, von Molekülen mit drei Schwingungsfreiheitsgraden, den Rechenaufwand nicht wesentlich vergrößerten.

Bei vieratomigen Systemen, wie beispielsweise dem Fluoro-Thiocyanat, zeigten jedoch ausgewählte Moden einige Varianzen. Die in Abbildung 4.1 gezeigte Anordnung der vier Atome führt zu einer C_s -Symmetrie des Systems, weshalb die sechs Fundamentalbanden den irreduziblen Darstellungen A' und A'' zugeordnet werden. Die zugrunde liegende Mehrmodenentwicklung des Potentials wurde unter

¹Für dieses dreiatomige System können Vierfachanregungen getestet werden, da es linear ist und somit $3M - 5$ Schwingungsfreiheitsgrade besitzt.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

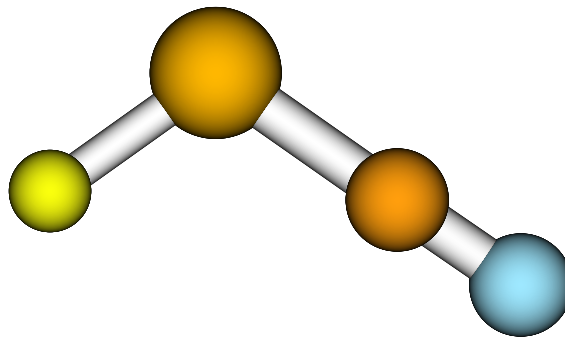


Abbildung 4.1: Räumliche Anordnung der Atome im Fluoro-Thiocyanat.

Ausnutzung dieser Symmetrie bis zu den Dreimodenkopplungstermen und die Konfigurationsentwicklung im VMSCF-Programm bis zu den Sechsfachanregungen geführt. Tabelle 4.2 demonstriert mögliche Probleme bei der Rotationswinkelsuche innerhalb der quadratischen \sin^2 -Näherung. Die Differenz zwischen Nullpunktschwingungsenergie und der absoluten Zustandsenergie von Mode ν_1 wird hierbei annähernd Null ($0,8 \text{ cm}^{-1}$), weil die VMSCF-Optimierung bedauerlicherweise zum Schwingungsgrundzustand konvergiert. Die beiden weiterentwickelten Techniken haben dieses Problem nicht und liefern den korrekten Schwingungszustand (175 cm^{-1}). Beim ν_6^2 -Oberton ist die Konvergenz von Makro-/Mikroiterationen der neuen \sin^3 -Näherung (5/94) bzw. numerischen Winkelsuche (5/92) erheblich schneller als die der bisherigen Implementierung (17/809). Auch für den ν_3^2 -Oberton benötigte die numerische Methode nur 8/90 Makro-/Mikroiterationen, wohingegen 25/328 mit dem alten Verfahren nötig sind. Dadurch war die Rechenzeit um den Faktor zwei kürzer, was aufgrund des höheren Rechenaufwand der numerischen Nullstellensuche bemerkenswert ist. Das bestätigt zudem die Tatsache, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht die Rotationswinkelsuche, sondern die Berechnung der VMSCF-Integrale ist. Die zwei Kombinationsbanden der kritischen ν_1 -Mode und den niedrig liegenden Schwingungen ν_2 und ν_3 können dagegen mit allen Methoden nur schlecht verbessert werden. Hier wurde der falsche Schwingungszustand ausgewählt, da sich die Lage dieser Kombinationsbande (num: $370,5 \text{ cm}^{-1}$) kaum von derjenigen der ν_2 -Mode ($369,4 \text{ cm}^{-1}$) unterscheidet. Kleine führende Koeffizienten

4.2 Testrechnungen

Tabelle 4.2: Vergleich der Frequenzen von FSCN (in cm^{-1}) und der Anzahl an Makro- (Ma) und Mikroiterationen (Mi) des VMCSF-Verfahrens bei Verwendung verschiedener Algorithmen zur Rotationswinkelsuche.

| Mode | #Konf. | Koeff. | Methode zur Rotationswinkelsuche | | | | | |
|--------------|--------|--------|----------------------------------|--------|----------|--------|--------------------|--------|
| | | | \sin^2 | | \sin^3 | | num | |
| | | | Freq. | Ma/Mi | Freq. | Ma/Mi | Freq. | Ma/Mi |
| ν_6 | 440 | 0,99 | 2140,9 | 5/62 | 2140,6 | 5/39 | 2140,6 | 5/39 |
| ν_5 | 440 | 0,99 | 794,8 | 2/7 | 794,8 | 2/7 | 794,8 | 2/7 |
| ν_4 | 440 | 0,97 | 683,8 | 2/7 | 683,8 | 2/7 | 683,8 | 2/7 |
| ν_3 | 440 | 0,99 | 459,9 | 2/9 | 459,9 | 2/9 | 459,9 | 2/9 |
| ν_2 | 342 | 0,99 | 369,4 | 2/10 | 369,4 | 2/10 | 369,4 | 2/10 |
| ν_1 | 440 | 0,86 | 0,8 | 7/200 | 175,3 | 6/109 | 175,2 | 7/162 |
| ν_6^2 | 538 | 0,87 | 4253,6 | 17/809 | 4253,8 | 5/94 | 4253,7 | 5/92 |
| ν_5^2 | 538 | 0,99 | 1580,9 | 2/7 | 1580,8 | 8/19 | 1580,8 | 8/19 |
| ν_4^2 | 538 | 0,95 | 1362,3 | 3/10 | 1362,3 | 3/10 | 1362,3 | 3/10 |
| ν_3^2 | 538 | 0,97 | 920,4 | 25/328 | 920,4 | 25/326 | 921,1 | 8/90 |
| ν_2^2 | 473 | 0,95 | 742,5 | 6/22 | 742,5 | 6/22 | 742,5 | 6/22 |
| ν_1^2 | 538 | 0,96 | 342,7 | 4/30 | 342,7 | 7/38 | 342,6 | 8/40 |
| $\nu_5\nu_6$ | 564 | 0,99 | 2934,2 | 9/46 | 2934,2 | 3/24 | 2934,2 | 3/24 |
| $\nu_4\nu_6$ | 564 | 0,91 | 2821,0 | 3/25 | 2821,0 | 3/25 | 2821,0 | 3/25 |
| $\nu_3\nu_6$ | 564 | 0,97 | 2594,8 | 12/173 | 2595,4 | 6/89 | 2595,4 | 7/90 |
| $\nu_2\nu_6$ | 440 | 0,98 | 2505,3 | 3/26 | 2505,3 | 3/28 | 2505,3 | 3/28 |
| $\nu_1\nu_6$ | 564 | 0,97 | 2309,0 | 9/111 | 2308,9 | 4/51 | 2308,9 | 4/51 |
| $\nu_4\nu_5$ | 564 | 0,97 | 1478,8 | 3/10 | 1478,8 | 3/10 | 1478,8 | 3/10 |
| $\nu_3\nu_5$ | 564 | 0,99 | 1252,1 | 2/12 | 1252,1 | 2/12 | 1252,1 | 2/12 |
| $\nu_2\nu_5$ | 440 | 0,99 | 1164,3 | 2/10 | 1164,3 | 2/10 | 1164,3 | 2/10 |
| $\nu_1\nu_5$ | 564 | 0,98 | 969,6 | 4/40 | 969,5 | 6/42 | 969,5 | 6/42 |
| $\nu_3\nu_4$ | 564 | 0,96 | 1140,9 | 4/13 | 1140,9 | 4/13 | 1140,9 | 4/13 |
| $\nu_2\nu_4$ | 440 | 0,96 | 1046,7 | 3/11 | 1046,7 | 3/11 | 1046,7 | 3/11 |
| $\nu_1\nu_4$ | 564 | 0,94 | 858,4 | 5/44 | 858,4 | 5/49 | 858,4 | 5/49 |
| $\nu_2\nu_3$ | 440 | 0,99 | 827,6 | 4/22 | 827,6 | 4/22 | 827,6 | 4/22 |
| $\nu_1\nu_3$ | 564 | 0,95 | 648,9 | 25/298 | 652,0 | 25/113 | 648,6 | 15/267 |
| $\nu_1\nu_2$ | 440 | 0,90 | 537,9 | 7/178 | 369,4 | 5/76 | 370,5 ^a | 5/79 |

^aDer Koeffizient der führenden Konfiguration ist 0,76.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

deuten in diesem Zusammenhang auf Komplikationen bei der richtigen Auswahl dieses Schwingungszustands bzw. auf eine ungeeignete Wahl des aktiven Raums hin. Fehlt darin ein Großteil wichtiger Konfigurationen kann das VMCSF-Programm nicht mehr funktionieren. Wird der aktive Raum für diese Zustände von drei auf vier Modals pro Mode vergrößert, resultiert das konsequenterweise in identischen Ergebnissen aller Ansätze.

Falls der aktive Raum vollständig d.h. ausreichend groß ist, handelt es sich um ein *vibrational complete active space self consistent field* (VCASSCF) Verfahren, bei dem der Unterschied der Resultate zwischen den verschiedenen Techniken zur Rotationswinkelsuche nur wenige hundertstel Wellenzahlen beträgt. Bei diesen Rechnungen genügt es, Rotationen zwischen Modals des aktiven mit Modals des virtuellen Raums zu berücksichtigen. Eine Selektion, wie im *configuration selected vibrational multi configuration self consistent field* (cs-VMCSF) Teil, erzeugt jedoch einen unvollständigen Konfigurationsraum. Auch wenn die darin nicht-selektierten Konfigurationen keinen nennenswerten Beitrag haben, so müssen trotzdem Rotationen zwischen zwei Modals des aktiven Raums berücksichtigt werden. Im Allgemeinen konvergieren die VCASSCF-Rechnungen besser als diejenigen mit abgebrochenen Entwicklungen, sind allerdings auch rechenintensiver. Wie aus Tabelle 4.2 hervorgeht, können aber auch im VCASSCF-Verfahren Probleme auftreten, falls der aktive Raum nicht geeignet gewählt wurde, weshalb es manchmal eine Herausforderung ist, konvergierte VMCSF-Ergebnisse zu bekommen. Der Selektionsalgorithmus des cs-VMCSF-Programnteils wird von den neuen Techniken zur Rotationswinkelsuche nicht beeinflusst, was – bei derselben Anzahl an ausgewählten Konfigurationen – zu Schwankungen im Bereich von zehntel Wellenzahlen in den Frequenzen führt (Tabelle C.2). Die im Rahmen dieser Arbeit hergeleiteten D_i^r -Integrale (vgl. Tabelle B.1) bringen bei großen aktiven Räumen keine relevante Verbesserung der Konvergenz innerhalb der \sin^3 -Näherung – bei aktiv-aktiv-Rotationen – mit sich, da die Resultate der unterschiedlichen Lösungsverfahren identisch sind. Weiterhin bestimmen Jacobi-Rotationen elementar das generelle Konvergenzverhalten, das nicht zuletzt schlecht sein kann, wenn viele Modals um kleine Winkel rotiert werden. Bei

großen aktiven bzw. virtuellen Räumen sind solche 2×2 -Rotationen deshalb nicht empfehlenswert. Nichtsdestoweniger ist die quadratische Näherung zur Bestimmung des Rotationswinkels für die meisten Anwendungen ausreichend.

4.2.2 Multireferenzrechnungen

Als Benchmark-Systeme wurden zunächst kleinere Moleküle genutzt, um die erhaltenen Ergebnisse zum einen mit bekannten, experimentellen Daten, zum anderen aber auch mit möglichst vollständigen Konfigurationsentwicklungen anderer Schwingungskorrelationsmethoden, die auf einer Referenzkonfiguration basieren, überprüfen zu können. Im Anschluss wurden größere Systeme mit Fermi- und/oder Darling-Dennison-Resonanzen untersucht.

4.2.2.1 Validierung der Methoden

Die Energien der acht anharmonischen Schwingungszustände von CO_2 , die energetisch am niedrigsten liegen, wurden mit einer 3D-Mehrmodenentwicklung des Potentials und dem entwickelten VMRCI-Programm mit bis zu Vierfachanregungen in der Konfigurationsentwicklung, berechnet. Darunter sind ferner die symmetrische Streckschwingung bzw. der erste Oberton der Biegeschwingung, die eine starke Fermi-Resonanz aufweisen [135]. Der Gruppentheorie zufolge gehört das lineare Molekül zur Punktgruppe $D_{\infty h}$ und hat eine Raman- bzw. drei IR-aktive Schwingungen. Diese vier Normalmoden setzen sich aus der symmetrischen Streckschwingung ν_1 , den entarteten Biegeschwingungen ν_2 bzw. ν_2' und der antisymmetrischen Streckschwingung ν_3 zusammen. Da der erste Oberton der Biegeschwingung ν_2^2 bzw. die symmetrische Streckschwingung ν_1 zur irreduziblen Darstellung Σ_g^+ gehören und beide ähnliche Übergangsenergien besitzen ($\nu_1 \approx \nu_2^2$), findet hier eine Aufspaltung der Schwingungsniveaus statt. Via Tabelle 4.3 wird klar, dass sowohl die harmonische Näherung, bei der sogar die energetische Reihenfolge der Schwingungszustände falsch ist als auch die VSCF-Methode bei der Beschreibung von solchen

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 4.3: Berechnete Schwingungsenergien von Kohlenstoffdioxid mit der VMRCI-Methode im Vergleich mit experimentellen und anderen theoretischen Werten. In allen Korrelationsrechnungen wurden Vierfachanregungen miteinbezogen. Alle Energien sind in cm^{-1} angegeben.

| Mode | Sym. | harm. | VSCF | VCI ^a | VCI | VMRCI | Exp. ^b |
|--------------|--------------|--------|--------|------------------|--------|--------|-------------------|
| ν_2 | Π_u | 673,1 | 669,3 | 669,1 | 668,3 | 668,3 | 667,4 |
| ν_1 | Σ_g^+ | 1353,0 | 1340,9 | 1288,9 | 1285,5 | 1285,5 | 1285,4 |
| ν_2^{2c} | Σ_g^+ | 1346,2 | 1342,8 | 1339,6 | 1338,0 | 1337,9 | 1335,1 |
| ν_2^{2c} | Σ_g^+ | - | - | 1389,3 | 1389,7 | 1389,8 | 1388,2 |
| $\nu_1\nu_2$ | Π_u | 2026,1 | 2006,0 | 1938,0 | 1934,4 | 1934,4 | 1932,5 |
| ν_2^{3c} | Σ_g^+ | 2019,3 | 2022,6 | 2011,4 | 2009,8 | 2009,8 | 2003,2 |
| ν_2^{3c} | Σ_g^+ | - | - | 2080,0 | 2081,1 | 2081,0 | 2076,9 |
| ν_3 | Σ_u^+ | 2394,9 | 2354,0 | 2349,2 | 2348,7 | 2348,7 | 2349,2 |

^aBasiert auf einem Potential aus Referenz [166].

^bAus Referenz [167] entnommen.

^cDieses Fermi-Dublett resoniert.

Fermi-Resonanzen versagen. Der Unterschied zwischen ν_1 und ν_2^2 auf VSCF-Niveau beträgt lediglich zwei Wellenzahlen und liefert für diese beiden Zustände kaum genauere Frequenzen als die harmonischen. Die VSCF-Werte für ν_2 und ν_3 sind dagegen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten ($1,9 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $4,8 \text{ cm}^{-1}$ Differenz), da der Schwingungscharakter von einer einzelnen Mode dominiert wird. Ebenso wie das VCI-Verfahren, kann das VMRCI-Programm gleichermaßen fast jeden beliebigen Kopplungsgrad korrekt erfassen und konvergiert zu den richtigen Resultaten. Das ist im Übrigen an der Darling-Dennison-Resonanz zwischen der Kombinationsbande $\nu_1\nu_2$ und dem zweiten Oberton ν_2^3 erkennbar, wobei die Diskrepanz zum Experiment leicht größer ist, als bei den nicht resonierenden Zuständen.² Die maximale und die mittlere Abweichung zu den studierten Zuständen

²Es sollte jedoch bedacht werden, dass es aufgrund der geringen Intensität dieser heißen Bande schwer ist, die genaue Bandenlage im experimentellen Spektrum zu bestimmen.

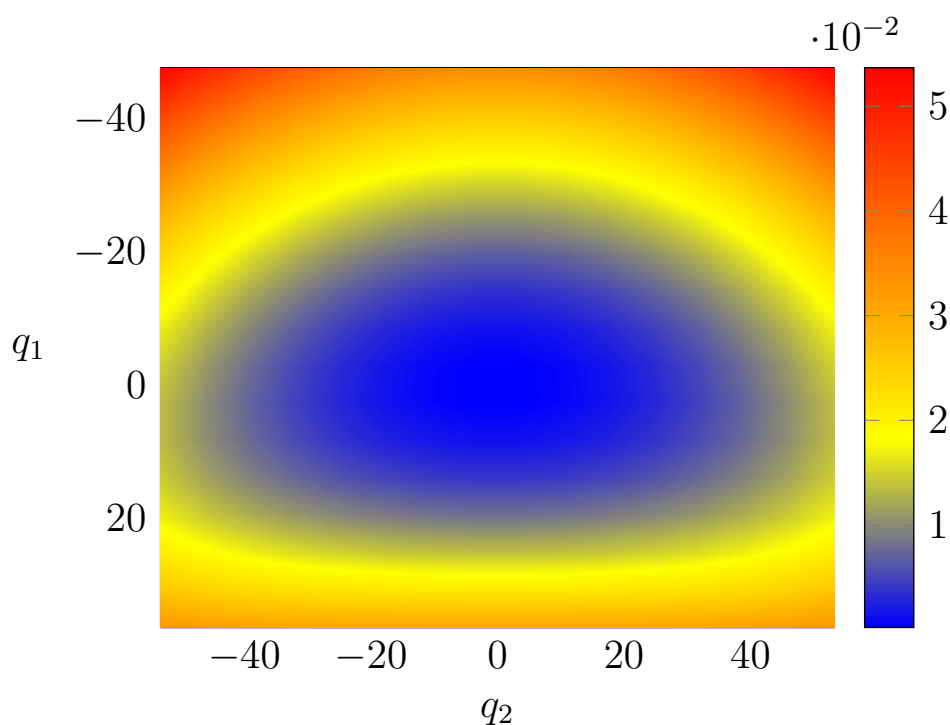


Abbildung 4.2: Konturprofil des zweidimensionalen Differenzpotentials von CO₂ als Funktion der Normalkoordinaten q_1 und q_2 .

sind $6,6 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $2,3 \text{ cm}^{-1}$, während die VCI-Rechnungen mit dem Potential aus Referenz [166] nicht ganz so akkurate Ergebnisse erzeugen ($8,2 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $3,5 \text{ cm}^{-1}$). Dieser Effekt kommt also aus den verschiedenen Potentialen und soll hier nicht weiter diskutiert werden. Da die Konfigurationsentwicklung für dieses dreiatomige Moleküle als nahezu vollständig angesehen werden kann, gibt es hier keine nennenswerten Unterschiede in der Genauigkeit zwischen der VCI- und der VMRCI-Methode. Die beobachtete Aufspaltung der resonierenden Zustände im VMRCI-Verfahren beträgt $52,4 \text{ cm}^{-1}$. Auch die Auftragung der zweidimensionalen Kopplungsfläche der Moden ν_1 und ν_2 in Abbildung 4.2 zeigt einen deutlichen Unterschied zu einer konzentrischen Ellipse auf. Das ist häufig ein Zeichen für starke, anharmonischen Kopplungen zwischen einer symmetrischen Streckschwingung (q_1) und einer Biegeschwingung (q_2). Wie gezeigt, lassen sich mittels der entwickelten VMRCI-Theorie solche Wechselwirkungen dennoch einwandfrei beschreiben.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.2.2.2 Einfluss der Konfigurationsselektion

Die in Kapitel 3.3.1.2 beschriebene Selektionsprozedur vernachlässigt alle Konfigurationen, deren Beitrag zu einer Referenzkonfigurationsentwicklung kleiner als ein vorgegebener Grenzwert ist. Dank der hervorragenden Erfahrungen mit Selektionsroutinen im VCI-Verfahren [81] wurde derselbe Grenzwert (10^{-9}) in dieses neue Selektionsprogramm übernommen. Damit sind die Resultate bis zu zehntel Wellenzahlen identisch, verglichen mit den berechneten Frequenzen ohne eine Selektion (Tabelle C.3). Die Anzahl selektierter Konfigurationen und die Gesamtrechenzeit der entwickelten VMRCI-Varianten, nimmt dagegen beträchtlich ab. In Tabelle 4.4 werden die Ergebnisse für zwei sechsatomige Moleküle gegenüber gestellt. Es ist offensichtlich, dass das Selektionsverfahren die Zahl der Konfigurationen und den Rechenaufwand um Größenordnungen reduziert. Die Anzahl der Konfigurationen einer *cs*-VMRCI(SDTQ56)-Rechnung ist bei CHON_3 beispielsweise 12-mal kleiner als bei der konventionellen VMRCI-analogen. Die Gesamtrechenzeit konnte dadurch um den Faktor 16 von 8 h auf 31 min verkürzt werden. Die Zunahme des Rechenaufwands mit dem Konfigurationsraum ist jedoch nicht ohne weiteres extrapolierbar bzw. prognostizierbar, wie aus Abbildung 4.3 klar wird. Gezeigt werden hier vorab die Rechenzeiten für das System *cis*- N_2H_2 , welches in Kapitel 4.3.1 ausführlich behandelt wird. Da die Zahl prinzipiell möglicher Konfigurationen bei diesem System mit sechs Moden zusätzlich durch Parameter begrenzt wird, welche beispielsweise die Summe gleichzeitiger Anregungen limitieren (CIMAX), steigt der Rechenaufwand bereits für Vierfachanregungen nicht mehr so stark, wie für Dreifachanregungen. Trotzdem ist eine *cs*-VMRCI(SDTQ)-Rechnung (22 min) um den Faktor 40 schneller als eine konventionelle (877 min).

4.2.2.3 Größere Systeme mit Fermi- oder Darling-Dennison-Resonanzen

Mit zunehmender Systemgröße steigt die Zustandsdichte und damit auch die Wahrscheinlichkeit resonierende Schwingungen zu detektieren. Um die Zuverlässigkeit

4.2 Testrechnungen

Tabelle 4.4: Die Zahl an summierten Konfigurationen N_{Konf} , die Gesamtrechenzeit CPU (in Sekunden) und die gemittelten, absoluten mittleren Abweichung Δ aller berechneten Fundamentalbanden von Azidoacetylen (C_2HN_3) und Formylazid (CHON_3) zwischen konventionellen und konfigurationsselektiven (cs) VMRCI-Verfahren in Abhängigkeit des Konfigurationsraums.

| Molekül | VMRCI | | cs-VMRCI | | | |
|-------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------|-----|
| | CPU ^a [s] | N_{Konf} | CPU ^a [s] | N_{Konf} | Δ | |
| C_2HN_3 | SD | 4 | 9879 | 2 | 3993 | 0,0 |
| | SDT | 287 | 69480 | 75 | 13660 | 0,0 |
| | SDTQ | 5339 | 203067 | 583 | 28168 | 0,1 |
| | SDTQ5 | 22036 | 329625 | 1612 | 38745 | 0,2 |
| | SDTQ56 | 32220 | 382923 | 2484 | 47650 | 0,2 |
| CHON_3 | SD | 3 | 9879 | 2 | 4081 | 0,0 |
| | SDT | 277 | 69480 | 73 | 12738 | 0,0 |
| | SDTQ | 5471 | 203067 | 554 | 21829 | 0,1 |
| | SDTQ5 | 21205 | 329625 | 1392 | 28779 | 0,1 |
| | SDTQ56 | 30102 | 382923 | 1882 | 30888 | 0,2 |

^aDie Rechenzeit wurde auf Intel Xeon E5-2630v3 Prozessoren (Haswell, 8 Kerne, 2,4 GHz) mit QDR InfiniBand und Intel TrueScale bestimmt. Die Rechenzeit der Potentialbestimmung ist nicht enthalten.

der implementierten Verfahren für solche Anwendungen zu testen, wurde die Potentialfläche einer isotopologen Reihe interessanten, organischen Spezies (neutrales C_4H_4) untersucht. Die Regionen nahe ihrer stabilsten Minima können problemlos mit den in Kapitel 4.1 bereits vorgestellten Coupled-Cluster-Ansätzen berechnet werden [168]. So sind u.a. die Gleichgewichtsgeometrien und die harmonischen Frequenzen der elektronischen Singulett-Grundzustände von vier Isotopen bestimmt worden. Zur Veranschaulichung sind die unterschiedlichen Strukturformeln der studierten Moleküle zusammen mit den Namen und den im Folgenden verwendeten

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

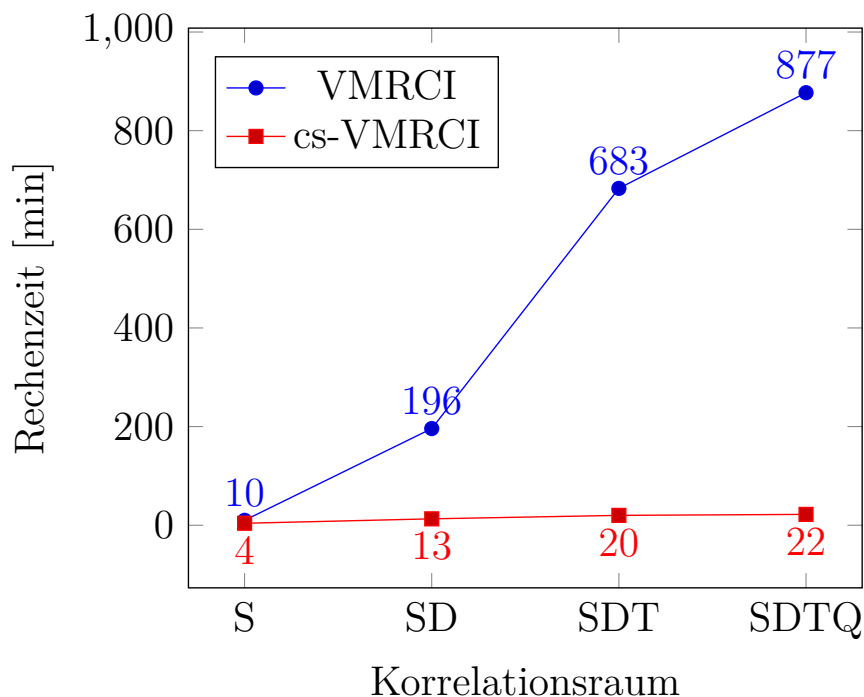


Abbildung 4.3: Der Rechenaufwand für verschiedene Konfigurationsentwicklungen im VMRCI-Verfahren für das *cis*-N₂H₂. Die Rechenzeit wurde auf einem Quad-Core AMD Opteron™ Processor (2,6 GHz) gemessen und enthält nicht die Dauer der Potentialbestimmung.

Abkürzungen (in Klammern) in Abbildung 4.4 dargestellt. Jede dieser Anordnungen ist über photochemische Anregungen bzw. innere Umlagerungen zugänglich, was für die Astrochemie von Bedeutung ist. Die Reaktionspfade, welche die verschiedenen Minima verbinden, können wiederum oft nur mithilfe elektronischer Multireferenzprozeduren adäquat repräsentiert werden und sollen hier nicht weiter untersucht werden. Die PES-Bestimmung erfolgte mit den bestimmten Normalkoordinaten, unter Berücksichtigung der dreidimensionalen Kopplungsterme in der Potentialentwicklung, ebenfalls analog zu den besprechenden Techniken. Die elektronischen Energien der in den Minima liegenden C₄H₄-Isomere sind in Abbildung 4.5 aufgetragen. Das optimale Arrangement der acht Atome ist aufgrund der niedrigsten Energie (-154,501810896 Hartree) im *but*-C₄H₄ zu finden. Die ungünstigere Anordnung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in den anderen Strukturen führt

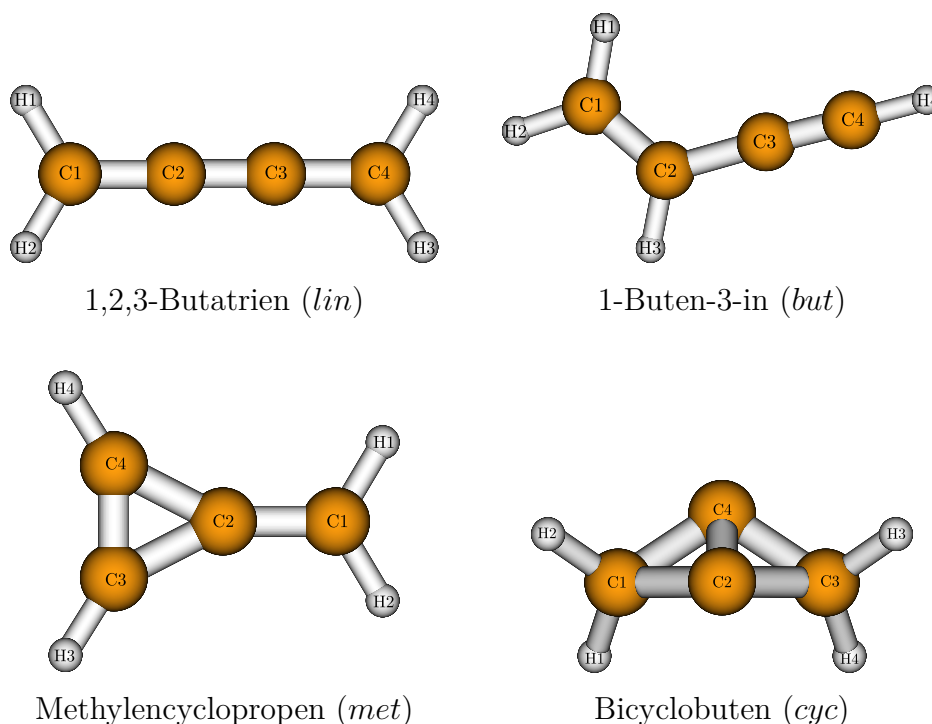


Abbildung 4.4: Räumliche Anordnung der Atome in den vier untersuchten C_4H_4 -Isomeren.

zu einem schnellen Anstieg der Energien. Angesichts der C=C-Doppelbindung als Brücke zwischen den Atomen C1 und C2 bzw. der großen Ringspannung hat das *cyc*- C_4H_4 die höchste Energie (-154,396886691 Hartree). Die berechneten anharmonischen VMRCI- und VCI-Frequenzen sind zusammen mit der Zahl an selektierten Konfigurationen N_{Konf} und den führenden Koeffizienten C_{fhr} in den Tabellen C.4 (*but*- C_4H_4), C.5 (*cyc*- C_4H_4) und C.6 (*met*- C_4H_4) im Anhang aufgeführt. Die andersartige Definition des Konfigurationsraums der VMRCI-Methode führte zu einer Reduktion der selektierten Konfigurationen um 10% (*but*- C_4H_4), 4% (*cyc*- C_4H_4) und 20% im Vergleich mit dem VCI-Verfahren. Ob der richtige Schwingungszustand ausgewählt wurde, ist jeweils bei $C_{\text{fhr}} < 0,8$ untersucht worden. Von wissenschaftlichem Interesse sind zwar alle Verbindungen [169–174], es wird im Folgenden aber nur auf das planare *lin*- C_4H_4 näher eingegangen, da hier die C-C-Streckschwingungen – mit drei kumulierten Doppelbindungen – ein erstklas-

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

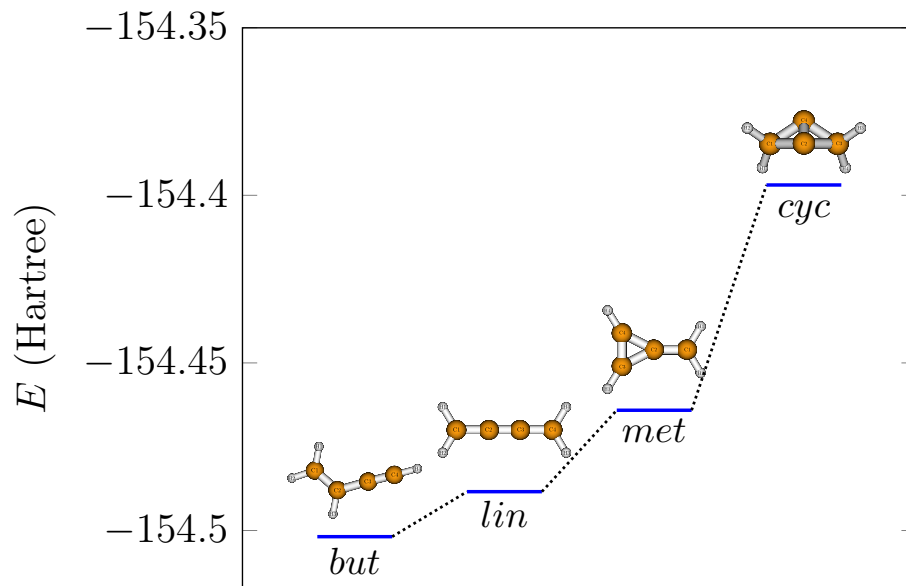


Abbildung 4.5: Berechnete elektronische Energien auf CCSD(T)-F12/VTZ-F12-Niveau der untersuchten C_4H_4 -Minima.

siges Beispiel für die Wechselwirkung von drei nahezu entarteten, gekoppelten Oszillatoren liefern. Die Klassifizierung der Schwingungen geschieht auf Basis der D_{2h} -Symmetrie bzw. der Gruppentheorie (vgl. Anhang A) und den entsprechenden irreduziblen Darstellungen. Die 18 Fundamentalschwingungen entsprechen – nach dem Aufstellen der reduziblen Darstellungen und dem Ausreduzieren bzw. anschließender Subtraktion der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade – den Darstellungen $\Gamma_{\text{vib}} = 4A_g \oplus 2B_{2g} \oplus 3B_{3g} \oplus A_u \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 2B_{3u}$. Die vier äquivalenten C-H-Streckschwingungen in diesem System machen allerdings die vierdimensionalen Kopplungsterme in der Potentialentwicklung faktisch unerlässlich und die Berechnung damit extrem aufwendig. Für die 3060 4D-Flächen sind schnell über 200 Mio. Elektronenstrukturpunkte¹ nötig, weshalb die PES-Bestimmung nicht ohne weiteres mit aufwendigen Elektronenstrukturmethoden möglich ist. Darum sind Approximationsverfahren wie die Reparametrisierung (vgl. Kap. 2.3.2) oder das RGHF-Verfahren (vgl. Referenz [71]), für diese Terme verwendet wor-

¹Dieses Abschätzung ergibt sich bei der Verwendung von 16 Gitterpunkten für jede Dimension und bei Vernachlässigung der Symmetrie in den Potentialflächen.

den. Um die Effekte dieser Näherungstechniken auf die Qualität der Ergebnisse abschätzen zu können, ist das ebenfalls lineare Allen genutzt worden, das lediglich ein Kohlenstoffatom weniger in der C-Kette hat. Somit bleibt die elektronische Umgebung vergleichbar und es können Rückschlüsse auf das *lin*-C₄H₄ gezogen werden. Die Abweichungen der verschiedenen Approximationen bzgl. experimentellen Daten [175, 176] sind in Tabelle C.7 zu sehen. Da die mittleren absoluten Abweichungen auf Basis der Reparametrisierung nur 3,0 cm⁻¹ betragen, scheint die Reparametrisierung für derartige Systeme also ein guter Kompromiss zwischen Genauigkeit und Geschwindigkeit zu sein. Sie kann deshalb auch für die Modellierung der vierdimensionalen Terme von *lin*-C₄H₄ verwendet werden.

Nach der Bestimmung der reparametrisierten Potentialfläche konnten mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate überwiegend zuverlässige Polynome für die polynombasierte Repräsentierung der Potentialfläche erzeugt werden. Lediglich die maximalen Abweichungen in den 4D-Termen waren groß ($\chi_{\max}^2(4D) = 1,2 \cdot 10^{+1}$), was auf Probleme mit der Konditionszahl in der Ausgleichsrechnung hinweist. Deshalb werden aktuell neue Ansätze entwickelt, welche dieses Problem lösen, was allerdings nicht Thema dieser Arbeit war. Wie Tabelle 4.5 entnommen werden kann, wurde jedoch durch die Vernachlässigung der Symmetrie in den Potentialflächen eine zufriedenstellende Qualität ($\chi_{\text{avg}}^2(4D) = 1,6 \cdot 10^{-6}$) des Ausgleichsverfahrens auch für die 4D-Beiträge erreicht. Die Ursache dafür liegt in einer horizontalen Verschiebung

Tabelle 4.5: Maximale und mittlere Abweichungen der Ausgleichsrechnung im Poly-Programm für das *lin*-C₄H₄.

| | χ_{\max}^2 | χ_{avg}^2 |
|----|----------------------|-----------------------|
| 1D | $5,8 \cdot 10^{-12}$ | $4,0 \cdot 10^{-13}$ |
| 2D | $3,4 \cdot 10^{-11}$ | $3,5 \cdot 10^{-13}$ |
| 3D | $1,6 \cdot 10^{-6}$ | $4,1 \cdot 10^{-8}$ |
| 4D | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,6 \cdot 10^{-6}$ |

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

der Differenzflächen innerhalb der Mehrmodenentwicklung, die bei derartigen *multi-level*-Rechnungen auftreten können, weil die höherdimensionalen Potentialflächen auf anderen, weniger aufwendigen Elektronenstrukturniveaus bestimmt werden, als die ein- und zweidimensionalen.

Diskussion der berechneten Schwingungszustände

Über dieses zusammengesetzte Potential konnten die anharmonischen Frequenzen¹ aus Tabelle 4.6 erhalten werden, die eine akzeptable Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweisen. Die Raman- und IR-Spektren wurden bei -80°C gemessen, um die sofortige Polymerisation zu unterdrücken [173]. Dennoch wurde nach vier Stunden Reaktionszeit ein leichter Niederschlag am Glasrand der Probe beobachtet, der für Messungen nicht zu gebrauchen war. Zahlreiche störende Banden machten eine zuverlässige Bestimmung aller Frequenzen in den Raman- (flüssig) und IR-Spektren (Gasphase) schwer. Die meisten davon sollten den Autoren zufolge bis auf $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ genau sein, wobei jedoch eine schnelle Polymerisation festgestellt wurde. Die Fehlerbalken mancher Frequenzen waren bis zu $\pm 40\text{ cm}^{-1}$ groß, da die eigentliche Bandenlage dieser IR-aktiven Schwingungen durch eine Gasphasenabscheidung an einer 100 K temperierten Glasplatte erfolgte.

Bei der Simulation zeigte die Variation der programmspezifischen Parameter **LEVEX** und **CIMAX**, dass die Rechnungen diesbezüglich schnell konvergieren und dafür eine Wahl von 5 bzw. 8 ausreichend ist. Dagegen wirkt sich die Vergrößerung der gleichzeitigen Anregungen – von Vierfach- zu Fünffachanregungen – mit bis zu 15 cm^{-1} viel bedeutsamer aus. Ob die Konvergenz aller Frequenzen mit den Werten einer VMRCI(SDTQ56)-Rechnung erreicht wurde, kann leider nicht beantwortet werden, da hierbei noch Korrekturen (z.B.: $\Delta\nu_{18} = 3,8\text{ cm}^{-1}$) in Bezug auf die

¹In den darunterliegenden VMSCF-Rechnungen wurden alle Konfigurationen selektiert, die aus einem Konfigurationsraum von Vierfachanregungen und einem aktiven Raum von zwei korrelierten Modals mehr als 10^{-3} Hartree zur Energie beitragen.

4.2 Testrechnungen

Tabelle 4.6: Berechnete anharmonische VCI- und rVMRCI-Frequenzen von *lin*-C₄H₄, die zugehörigen Koeffizienten C_{fhr} der führenden Konfigurationen und die mittleren absoluten Abweichungen (MAA) zum Experiment. Im zugrunde liegenden VMCSF(SDTQ)-Verfahren wurde ein aktiver bzw. virtueller Raum von jeweils 3 Modals und ein Grenzwert von 10^{-3} für die Konfigurationsselektion gewählt. Die Rechnungen basieren auf einer reparametrisierten Potentialfläche mit bis zu vierdimensionalen Kopplungstermen. Die Programmparameter LEVEX und CIMAX wurden in den entsprechenden 4D-Korrelationsrechnungen auf 5 und 8 gesetzt. Die Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

| Mode | Sym. | VCI | | rVMRCI | | | | Exp. ^a |
|------------|-----------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|---------------------|
| | | SDTQ56 | C_{fhr} | SDTQ5 | C_{fhr} | SDTQ56 | C_{fhr} | |
| ν_{18} | B _{3g} | 3080,3 | 0,80 | 3077,4 | 0,89 | 3081,2 | 0,81 | (3059) |
| ν_{17} | B _{2u} | 3079,5 | 0,57 | 3078,1 | 0,66 | 3079,8 | 0,74 | 3080 ^b |
| ν_{16} | B _{1u} | 3007,6 | 0,72 | 3010,4 | 0,72 | 3006,7 | 0,74 | 2994 |
| ν_{15} | A _g | 3033,9 | 0,72 | 3007,1 | 0,72 | 3031,2 | 0,73 | (2995) |
| ν_{14} | A _g | 2083,7 | 0,95 | 2084,7 | 0,92 | 2083,7 | 0,95 | 2079 |
| ν_{13} | B _{1u} | 1615,4 | 0,97 | 1616,1 | 0,97 | 1615,3 | 0,97 | 1608 |
| ν_{12} | A _g | 1435,1 | 0,88 | 1441,5 | 0,76 | 1434,2 | 0,89 | 1430 |
| ν_{11} | B _{1u} | 1380,5 | 0,91 | 1377,8 | 0,92 | 1379,9 | 0,91 | 1370 |
| ν_{10} | B _{2u} | 1027,0 | 0,98 | 1026,3 | 0,98 | 1025,3 | 0,98 | (1060) ^c |
| ν_9 | B _{3g} | 999,0 | 0,97 | 998,3 | 0,98 | 997,1 | 0,97 | (1015) |
| ν_8 | A _g | 870,6 | 0,96 | 870,7 | 0,95 | 870,4 | 0,96 | 878 |
| ν_7 | B _{3u} | 846,9 | 0,97 | 847,0 | 0,98 | 845,6 | 0,97 | 854 |
| ν_6 | B _{2g} | 846,3 | 0,96 | 844,2 | 0,95 | 845,4 | 0,95 | (807) ^d |
| ν_5 | A _u | 732,7 | 0,98 | 733,0 | 0,98 | 731,9 | 0,98 | 736 |
| ν_4 | B _{2g} | 525,9 | 0,98 | 525,8 | 0,98 | 525,7 | 0,98 | 544 |
| ν_3 | B _{3g} | 322,2 | 0,98 | 321,7 | 0,98 | 320,8 | 0,98 | 330 |
| ν_2 | B _{3u} | 217,6 | 0,98 | 217,3 | 0,98 | 216,9 | 0,98 | 213 |
| ν_1 | B _{2u} | 212,8 | 0,97 | 212,3 | 0,97 | 211,2 | 0,97 | 215 |
| MAA | | 13,4 | | 12,2 | | 13,5 | | |
| Max | | 39,2 | | 37,7 | | 38,8 | | |

^aAus Referenz [173].

^bDer Fehlerbalken dieser Bande beträgt $\pm 40 \text{ cm}^{-1}$.

^cDer Fehlerbalken dieser Methylen-Schaukelschwingung beträgt $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

^dIm Experiment [173] falsch zugeordnet.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

VMRCI(SDTQ5)-Ergebnisse ($\nu_{18}=3077,4 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Die Vervollständigung durch noch höhere Typen, ist im Programm nicht vorgesehen und würde außerdem den Rechenaufwand so enorm steigern, dass das System trotz der heutigen Rechenleistung nicht mehr handhabbar wird. Wie aus Tabelle 4.6 ersichtlich führen das VCI- und das VMRCI-Verfahren im Limit einer (programmtechnisch) maximal möglichen Konfigurationsentwicklung annähernd zu denselben Resultaten. Neben der Unsicherheit im Experiment, mit gravierenden Fehlerbalken einzelner Banden von bis zu 40 cm^{-1} , gehen die relativ großen mittleren Abweichungen von mehr als 10 cm^{-1} auch auf starke Kopplungen der vier äquivalenten C-H-Streckschwingungen zurück. Das ist an den beträchtlichen Effekten durch die 4D-Beiträge zu erkennen, die sich hier vor allem auf diese Schwingungstypen auswirken. Auch an den in Tabelle C.8 gezeigten führenden Koeffizienten wird das nochmals deutlich, denn sie liegen bei einer 3D-Rechnung im Bereich von 0,71-0,87 und sinken bei Hinzunahme der 4D-Terme auf 0,53-0,89 ab, da die Wichtigkeit weiterer Konfigurationen in der Konfigurationsentwicklung zunimmt. Um die genauen Wechselwirkungen zu beziffern, werden diese Zustände noch näher untersucht.

Zunächst aber ein Wort zu der größten Diskrepanz bei den 3D-Termen (vgl. Tabelle C.8) von 46 cm^{-1} der ν_6 -Mode ($852,7 \text{ cm}^{-1}$). Bemerkenswert ist, dass durch die 4D-Terme keine große Änderung zu verzeichnen ist ($847,9 \text{ cm}^{-1}$) und Fünffachanregungen ($844,2 \text{ cm}^{-1}$) diese Frequenz nur um 3 cm^{-1} verbessern. Da der führende Koeffizient in allen Fällen bei 0,98 liegt, kann davon ausgegangen werden, dass der richtige Schwingungszustand ausgewählt wurde. Die Erklärung für die auffällige Unstimmigkeit findet sich in den spektroskopischen Messungen [173], denn diese Bande wird von der sehr intensiven ν_8 -Schwingung überlagert, sodass die experimentell bestimmte Schulter bei ca. 822 cm^{-1} besser zu diesem theoretischen Wert passen würde. Sie konnte aufgrund dieser Überlagerung aber nur sehr grob festgelegt werden, woraus immer noch eine Diskrepanz von $22,2 \text{ cm}^{-1}$ zu den berechneten Werten existiert. Außerdem gibt es im Experiment eine weitere Schulter bei 3084 cm^{-1} , die als Kombinationsbande aus ν_{11} und einem Signal bei 1711 cm^{-1} bestimmt wurde. Dahinter könnte sich allerdings ebenso die Mode ν_{18} verbergen, die trotz

kleinem C_{fhr} (0,81) mithilfe einer Analyse der führenden Konfigurationen, eindeutig in dieser Größenordnung liegen muss. Eine solche Analyse für Mode ν_{15} zeigt, dass sie durch eine Fermi-Resonanz mit der Kombinationsbande $\nu_{11}\nu_{13}$ beeinflusst wird. Diese liegt bei $3058,3 \text{ cm}^{-1}$ mit 63% Beitrag der $\nu_{11}\nu_{13}$ -Konfiguration und 14% der ν_{15} -Mode, was wiederum exzellent zu dem experimentellen Wert von ν_{18} (3059 cm^{-1}) passen würde. Sie gehört im Übrigen der totalsymmetrischen Darstellung an ($B_{1u} \oplus B_{1u} = A_g$) und taucht deshalb gleichermaßen im Raman-Spektrum auf. Diese alternative Zuordnung der Banden würde die mittleren absoluten Abweichungen der VMRCI-Methode auf 8 cm^{-1} reduzieren.

Die anderen C-H-Streckschwingungen in dem Energieband zwischen 3000-3100 Wellenzahlen werden eher durch verschiedene Kombinationsbanden in der jeweiligen Symmetrie beeinträchtigt. Eine Studie zeigte, dass die Banden $\nu_3\nu_9\nu_{13}$, $\nu_1^3\nu_2^2\nu_9$, $\nu_2\nu_5\nu_9\nu_{10}$, $\nu_1^2\nu_2^2\nu_5\nu_6$, $\nu_1\nu_{11}\nu_{12}$ und $\nu_1\nu_3\nu_{10}\nu_{12}$ in der Konfigurationsentwicklung der entsprechenden Zustände eine große Rolle spielen. Durch höher angeregte Konfigurationen wird die Zustandsdichte gleichermaßen so hoch, dass konvergierte Ergebnisse nicht erreicht werden und vor allem die hoch liegenden Schwingungen noch starke Varianzen aufweisen. Die anderen C_4H_4 -Isomere haben solche Probleme bzgl. der Konvergenz des Konfigurationsraums nicht, weil die Kopplung der Schwingungsmoden nicht so stark wie im *lin*- C_4H_4 ist. Für eine noch genauere Beschreibung eines derartigen Systems könnten internen Koordinaten oder eine Linearkombination verschiedener Normalmoden ein Ausweg sein, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurde.

Grenzen der entwickelten Methoden

Für den Rechenaufwand spielt neben der Dimensionalität der Potentialfläche auch die Schwingungskorrelationsrechnung eine Rolle, was die mögliche Systemgröße limitiert. Während die PES für ein 20-atomiges Molekül schon berechnet wurde [177], haben die größten, hier untersuchten Systeme lediglich elf Atome. Wird außerdem

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

ein elektronischer Grundzustand mit starkem Multireferenzcharakter, durch *single-reference*-Verfahren beschrieben, oder sollen die Normalkoordinaten Schwingungen mit großen Amplituden bzw. hoch angeregte Zustände repräsentieren, dann ist die Potentialflächengenerierung oft problematisch und führt zu einer reduzierten Genauigkeit der Ergebnisse in den entwickelten Methoden. Desweiteren können die Effekte, die typisch für Doppelminimumpotentiale oder Renner-Teller- bzw. Jahn-Teller-Systeme sind, nicht berücksichtigt werden.

4.3 Anwendungsstudien

4.3.1 *cis*-Diazen

Für ein umfassendes Verständnis chemischer Reaktionen ist die Aufklärung des Reaktionsmechanismus unabdingbar. Dafür sind Schwingungsfrequenzen oft wichtige Hilfsmittel, um die elementaren Reaktionsschritte zu verstehen. In zahlreichen theoretischen [178–184] und experimentellen [185–188] Studien wurden deshalb die Geometrien, Frequenzen und Stabilitäten der unterschiedlichen lokalen Minima von *trans*- und *cis*-N₂H₂ untersucht. Die elektronische Grundzustandsgeometrie des *cis*-N₂H₂ hat die in Abbildung 4.6 gezeigte, planare Struktur. Sie wurde mit den

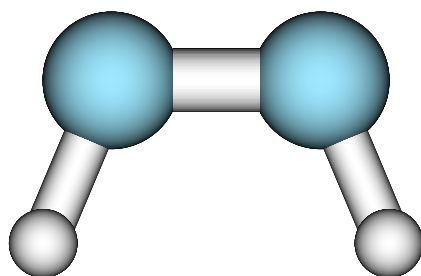


Abbildung 4.6: Räumliche Anordnung der Atome im *cis*-Diazen.

in Kapitel 4.1 vorgestellten Methoden optimiert und damit die Potentialfläche bestimmt. Da *cis*-N₂H₂ starke Fermi-Resonanzen besitzt, sollten die anharmonischen Frequenzen mit Multireferenzmethoden simuliert und neben den Fundamentalfrequenzen ebenfalls die Obertöne und Kombinationsbanden berücksichtigt werden. Im Folgenden liegt der Fokus nun auf einem Vergleich der verschiedenen Modalbasissätze, die anhand von relaxierten VMRCI-Rechnungen untersucht wurden, um Relaxationseffekte auszuschließen.

Konvergenz der Referenzrechnungen

Da zuverlässige experimentelle Schwingungsfrequenzen in der Gasphase für dieses System nicht literaturbekannt sind, wurden die Referenzrechnungen so genau wie

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

möglich durchgeführt, um die Modal-Basissätze möglichst fehlerfrei miteinander vergleichen zu können. Mit dem zustandsspezifischen, konfigurationsselektiven VCI-Verfahren wurden hierfür bis zu sechsfach-angeregte Konfigurationen erzeugt, die eine maximale Anregung von neun pro einzelner Mode hatten. Diese Rechnungen können bzgl. des Korrelationsraums als konvergiert betrachtet werden, da das verwendete Potential nach Kopplungstermen dritter Ordnung abgeschnitten wurde. Sie liegen sehr nahe am VFCI-Limit und werden deshalb zukünftig aVFCI (*approximate full vibrational configuration interaction*) genannt.

VMCSCF-Referenzraum

Alle Multireferenzrechnungen für das *cis*-N₂H₂ basieren auf der VMCSCF-Methode mit den drei niedrigsten Modals einer Mode im aktiven Raum, was hier gleichbedeutend mit einer Korrelation von zwei Modals ist. Dieser relativ kleine aktive Raum umfasst dennoch alle notwendigen Konfigurationen, um eine konsistente Beschreibung von Fermi-Resonanzen zu ermöglichen. Da nur Vierfachanregungen einbezogen wurden, müssten prinzipiell auch Rotationen zwischen aktiven Modals in den VMCSCF-Mikroiterationen berücksichtigt werden. Sie brauchen aber nicht berücksichtigt werden, weil der Konfigurationsraum bei diesem System bereits nahe an einen VCASSCF-Raum heranreicht, bei dem die Modals unabhängig von Rotationen innerhalb des aktiven Raums sind und so keine Verbesserung herbeiführen. Die Summe aus aktiven und virtuellen Modals wurde auf acht festgelegt, sodass der virtuelle Raum bis zu fünf zusätzliche Modals enthält.

Diskussion der Resonanzen

Auf dem VMCSCF-Referenzraum aufbauend wurde eine Reihe von VMRCI-Rechnungen mit unterschiedlichen Sekundärräumen durchgeführt. Dafür wurden drei, vier und fünf Modals im VMRCI-Verfahren korreliert, was demzufolge einem, zwei bzw. drei Modals zusätzlich, zu denen aus dem aktiven Raum der zugrunde liegenden

VMCSCF-Rechnung, entspricht. Die in den Tabellen 4.7 und 4.8 aufgelisteten Ergebnisse dieser Rechnungen belegen, dass das *cis*-N₂H₂ zwei starke Fermi-Resonanzen besitzt. Da die Effekte bei kleinen Korrelationsräumen deutlich hervortreten, wurden letztere ausschließlich durch Einfachanregungen (VMRCIS) erzeugt. Die erste Resonanz besteht zwischen den beiden Moden ν_1 (sym. N-H-Streckschwingung) und ν_6^2 (Oberton der unsym. N-N-H-Biegeschwingung), wohingegen die Zweite zwischen ν_5 (unsym. N-H-Streckschwingung) und $\nu_3\nu_6$ (Kombinationsschwingung aus sym. und unsym. N-N-H-Biegeschwingung) existiert. Zum niedriger liegenden Zustand der ersten Resonanz bei 2991,6 cm⁻¹ (aVFCI) trägt die führende Konfiguration (ν_1) zu 51,6% bei, während sie im höher liegenden Zustand bei 3063,4 cm⁻¹ nur zu 35,6% beiträgt. Dementsprechend trägt die ν_6^2 -Konfiguration im niedrigeren Zustand zu 41,9% und im höheren zu 53,7% bei, was sich aus einer Analyse der Konfigurationsanteile in der VMRCI-Entwicklung ergab. Das würde aber bedeuten, dass die Fundamentalbande ν_1 die niedriger liegende und demgegenüber der höher liegende Zustand der Oberton ν_6^2 wäre. Da jedoch die Bande bei 1518,2 cm⁻¹ eindeutig zur Fundamentalbande von ν_6 zugeordnet werden kann und die Verdoppelung davon einen Wert ergibt, der niedriger liegt als der berechnete höher liegende Zustand, muss die richtige Zuordnung genau anders herum sein.

Die zweite Fermi-Resonanz ist im Verhältnis dazu nicht so stark ausgeprägt wie die Erste. Im niedriger liegenden Zustand (2760,3 cm⁻¹) ist der Beitrag der ν_5 -Konfiguration 36,9% und im höher liegenden Zustand (3001,7 cm⁻¹) 56,0%. Andererseits trägt die $\nu_3\nu_6$ -Konfiguration im niedrigeren Zustand 57,8% und im höheren 33,2% bei. Diese Zahlen belegen die starken Kopplungen in diesem System, wodurch sich Probleme für eine eindeutige Zuordnung ergeben.

Untersuchung des ν_5^2 -Obertons

Wie Tabelle 4.7 zu entnehmen ist, resultiert der Hauptbeitrag der mittleren absoluten Abweichungen der VMRCI-Rechnungen aus dem Oberton ν_5^2 . Um sicher zu sein, dass keine falschen Zuordnungen vorgenommen wurden, ist dieser Zustand genauer

Tabelle 4.7: Berechnete anharmonische Fundamentalbanden und erste Obertöne von *cis*-N₂H₂ in Abhängigkeit der verwendeten VMRCI(S)-Methoden mit unterschiedlichen Korrelationsräumen. Die Zahl der korrelierten Modals (k.M.) ist entsprechend in den Klammern angegeben. Die zugrunde liegende VMCSF(SD)-Rechnung hatte einen einem aktiven bzw. virtuellen Raum von 3 bzw. 5 Modals. Die Summe gleichzeitiger Anregungsgrade war in allen Rechnungen auf 12 beschränkt. Die führenden Koeffizient C_{fhr} der VFCI-Rechnungen sind jeweils in Klammern angegeben. Die Frequenzen sind in cm⁻¹ angegeben.

| | Sym. | aVFCI | | VMRCIS (3 k.M.) | | VMRCIS (4 k.M.) | | VMRCIS (5 k.M.) | |
|-----------|----------------|---------------------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| | | VSCF (C_{fhr}) | VMCSCF | VSCF | VMCSCF | VSCF | VMCSCF | VSCF | VMCSCF |
| ν_1 | A ₁ | 3063,4 (0,73) | 3065,2 | 3068,1 | 3063,8 | 3063,9 | 3063,8 | 3063,9 | 3063,8 |
| ν_2 | A ₁ | 1549,8 (0,87) | 1549,8 | 1549,8 | 1549,7 | 1549,8 | 1549,8 | 1549,8 | 1549,8 |
| ν_3 | A ₁ | 1334,1 (0,99) | 1334,3 | 1334,5 | 1334,1 | 1334,1 | 1334,1 | 1334,1 | 1334,1 |
| ν_4 | A ₂ | 1228,0 (0,99) | 1228,1 | 1228,0 | 1228,1 | 1228,0 | 1228,1 | 1228,0 | 1228,0 |
| ν_5 | B ₂ | 3001,7 (0,99) | 3004,5 | 3006,9 | 3001,9 | 3003,0 | 3001,9 | 3002,5 | 3001,9 |
| ν_6 | B ₂ | 1518,2 (0,99) | 1518,5 | 1518,6 | 1518,2 | 1518,2 | 1518,2 | 1518,2 | 1518,2 |
| ν_1^2 | A ₁ | 6000,0 (0,72) | 6050,0 | 6059,1 | 6013,4 | 6011,1 | 6013,2 | 6010,9 | 6013,2 |
| ν_2^2 | A ₁ | 3076,7 (0,80) | 3077,6 | 3072,7 | 3076,7 | 3076,8 | 3076,7 | 3076,8 | 3076,7 |
| ν_3^2 | A ₁ | 2660,7 (0,99) | 2661,2 | 2661,5 | 2660,7 | 2660,7 | 2660,7 | 2660,7 | 2660,7 |
| ν_4^2 | A ₁ | 2445,6 (0,71) | 2445,8 | 2445,8 | 2445,7 | 2445,6 | 2445,7 | 2445,6 | 2445,7 |
| ν_5^2 | A ₁ | 5687,0 (0,97) | 5714,2 | 5755,2 | 5694,9 | 5714,3 | 5693,6 | 5702,4 | 5693,6 |
| ν_6^2 | A ₁ | 2991,6 (0,98) | 2995,4 | 2999,8 | 2992,1 | 2992,1 | 2992,1 | 2992,0 | 2992,1 |

Tabelle 4.8: Berechnete anharmonische Kombinationsbanden aus zwei Moden von *cis*-N₂H₂ in Abhängigkeit der verwendeten VMRCI(S)-Methoden mit unterschiedlichen Korrelationsräumen. Die Zahl der korrelierten Modals (k.M.) ist entsprechend in den Klammern angegeben. Die zugrunde liegende VMSCF(SD)-Rechnung hatte einen einem aktiven bzw. virtuellen Raum von 3 bzw. Modals. Die Summe gleichzeitiger Anregungsgrade war in allen Rechnungen auf 12 beschränkt. Die führenden Koeffizient C_{fhr} der VFCI-Rechnungen sind jeweils in Klammern angegeben. Die Frequenzen sind in cm⁻¹ angegeben.

| | Sym. | aVFCI | | VMRCIS (3 k.M.) | | VMRCIS (4 k.M.) | | VMRCIS (5 k.M.) | |
|--------------|----------------|---------------------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| | | VSCF (C_{fhr}) | VMCSCF | VSCF | VMCSCF | VSCF | VMCSCF | VSCF | VMCSCF |
| $\nu_1\nu_2$ | A ₁ | 4618,0 (0,83) | 4633,0 | 4637,2 | 4619,0 | 4619,3 | 4619,0 | 4619,0 | 4619,2 |
| $\nu_1\nu_3$ | A ₁ | 4338,6 (0,69) | 4345,0 | 4353,1 | 4339,9 | 4340,1 | 4339,9 | 4339,8 | 4339,9 |
| $\nu_5\nu_6$ | A ₁ | 4215,7 (0,86) | 4221,5 | 4225,3 | 4215,8 | 4216,6 | 4215,8 | 4217,2 | 4217,4 |
| $\nu_2\nu_3$ | A ₁ | 2877,3 (0,77) | 2877,5 | 2877,8 | 2877,3 | 2877,3 | 2877,3 | 2877,3 | 2877,3 |
| $\nu_1\nu_4$ | A ₂ | 4212,0 (0,74) | 4215,8 | 4220,2 | 4212,2 | 4212,6 | 4212,2 | 4212,1 | 4212,5 |
| $\nu_2\nu_4$ | A ₂ | 2768,2 (0,98) | 2768,4 | 2768,3 | 2768,4 | 2768,2 | 2768,4 | 2768,4 | 2768,2 |
| $\nu_3\nu_4$ | A ₂ | 2557,9 (0,76) | 2558,3 | 2558,4 | 2558,1 | 2558,0 | 2558,1 | 2558,1 | 2557,9 |
| $\nu_1\nu_5$ | B ₂ | 5662,7 (0,87) | 5704,2 | 5713,4 | 5679,9 | 5681,1 | 5669,7 | 5669,7 | 5670,7 |
| $\nu_2\nu_5$ | B ₂ | 4542,1 (0,99) | 4532,1 | 4539,5 | 4543,3 | 4545,1 | 4543,0 | 4543,0 | 4544,4 |
| $\nu_1\nu_6$ | B ₂ | 4480,7 (0,94) | 4491,1 | 4495,2 | 4481,6 | 4481,5 | 4481,5 | 4481,5 | 4481,4 |
| $\nu_3\nu_5$ | B ₂ | 4045,2 (0,78) | 4050,4 | 4054,3 | 4046,0 | 4047,4 | 4045,7 | 4045,7 | 4046,7 |
| $\nu_2\nu_6$ | B ₂ | 3066,5 (0,99) | 3073,9 | 3076,4 | 3066,7 | 3066,8 | 3066,7 | 3066,7 | 3066,8 |
| $\nu_3\nu_6$ | B ₂ | 2760,3 (0,99) | 2780,2 | 2783,2 | 2761,6 | 2762,2 | 2761,6 | 2761,6 | 2762,2 |

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

untersucht worden. Die rVMRCI/VMCSCF-Ergebnisse mit drei korrelierten Modals (k.M.) zeigen, dass dieser Zustand bei $5714,2 \text{ cm}^{-1}$ durch die Konfiguration des ν_5^2 -Obertons mit 52% dominiert wird. Mit der rVMRCI/VSCF-Methode wird der Beitrag dieser Konfiguration hingegen auf 42% verkleinert. Alle anderen Zustände mit starken Beiträgen von ν_5^2 liegen mit $5435,8 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $6006,6 \text{ cm}^{-1}$ energetisch weit entfernt. Außerdem trägt mit den beiden Methoden die $\nu_3^2\nu_6^2$ -Konfiguration zum untersuchten Zustand immerhin noch zu 28% bzw. 34% bei. Da für beliebige n stets eine ν_5^n -Konfiguration mit der passenden $\nu_3^n\nu_6^n$ -Konfiguration durch denselben dreidimensionalen Kopplungsterm der Potentialentwicklung koppeln wird, war das zu erwarten. Die tatsächliche Aufspaltung des resonierenden Paares wird je nach n variieren. Es ist darum anzunehmen, dass die Zuordnung des ν_5^2 -Zustands hier korrekt ist und die Abweichungen von fehlenden Korrelationsbeiträgen in den verwendeten VMRCIS-Methoden kommen.

Vergleich der Modal-Basis

Die grafische Auswertung der Ergebnisse in Abbildung 4.7 zeigt die mittlere absolute Abweichung der VMRCI-Rechnungen bzgl. den aVFCI-Ergebnissen für *cis*-N₂H₂. Darin sind die Abweichungen aller Fundamentalbanden, aller ersten Obertöne und der Kombinationsbanden zweier Moden gleichermaßen enthalten. Die mittleren absoluten Abweichungen konvergieren in Richtung Null mit zunehmender Größe des Korrelationsraums bzw. der Zahl an korrelierten Modals. Zudem ist erkennbar, dass die Genauigkeit der VMCSCF-Modals, die der VSCF-Modals klar übertrifft. Das gilt insbesondere für kleine Korrelationsräume, wie aus Abbildung 4.7 leicht ersichtlich ist. Bei Zuständen wie ν_1 oder ν_5 sind die Abweichungen de facto am größten, da sie von Fermi-Resonanzen betroffen sind. Hoch liegende Obertöne und Kombinationsbanden zeigen darüber hinaus größere Verbesserungen bzgl. der VMCSCF-Basis als niedrig liegende Zustände wie Fundamentalbanden, was aufgrund der zunehmenden Zustandsdichte mit steigender Energie auch so sein muss. Korrelationsmethoden, die VMCSCF-Modals verwenden, konvergieren infolgedessen

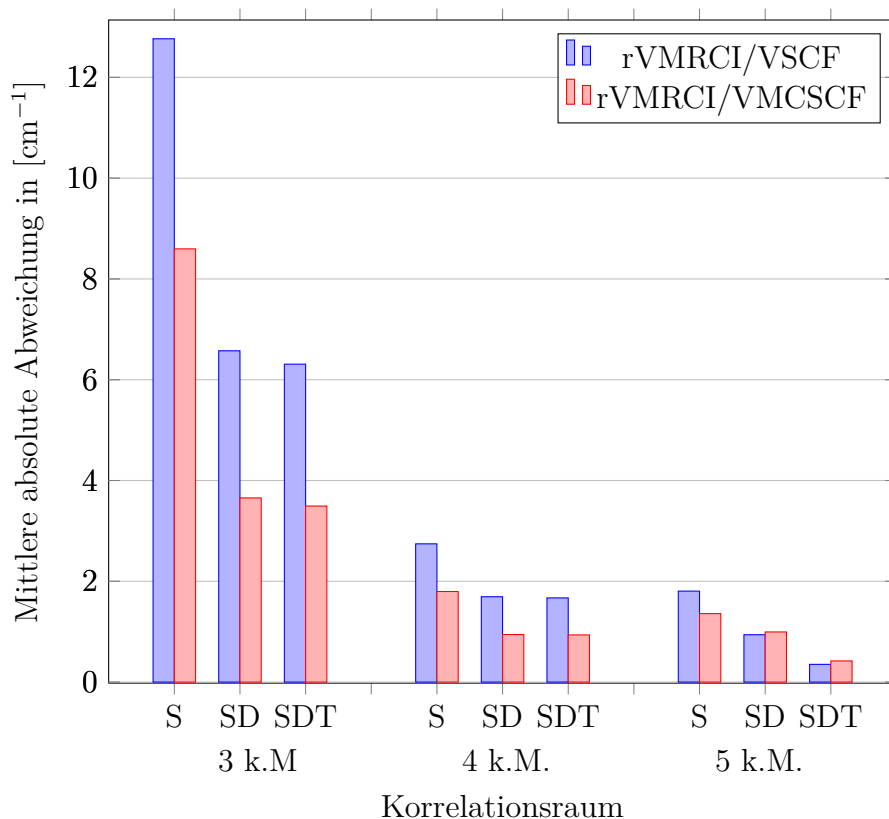


Abbildung 4.7: Mittlere absolute Abweichung der rVMRCI/VMCSCF- und rVMRCI/VSCF-Ergebnisse für *cis*-N₂H₂ bzgl. einer aFVCI-Rechnung in Abhängigkeit der korrelierten Modals (k.M.)

vor allem bei stark resonierenden Fällen oder bei der Untersuchung von hoch liegenden Zuständen zügiger als konventionelle Methoden mit einer VSCF-Basis. Bei größeren Korrelationsräumen verschwindet also der Genauigkeitsvorteil der neuen Methoden. Bei Rechnungen mit größeren Systemen muss der Rechenaufwand klein gehalten bzw. der Korrelationsraum beschränkt werden, weshalb die Verwendung von VMCSCF-Basen für solche Fälle sehr attraktiv ist. Diese Empfehlung wird auch durch die Tatsache gestützt, dass bei großen Molekülen häufiger Resonanzen auftreten.

Der niedrigste Eigenwert stellt bei variationellen Methoden eine obere Schranke zur exakten Zustandsenergie dar. Es kann gezeigt werden, dass genauso jeder weitere

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Eigenwert eine obere Schranke zur exakten Zustandsenergie des korrespondierenden, angeregten Zustands ist [189]. So leisten auch die in den Tabelle 4.7 und 4.8 präsentierten Resultate diesem sogenannten McDonald-Undheim Theorem Folge. Weil sie jedoch als relative Übergangsenergien und nicht als absolute Zustandsenergien zu klassifizieren sind, können die jeweiligen Abweichungen prinzipiell auch negativ im Vorzeichen sein. Da aber der Schwingungsgrundzustand deutlich schneller bzgl. des Korrelationsraums konvergiert, als jeder andere angeregte Zustand, ist dies unwahrscheinlich und deshalb sind die mittleren absoluten Abweichungen aus Abbildung 4.7 identisch mit den mittleren Abweichungen.

Vergleich mit konventionellen VCI-Verfahren

Die bisherigen Vergleiche konzentrierten sich auf den Unterschied der Modal-Basis. Ein weiterer untersuchter Aspekt betrifft das Konvergenzverhalten von relaxierten VMRCI-Rechnungen in Abhängigkeit des Korrelationsraums. Dazu wurden die Ergebnisse konventioneller *single-reference* VCI-Rechnungen auf Basis von VSCF-Modals mit denen von VMRCI-Rechnungen auf Basis von VMCSCF-Modals verglichen. Die mittleren absoluten Abweichungen bzgl. einer aVFCI-Rechnung sind in Abbildung 4.8 zu sehen. Im Limit konvergieren die beiden Methoden selbstverständlich zum aVFCI-Ergebnis, wobei die VCIS/VSCF-Frequenzen aufgrund der Brillouin-Bedingung dieselben sind, wie die zustandsspezifischen VSCF-Zahlen. Die Konvergenz des VMRCI-Verfahrens ist offensichtlich viel rapider als die der VCI-Methode, was natürlich auch so sein muss, da der Korrelationsraum bei gegebenem Anregungstyp größer ist. Je nach Referenz sind also auch höhere Anregungstypen in VMRCI-Rechnungen enthalten, als in gewöhnlichen VCI-Rechnungen, da letztere ja lediglich auf einer Referenzkonfiguration beruhen. Noch konkreter heißt das, VMRCIS-Resultate können beispielsweise auch Konfigurationen enthalten, die mit Doppel- oder Dreifachanregungen des entsprechenden VCI-Verfahrens korrespondieren. Dieses Verhalten ist abhängig von der Wahl des aktiven Raums der zugrunde liegenden VMCSCF-Rechnung. Die „richtige“ Wahl des aktiven Raums ist die Kunst,

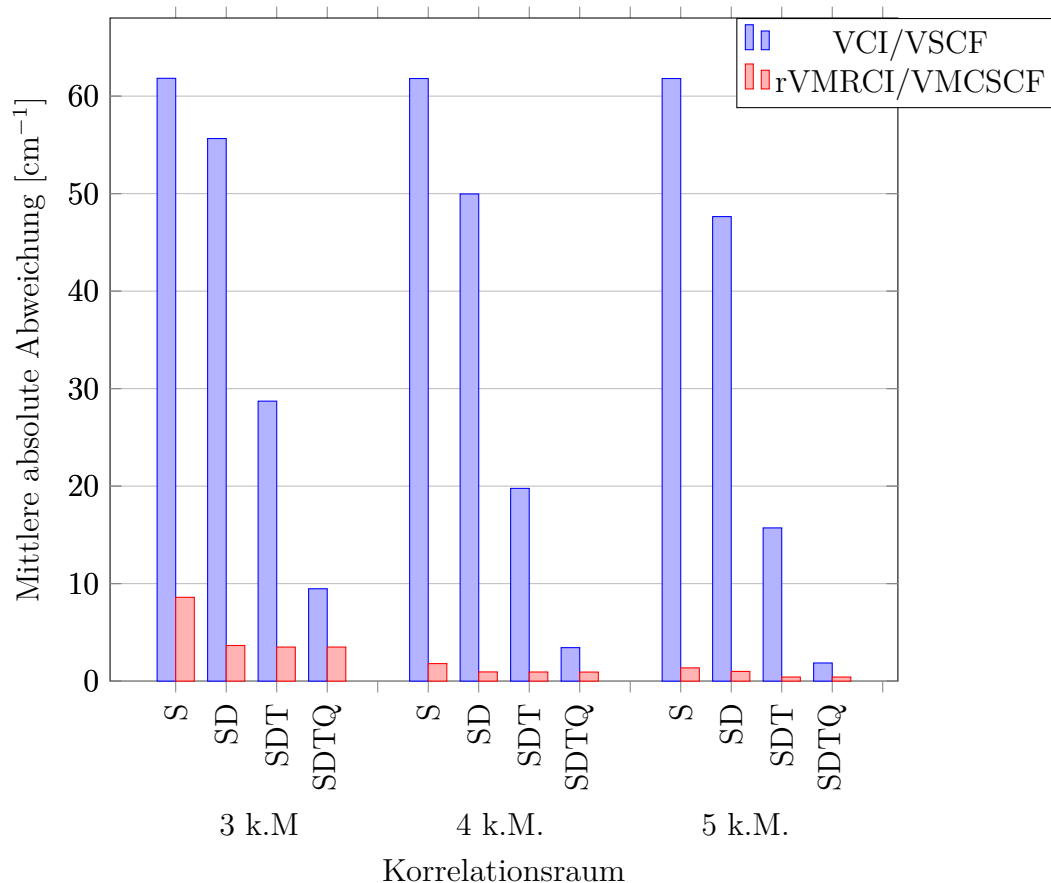


Abbildung 4.8: Mittlere absolute Abweichung der rVMRCI/VMCSCF- und VCI/VSCF-Ergebnisse für *cis*-N₂H₂ bzgl. einer aFVCI-Rechnung in Abhängigkeit der korrelierten Modals (k.M.)

für die es keine Standardvorschrift geben kann, da sie oft von Molekül zu Molekül unterschiedlich ist. Wenn das Ziel im VCI-Verfahren konvergierte Ergebnisse sind, dann sollte immer ein Anregungsgrad gewählt werden, der um eins höher ist, als die maximale Ordnung der Entwicklung des Potentials. Das wird durch Abbildung 4.8 bestätigt, da für konvergierte Frequenzen des *cis*-N₂H₂ – mit einem Potential, das nach den Dreimodenkopplungstermen abgebrochen wurde – Vierfachanregungen unerlässlich sind. Die jeweiligen VMRCI-Rechnungen sind dagegen bereits nach den Zweifachanregungen konvergiert. Eine noch höhere Genauigkeit kann durch das Einbeziehen der Dreifachanregungen erzielt werden, wobei dieser Effekt klein ist.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Verhalten der VMRCI-Methode ist schlussendlich deutlich anders als das von *single-reference* Verfahren. Dabei wird der Rechenaufwand in erster Linie durch die Zahl der selektierten Konfigurationen bestimmt, weshalb hier ein Vergleich der Rechenzeiten beider Methoden nicht zweckmäßig ist bzw. nicht vorgenommen wurde.

Einfluss von Relaxationseffekten auf Resonanzen

Um die Relaxationseffekte bei Systemen mit Resonanzen abschätzen zu können, wurden rVMRCI(S)-, aVMRPT2-, cVMRCI(S)- und VMP2-Rechnungen für das *cis*-N₂H₂ angefertigt. Die Fundamentalbanden und ersten Obertöne sind unter Verwendung von Einfachanregungen mit diesen Methoden untersucht worden. Die mittlere Abweichung auf aVMRPT2-Niveau war mit 3,5 cm⁻¹ größer als die des cVMRCI-Verfahrens (1,3 cm⁻¹). In Tabelle 4.9 sind sie im Vergleich zu den mittleren Abweichungen von rVMRCI/VMCSCF (1,5 cm⁻¹) und rVMRCI/VSCF-Rechnungen (2,2 cm⁻¹) verzeichnet. Diese ähnliche Qualität deutet darauf hin, dass eine weitere Verbesserung der Modalbasis mithilfe des VMCSCF-Algorithmus nur einen beschränkten Einfluss auf die Ergebnisse hat. Das liegt an der für zustandsspezifische Verfahren vorteilhaften Beschreibung durch optimierte VSCF-Modals, die auf den jeweiligen Zustand zugeschnitten sind. Bei den Moden ν_1^2 und ν_5^2 zeigte eine Analyse der energetisch nahe liegenden Schwingungsniveaus, dass es je nach gewähltem Korrelationsraum zu Problemen bei der Auswahl des richtigen Zustands kam. Auch die unvollständige Konfigurationsentwicklung, die lediglich aus Einfachanregungen bestand, erklärt die zweistelligen Abweichungen der berechneten Wellenzahlen. Außerdem belegen die berechneten Frequenzen aus Tabelle 4.9, dass die cVMRCI- und aVMRPT2-Methoden gute Resultate liefern und sogar mit Resonanzen umgehen können, weshalb Relaxationseffekte beim *cis*-N₂H₂ vernachlässigbar sind. Zum Vergleich wurden zusätzlich noch standardmäßige VMP2-Rechnungen auf Basis von VSCF-Modals durchgeführt. Wie zu erwarten war, versagt die VMP2-Methode

Tabelle 4.9: Berechnete Schwingungsübergänge von *cis*-N₂H₂ in Abhängigkeit der verwendeten VCI(SDTQ56)-, rVMRCI(S)-, aVMRPT2-, cVMRCI(S) und VMP2-Methoden und einem Korrelationsraum mit bis zu fünf korrelierten Modals. Die zugrunde liegende VMCSF(SDTQ)-Rechnung hatte einen aktiven bzw. virtuellen Raum von 3 bzw. 5 Modals. Die Summe gleichzeitiger Anregungsgrade war in allen Rechnungen auf 9 beschränkt. Die maximale (Max) und die mittlere absolute Abweichung (MAA) beziehen sich auf die aVFCI-Rechnung, von denen ebenfalls die führenden Koeffizienten C_{fhr} angegeben sind. Die Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

| Basis | VMP2 | | aVMRPT2 | | cVMRCIS | | rVMRCIS | | rVMRCIS | | aVFCI | | |
|-----------|----------------|----------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|-------|------------------|------|
| | VSCF | Δ | VMCSF | Freq. | VMCSF | Freq. | VMCSF | Freq. | VMCSF | Freq. | VSCF | C_{fhr} | |
| ν_1 | A ₁ | 3025,2 | 38,2 | 3063,9 | 0,5 | 3063,9 | 0,5 | 3063,8 | 0,4 | 3063,9 | 0,5 | 3063,4 | 0,73 |
| ν_2 | A ₁ | 1550,0 | 0,2 | 1549,8 | 0,0 | 1549,8 | 0,0 | 1549,8 | 0,0 | 1549,8 | 0,0 | 1549,8 | 0,87 |
| ν_3 | A ₁ | 1334,9 | 0,8 | 1334,1 | 0,0 | 1334,1 | 0,0 | 1334,1 | 0,0 | 1334,1 | 0,0 | 1334,1 | 0,99 |
| ν_4 | A ₂ | 1227,8 | 0,2 | 1228,1 | 0,1 | 1228,1 | 0,1 | 1228,1 | 0,1 | 1228,0 | 0,0 | 1228,0 | 0,99 |
| ν_5 | B ₂ | 2916,2 | 85,5 | 3002,5 | 0,8 | 3001,9 | 0,2 | 3001,9 | 0,2 | 3002,5 | 0,8 | 3001,7 | 0,99 |
| ν_6 | B ₂ | 1519,3 | 1,1 | 1518,2 | 0,0 | 1518,2 | 0,0 | 1518,2 | 0,0 | 1518,2 | 0,0 | 1518,2 | 0,99 |
| ν_1^2 | A ₁ | 5962,5 | 37,5 | 6015,2 | 15,2 | 6001,4 | 1,4 | 6013,2 | 13,2 | 6010,9 | 10,9 | 6000,0 | 0,72 |
| ν_2^2 | A ₁ | 3074,5 | 2,2 | 3075,6 | 1,1 | 3075,6 | 1,1 | 3076,7 | 0,0 | 3076,8 | 0,1 | 3076,7 | 0,80 |
| ν_3^2 | A ₁ | 2653,8 | 6,9 | 2660,7 | 0,0 | 2660,7 | 0,0 | 2660,7 | 0,0 | 2660,7 | 0,0 | 2660,7 | 0,97 |
| ν_4^2 | A ₁ | 2442,3 | 3,3 | 2445,7 | 0,1 | 2445,7 | 0,1 | 2445,7 | 0,1 | 2445,6 | 0,0 | 2445,6 | 0,99 |
| ν_5^2 | A ₁ | 5728,9 | 41,9 | 5659,9 | 27,1 | 5700,1 | 13,1 | 5693,6 | 6,6 | 5702,4 | 15,4 | 5687,0 | 0,71 |
| ν_6^2 | A ₁ | 3035,5 | 43,9 | 2992,2 | 0,6 | 2992,2 | 0,6 | 2992,1 | 0,5 | 2992,0 | 0,4 | 2991,6 | 0,98 |
| Max | | | 85,5 | | 27,1 | 13,1 | 13,2 | | 13,2 | | 15,3 | | |
| MAA | | | 20,1 | | 3,5 | 1,3 | 1,5 | | 1,5 | | 2,2 | | |

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

völlig bei der Beschreibung der resonierenden Zustände und hat eine mittlere Abweichung von $20,1 \text{ cm}^{-1}$. Bei diesem Beispiel liefert die aVMRPT2-Methode also deutlich bessere Ergebnisse als das VMP2-Verfahren.

4.3.2 Propargyl-Kation

Die stabilste Spezies des C_3H_3^+ -Kations ist ringförmig und somit ein Hückel-Aromat mit einem π -Elektronenpaar [190, 191]. Bei dem hier untersuchten Isomer sind jedoch die Kohlenstoffatome linear angeordnet, weshalb es keine Aromatizität aufweist und deshalb auch reaktiver ist [192]. Die in Abbildung 4.9 gezeigte Anordnung der sechs Atome weist eine C_{2v} -Symmetrie des Systems auf. Die berechneten

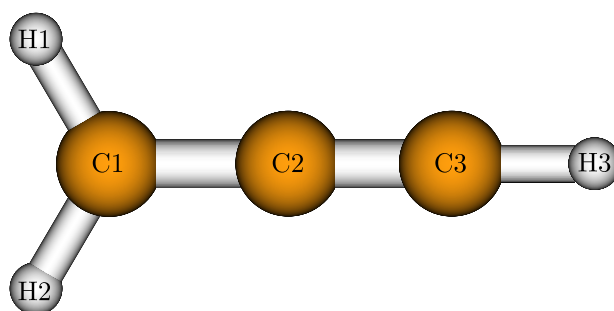


Abbildung 4.9: Räumliche Anordnung der Atome im Propargyl-Kation.

gleichgewichts- bzw. schwingungsgemittelten Geometrieparameter sind Tabelle 4.10 zu entnehmen. Die kleinen Unterschiede zwischen den beiden Parametersätzen zeigen, dass die Effekte der Schwingungsmittelung auf das Minimum klein sind, was auf ein unproblematisches System hindeutet. Dadurch kann die Potentialfläche um die Gleichgewichtsgeometrie gut durch ein harmonisches angenähert werden. Aufgrund der C_{2v} -Symmetrie können die zwölf Fundamentalschwingungen auf Basis der Gruppentheorie mit der entsprechenden Charaktertafel (siehe Tabelle A.2) klassifiziert werden.¹

¹Nach Aufstellen der reduzierten Darstellungen bzw. Ausreduzieren und anschließender Subtraktion der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade (vgl. Anhang A) erhält man die irreduziblen Darstellungen $\Gamma_{\text{vib}} = 5A_1 \oplus 3B_1 \oplus 4B_2$ der im Anschluss bestimmten Schwingungen.

Tabelle 4.10: Berechnete Gleichgewichtsgeometrieparameter (CCSD(T)-F12/VTZ-F12), schwingungsgemittelte Geometrieparameter (VMCSCF) und deren Differenzen für das Propargyl-Kation. Alle Werte sind in Å angegeben.

| | C1—H2/H3 | C1—C2 | C2—C3 | C3—H3 |
|--------------|----------|----------|----------|----------|
| r_e [Å] | 1,087641 | 1,350736 | 1,232740 | 1,074747 |
| r_0 [Å] | 1,095090 | 1,350476 | 1,232294 | 1,068793 |
| Δ [Å] | 0,007448 | 0,000259 | 0,000446 | 0,005954 |

Dieses System hat kein charakteristisches Problem mit Resonanzen und ist deshalb kein typisches Multireferenzsystem. Um die Effekte bei der Auswahl verschiedener Konfigurationen zu untersuchen, eignet sich dieses System dennoch sehr gut, da die anharmonischen Frequenzen sehr empfindlich bzgl. der Zusammensetzung des Korrelationsraums sind [138]. Deshalb wurde eine Reihe von Testrechnungen mit den entwickelten aVMRPT2- und VMRCI-Methoden durchgeführt. Dabei sind sowohl VSCF- als auch VMCSCF-Modals als Basisfunktionen für die zustandsspezifischen, relaxierten rVMRCI-Rechnungen verwendet worden. Die VMCSCF-Modals wurden dafür in einem kleinen aktiven Raum von drei Modals pro Mode optimiert, d.h. mit den zwei direkt darüber liegenden Modals korreliert. So ist man beispielsweise in der Lage, anharmonische Resonanzen zwischen Fundamentalbanden, ersten Obertönen und Kombinationsbanden berücksichtigen zu können. Ein zu hoher Rechenaufwand wird durch diese relativ kleine Wahl des aktiven Raums jedoch vermieden. Dies hat sich als sinnvoll und effizient herausgestellt, wenn im Anschluss noch weitere Korrelationseffekte durch die in dieser Arbeit implementierten Methoden erfasst werden. Darüber hinaus wurden fünf virtuelle Modals oberhalb des aktiven Raums und alle bis incl. dreifach angeregten Konfigurationen in den VMCSCF-Rechnungen für das Propargyl-Kation mit einbezogen. Die mit diesen Einstellungen bestimmten Zustandsenergien, die relativen Übergänge und die maximalen bzw. mittleren absoluten Abweichungen zu einem näherungsweise vollständigen VCI (aVFCI)

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

(vgl. Kap. 2.3.3.4) sind in Tabelle 4.11 zu sehen. Daraus wird deutlich, dass die drastischen Einschränkungen des VMCSF-Korrelationsraums bzw. der Flexibilität in der Optimierung der VMCSF-Modals zu einer mittleren absoluten Abweichung von $18,5 \text{ cm}^{-1}$ führen und die Resultate somit nur eine Startnäherung darstellen. Sie sind dennoch besser als diejenigen aus dem VSCF-Verfahren ($23,5 \text{ cm}^{-1}$), weshalb die VMCSF-Wellenfunktion für nachfolgende Schwingungskorrelationsrechnungen als qualitativ richtige Referenzwellenfunktion verwendet werden können. Auch eine maximale Abweichung von $55,8 \text{ cm}^{-1}$ deutet auf keine Ausreißer hin, die in Fällen auftreten, bei denen die Referenzrechnung zu einem falschen Schwingungszustand konvergiert.

Der Korrelationsraum der getesteten VMRCI- und aVMRPT2-Methoden ist darauf aufbauend – angefangen bei Einfachanregungen – bis hin zu Dreifachanregungen bzgl. aller Referenzkonfigurationen variiert worden. Die Ergebnisse aller Fundamentalbanden sowie der Nullpunktsschwingung sind in Abhängigkeit der verwendeten Methode und der Größe des Korrelationsraums im Anhang C in Tabelle C.9 zu finden. Eine kompakte Zusammenfassung der maximalen (Max) und mittleren absoluten Abweichungen (MAA) der Ergebnisse in Bezug zu den aVFCI-Ergebnissen aus Tabelle 4.11 sind Tabelle 4.12 zu entnehmen. Der Restfehler bei den relaxierten VMRCI-Methoden (MAA: $0,5 \text{ cm}^{-1}$) stammt von fehlenden Korrelationsbeiträgen, welche hingegen in der aVFCI-Rechnung erfasst wurden. Aufgrund von großen Diskrepanzen der Ausreißern bei dem kontrahierten cVMRCI-Ansatz (Max: $38,1 \text{ cm}^{-1}$) ist dieser nicht für die genau Berechnung von anharmonischen Frequenzen zu empfehlen. Eine graphische Veranschaulichung der mittleren absoluten Abweichungen in Form eines Säulendiagramms ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Die rVMRCI-Rechnungen weisen bei der Verwendung von VMCSF-Modals die schnellste Konvergenz hinsichtlich der Entwicklung des Korrelationsraums auf, wobei der Konvergenzvorteil gegenüber VSCF-Modals im selben Korrelationsraum allerdings nicht sehr ausgeprägt ist.

Tabelle 4.11: Referenzrechnungen für das Propargyl-Kation auf Basis eines Potentials mit dreidimensionalen Kopplungstermen. Sie wurden mit einem aktiven bzw. virtuellen Raum von 3 bzw. 5 Modals innerhalb der VMCSF(SDT)-Rechnung unter Verwendung von aktiv-aktiv Rotationen bestimmt. Die berechneten VCI(SDTQ56)-Zahlen und die zugehörigen führenden Koeffizienten C_{fhr} basieren auf einem maximalen Anregungsgrad eines einzelnen Modals von 9 und der Summe gleichzeitiger Anregungsgrade von 12. Die maximale (Max) und die mittlere absolute Abweichung (MAA) beziehen sich auf die aVFCI-Ergebnisse. Die Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

| | C_{fhr} | aVFCI | | VMP2 | | VSCF | | VMCSF | |
|-------------------|------------------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | | Abs. | Rel. | Abs. | Rel. | Abs. | Rel. | Abs. | Rel. |
| 12 A ₁ | 0,90 | 12456,8 | 3246,9 | 12429,1 | 3210,3 | 12471,9 | 3183,8 | 12458,4 | 3191,1 |
| 11 B ₂ | 0,93 | 12283,0 | 3073,1 | 12306,6 | 3087,7 | 12376,4 | 3088,2 | 12372,3 | 3105,0 |
| 10 A ₁ | 0,76 | 12199,4 | 2989,5 | 12211,8 | 2992,9 | 12292,7 | 3004,5 | 12279,3 | 3012,0 |
| 9 A ₁ | 0,97 | 11288,9 | 2079,0 | 11278,5 | 2059,6 | 11371,6 | 2083,4 | 11350,6 | 2083,3 |
| 8 A ₁ | 0,93 | 10654,3 | 1444,4 | 10664,5 | 1445,7 | 10746,2 | 1458,0 | 10723,5 | 1456,2 |
| 7 A ₁ | 0,97 | 10330,3 | 1120,4 | 10342,3 | 1123,4 | 10408,5 | 1120,3 | 10383,4 | 1116,1 |
| 6 B ₁ | 0,99 | 10308,5 | 1098,6 | 10317,9 | 1099,0 | 10394,9 | 1106,7 | 10370,1 | 1102,8 |
| 5 B ₂ | 0,99 | 10225,8 | 1015,9 | 10234,9 | 1016,0 | 10323,0 | 1034,9 | 10287,6 | 1020,3 |
| 4 B ₁ | 0,99 | 10082,2 | 872,3 | 10097,1 | 878,2 | 10197,7 | 909,6 | 10156,8 | 889,5 |
| 3 B ₂ | 0,99 | 9826,2 | 616,3 | 9851,4 | 632,5 | 9957,8 | 669,7 | 9930,6 | 663,3 |
| 2 B ₂ | 0,99 | 9506,9 | 297,0 | 9516,8 | 297,9 | 9608,0 | 319,8 | 9572,0 | 304,7 |
| 1 B ₁ | 0,99 | 9472,4 | 262,5 | 9485,9 | 267,0 | 9580,9 | 292,7 | 9540,7 | 273,4 |
| ZPVE | 0,99 | 9209,9 | | 9218,9 | | 9288,2 | | 9267,3 | |
| Max | | | | 27,7 | 36,6 | 131,6 | 63,1 | 104,4 | 55,8 |
| MAA | | | | 13,7 | 8,9 | 84,4 | 23,5 | 65,2 | 18,5 |

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 4.12: Maximale (Max) und mittlere absolute Abweichungen (MAA) der relativen Schwingungsfrequenzen und der absoluten Schwingungszustandsenergien des Propargyl-Kations in Abhängigkeit der verwendeten Methoden und des Korrelationsraums. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben. Sie beziehen sich auf die aVFCI-Rechnungen.

| | Methode | aVMRPT2 | cVMRCI | rVMRCI | rVMRCI |
|-----|---------|---------|--------|--------|--------|
| | Basis | VMCSCF | VMCSCF | VMCSCF | VSCF |
| S | Max | 25,1 | 20,3 | 18,0 | 20,1 |
| | MAA | 10,8 | 8,3 | 7,6 | 8,3 |
| SD | Max | 36,3 | 33,0 | 13,7 | 16,2 |
| | MAA | 9,5 | 5,4 | 2,2 | 2,8 |
| SDT | Max | 38,3 | 38,1 | 1,9 | 1,9 |
| | MAA | 9,9 | 5,6 | 0,5 | 0,5 |

Konfigurationsselektion

Die implementierte, störungstheoretische Konfigurationsselektion führte zu einer Beschleunigung von bis zu zwei Größenordnungen mit Abweichungen von weniger als $0,1 \text{ cm}^{-1}$ bzgl. einer Rechnung im kompletten Konfigurationsraum. Mit einer VMCSCF-Basis wurden hierbei durchschnittlich 7,2% weniger Konfigurationen ausgewählt, als mit VSCF-Modals, woraus sich kürzere Rechenzeiten ergaben. Eine Berechnung mit einem (nahezu) kompletten Korrelationsraum führt im Grenzfall mit beiden Methoden zu denselben Ergebnissen.

Kontraktion der Referenzkonfigurationen

Bei kleinen Korrelationsräumen ist die Genauigkeit in den Ergebnissen der entwickelten cVMRCI-, rVMRCI/VSCF- und rVMRCI/VMCSCF-Methoden ähnlich, wohingegen bei größeren bedeutend schlechtere Werte von den cVMRCI- und aVMRPT2-Verfahren, im Vergleich zu den relaxierten Ansätzen, erhalten werden. Da das Propargyl-Kation sehr empfindlich im Hinblick auf den Korrelations-

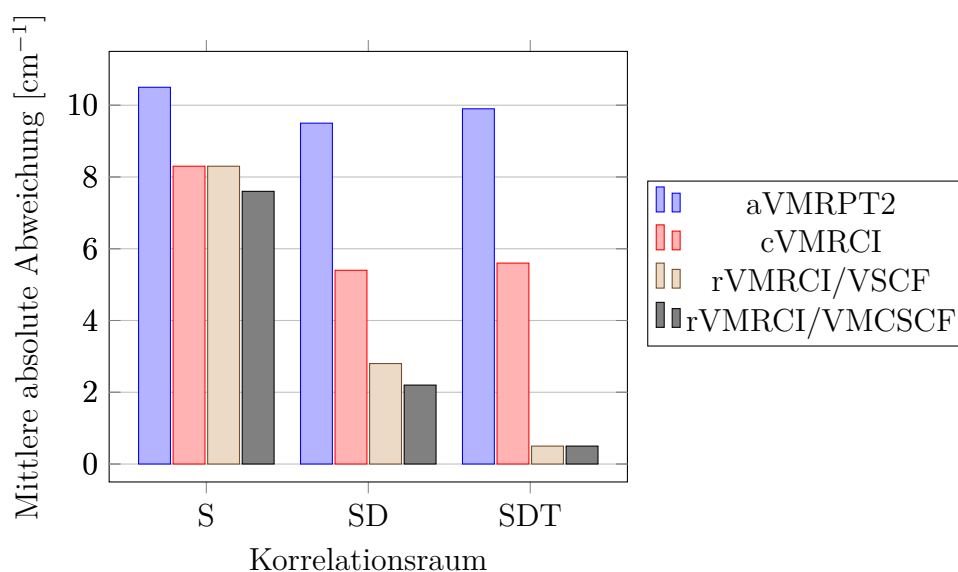


Abbildung 4.10: Durchschnittliche absolute Abweichung der Fundamentalbanden des Propargyl-Kations bzgl. einer aFVCI-Rechnung in Abhängigkeit des Korrelationsraums und Korrelationsmethoden

raums ist, schlägt sich hier das Festhalten der Konfigurationskoeffizienten aus dem VMCSCF-Raum besonders deutlich nieder. Für viele Frequenzen ist dieser Effekt gleichwohl nicht größer als ein paar Wellenzahlen. Bei korrelationsempfindlichen Moden wie C-H-Streckschwingungen kann dieser aber auch größer als 30 cm^{-1} werden. Diese einzelnen, großen Diskrepanzen sind die hauptsächliche Ursache für die auffällige, mittlere absolute Abweichung der cVMRCI- ($5,6 \text{ cm}^{-1}$) bzw. der aVMRPT2-Ergebnisse ($9,9 \text{ cm}^{-1}$) in Abbildung 4.10 und sind auf indirekten Kopplungen zurückzuführen, die mit diesen Methoden nicht richtig beschrieben werden konnten.

Einfluss der Selektion im cVMRCI-Verfahren

Die Selektion innerhalb der cVMRCI-Methode wählte sehr viel mehr Konfigurationen aus, als die vergleichbare rVMRCI-Rechnung. Durch diese iterative Hinzunahme weiterer Funktionen versucht der Algorithmus die Optimierungseinschränkung in den Referenzkonfigurationskoeffizienten zu kompensieren. Für die drei

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

C-H-Streckschwingungen werden z.B. – bei gleichem Anregungsgrad – durchschnittlich mehr als doppelt so viele Konfigurationen in cVMRCI-Rechnungen selektiert (11.828), als mit der komparablen rVMRCI-Methode (5.195). Das führte zu großen VMRCI-Matrizen in den cVMRCI-Rechnungen und damit auch zu einem merklichen Mehraufwand bei deren Diagonalisierung, obwohl das rVMRCI-Verfahren wegen der Berücksichtigung und Relaxierung der VMCSF-Konfigurationskoeffizienten eigentlich aufwendiger sein sollte. Da jedoch die Relaxationseffekte in Schwingungsrechnungen groß sein können, ist das Einfrieren der Koeffizienten der Referenzkonfigurationen hier nicht zu empfehlen.

Störungstheoretische Approximation

Neben dem besprochenen Relaxationsfehler schlägt bei der aVMRPT2-Methode noch der Fehler aus dem störungstheoretischen Ansatz zu Buche. Dieser Fehler verursacht größtenteils den Unterschied zwischen den aVMRPT2- und den cVMRCI-Werten aus Abbildung 4.10, der sich durchschnittlich auf 4 cm^{-1} (SDT-Niveau) summiert. Natürlich sind die aVMRPT2-Rechnungen aber viel zeitsparender als die cVMRCI- oder rVMRCI-Analogen, weshalb sie als Zeit sparende Alternativen für bestimmte Fälle benutzt werden können, bei denen die genauen Methoden zu aufwendig sind. Wird der aktive Raum in der zugrunde liegenden VMCSF-Rechnung vergrößert, kann man prinzipiell auch bessere Ergebnisse von cVMRCI- oder aVMRPT2-Verfahren erwarten. Bei diesem speziellen System wurde jedoch nur eine Genauigkeit erreicht, die als noch nicht konvergiert betrachtet werden muss. Das kann z.B. von hoch liegenden Konfigurationen und starken indirekten Kopplungen kommen, die noch einen Einfluss auf die Energien haben und auch bei einer Vergrößerung des aktiven Raums auf bis zu vier korrelierte Modals nicht erfasst werden. Sobald der Relaxationsfehler und der störungstheoretische Fehler im Limit verschwinden, liefern auch diese Methoden bessere Ergebnisse. Das Korrelationsproblem kann auf diese Weise aber nicht gelöst werden, da der Rechenaufwand für größere Systeme rasch nicht mehr handhabbar wird. Außerdem würden

VMCSCF-Rechnungen mit sehr großen aktiven Räumen die darauf aufbauenden Korrelationsmethoden sinnlos werden lassen. Die Diskussion der cVMRCI- und aVMRPT2-Verfahren für das Propargyl-Kation hat schlussendlich gezeigt, dass diese Methoden bei der Beschreibung von C-H-Streckschwingungen versagen, was zu beträchtlichen Fehlern in den mittleren Abweichungen dieser Ansätze führt.

4.3.3 Molekulare Cluster

Die implementierten Multireferenzmethoden wurden auch auf Tauglichkeit im Hinblick auf eine Berechnung von Schwingungsmoden für Cluster mit intermolekularen Wechselwirkungen überprüft, da diese in Biologie, Chemie und Materialwissenschaften eine wichtige Rolle spielen. Starke und schwache Wasserstoffbrückenbindungen beeinflussen viele chemische und biologische Prozesse, weshalb z.B. die Untersuchung von Bindungsverlängerungen über eine gemessene Rotverschiebung der Frequenzen experimentell von großem Interesse ist. Vor diesem Hintergrund ist ein elfatomiger, wasserstoffüberbrückter Cluster mit zwei Monomereinheiten aus Vinylfluorid (VF) und Difluoromethan (DFM) ausgewählt worden, um die neuen Methoden zu testen. Die stabilste elektronische Orientierung hat C_s -Symmetrie und die in Abbildung 4.11 gezeigte Anordnung der zwei Untereinheiten [193]. Bis

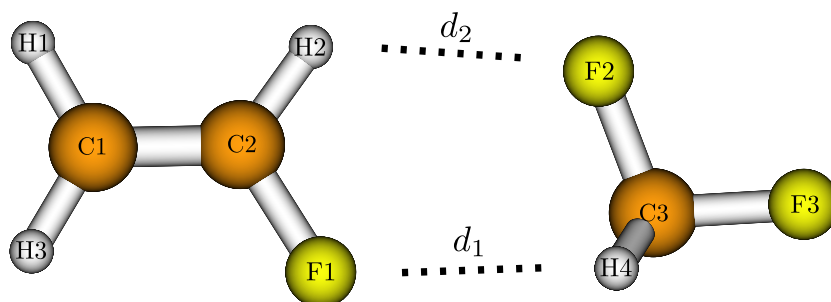


Abbildung 4.11: Räumliche Anordnung der Monomere im Vinylfluorid-Difluoromethan-Cluster.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

auf die beiden Wasserstoffatome H4 und H5¹ des DFM liegen dabei alle Atome in einer Ebene. Der Austausch eines Wasserstoffatoms im Ethen durch ein Fluoratom führt im VF zu einem Bruch der hohen Symmetrie von Ethen und verhindert somit in koordinativen Cluster-Verbindungen interne Rotationen zwischen äquivalenten Strukturen. Darüber hinaus eröffnen sich aufgrund dieser Substitution weitere Möglichkeiten der Komplexbildung, da das Fluoratom die C=C-Doppelbindung desaktiviert. Auch dadurch können die beiden Monomere durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Atomen F1 und H4/H5 bzw. H2 und F2 in Wechselwirkung treten. Das zum F1-Fluoratom geminale Wasserstoffatom H2 wird wegen seiner höheren Elektrophilie für diese Wechselwirkung eher herangezogen als das vicinale H3-Atom. Für den Zusammenhalt sind die zugehörigen Abstände d_1 bzw. d_2 von Bedeutung, welche im Folgenden näher untersucht werden.

Rechentechnische Details

Angesichts des Vorhandenseins von Wasserstoffbrückenbindungen wurden in früheren Arbeiten [193] *augmented*-Basissätze wie 6-311++G(2d,2p) [194] verwendet. Zur besseren Beschreibung langreichweitiger Wechselwirkungen werden in diesem Fall diffusere Funktionen zu allen Atomen hinzugefügt. Um die strukturellen Ergebnisse zu reproduzieren, sind neben den bereits beschriebenen explizit korrelierten Basissätzen ebenso solche älteren eingesetzt worden. Außerdem wurden die Counterpoise-Korrekturen ausgewählter Methoden berechnet, um ihren Einfluss auf den Monomerabstand zu untersuchen. Aufgrund der Größe des Systems sind statt der konventionellen, explizit korrelierten Coupled-Cluster-Methoden die lokalen Analoga [195–197] für die 1D- und 2D-Terme der Potentialentwicklung verwendet worden, was wiederum einen Geschwindigkeitsvorteil von einem Faktor 20 brachte. Da bei Clustern oft die Kopplungsterme zwischen vier Schwingungen (4D) wichtig werden und es nicht realistisch erschien, die 20.853 Differenzflächen mit 1,15 Milliarden Gitterpunkten anhand genauer (lokaler) Coupled-Cluster-Rechnungen zu bestimmen,

¹H5 wird in Abbildung 4.11 von H4 verdeckt.

wurden Näherungsverfahren, wie die Reparametrisierung (vgl. Kap. 2.3.2) oder das RGHF-Verfahren (vgl. Referenz [71]), für die höherdimensionalen Kopplungsflächen (3D und 4D) verwendet.

Gleichgewichtsgeometrie im elektronischen Grundzustand

Normalerweise ist die HF-Methode für ein System mit schwachen Wechselwirkungen eine schlechte Näherung, da die Dispersion nicht erfasst wird. Wenn die intermolekularen Wechselwirkungen bei Clustern jedoch durch starke Wasserstoffbrückenbindungen dominiert werden, kann die HF-Methode ein qualitativ richtiges Bild liefern. Um die Effekte verschiedener Konzepte aus der Quantenchemie auf die elektronische Struktur dieses Clusters besser einschätzen zu können, wurden mit dem zeitsparenden MP2-Verfahren eine Reihe von Testrechnungen durchgeführt. Ein Vergleich der berechneten Monomerabstände im elektronischen Grundzustand des Clusters, mit einer anderen theoretischen Arbeit und experimentellen Daten, ist in Tabelle 4.13 gezeigt. Der Einfluss von explizit korrelierten Termen verlängert die Bindungslänge aus einer MP2/AVDZ-Rechnung ($d_1=2,727\text{\AA}$) auf $2,738\text{\AA}$ (MP2-F12/AVDZ). Die Hinzunahme der Counterpoise-Korrektur setzt diesen Trend fort und verlängert den d_1 -Abstand weiter auf $2,762\text{\AA}$. Dasselbe gilt jeweils für die *triple- ζ* -Basissätze und den d_2 -Abstand. Eine längere Bindungslänge resultiert aus einer Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen, die wiederum von zusätzlichen Wechselwirkungstermen der explizit korrelierten Theorie stammen, welche z.B. die Orbitalenergien der freien Elektronenpaare am Fluor absenken und zu einer verringerten Elektrophilie führen. Die LCCSD(T)-F12/VTZ-F12-Methode liefert im direkten Vergleich Distanzen, die sogar noch länger sind und sehr gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Mit einer MP2/6-311++G(2d,2p)-Rechnung konnten die literaturbekannten, theoretischen Zahlen reproduziert werden, die zwar näher an dem gemessenen d_1 -Wert liegen, jedoch wesentlich schlechter den Abstand d_2 vorhersagen. Da ein 6-311++G-Basissatz nicht so viele Funktionen wie ein AVDZ-Basissatz enthält [198] und hier trotzdem kleinere Abweichungen zu den

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 4.13: Vergleich der berechneten Abstände der Monomere im VF...DFM-Cluster in Abhängigkeit verschiedener Methoden und Basissätze. Alle Werte sind in Å angegeben.

| Methode | d_1 | d_2 |
|---------------------------|----------|------------|
| MP2/AVDZ | 2,727 | 2,493 |
| MP2/AVTZ | 2,744 | 2,503 |
| MP2-F12/AVDZ | 2,738 | 2,510 |
| MP2-F12/AVTZ | 2,757 | 2,535 |
| MP2-F12/AVDZ ^a | 2,762 | 2,531 |
| MP2-F12/AVTZ ^a | 2,769 | 2,542 |
| LCCSD(T)-F12/VTZ-F12 | 2,801 | 2,588 |
| MP2/6-311++G ^a | 2,836 | 2,610 |
| MP2/6-311++G ^b | 2,84 | 2,62 |
| exp. ^b | 2,83 (4) | 2,521 (27) |

^aEnthält eine Counterpoise-Korrektur.

^bAus Referenz [193].

tatsächlichen Abständen aufweist, bestätigt diese noch einmal die Wichtigkeit von Polarisations- bzw. diffusen Funktionen für Untersuchungen an Clustern.

Harmonische Frequenzen

Bei systematischen Analysen der Konvergenz harmonischer Frequenzen wurde rasch klar, dass dieses System viele Herausforderungen bereithält. Deshalb ist die numerische Stabilität der Frequenzen zunächst mithilfe unterschiedlicher Schrittweiten innerhalb der numerischen Hessematrixberechnung näher betrachtet worden. Um den Rechenaufwand nicht zu groß werden zu lassen, sind die systematischen Vergleichsrechnungen mit dem effizienten MP2-Verfahren durchgeführt worden. Die numerischen Ableitungen der analytischen MP2-Gradienten dienten als Referenzfrequenzen, mit denen die zweiten Ableitungen, durch zweifach numerisches Ableiten

bestimmt wurden. Die Resultate sind anhand der mittleren absoluten Abweichungen der verschiedenen Schrittweiten in Abbildung 4.12 als Balkendiagramm visualisiert. Der Standard in MOLPRO ist 0,01 und hier für die Bestimmung akkurater harmo-

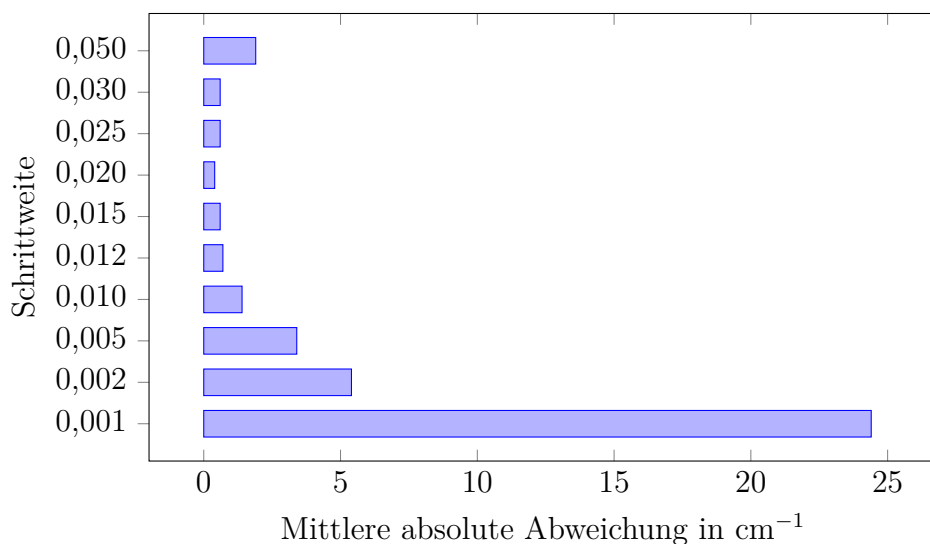


Abbildung 4.12: Berechnete harmonische Frequenzen (MP2/avdz) und mittlere absolute Abweichungen bzgl. der numerischen Ableitungen analytischer Gradienten in Abhängigkeit der Schrittweite.

nischer Frequenzen ungeeignet. Die einzelnen harmonischen Frequenzen sind im Anhang C in Tabelle C.10 zu finden. Zu kleine Schrittgrößen ziehen numerisch instabile Ergebnisse nach sich, wohingegen zu große, ungenaue Frequenzen hervorbringen. Eine Schrittweite von 0,02 liefert folglich die kleinsten Abweichungen ($0,4 \text{ cm}^{-1}$) bzgl. der Referenzwerten, weshalb dieser Parameter ebenfalls für die Berechnung der harmonischen Frequenzen auf Basis von LCCSD(T)-F12/VTZ-F12-Methoden übernommen wurde. Die sechs intermolekularen Moden haben auf diesem Niveau extrem kleine Frequenzen ($\nu_1=18,7 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_2=55,9 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_3=56,7 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4=67,7 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_5=70,8 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_6=76,0 \text{ cm}^{-1}$), was zu extrem großen Auslenkungen der zugehörigen Potentialflächen bei der PES-Bestimmung führte.¹ Darum ist der Einsatz

¹In der Potentialfläche wurden bis zu vierdimensionale Kopplungsterme durch eine Modellierung der 3D- und 4D-Beiträge berücksichtigt.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

der vorgestellten Skalierungs- und Verschiebetechniken zwingend erforderlich, wenn im Anschluss sinnvolle Schwingungswellenfunktionen gewünscht sind. Trotzdem können zusätzliche Komplikationen auftauchen, wie im Folgenden gezeigt wird.

Schwierigkeiten bei der Potentialrepräsentierung durch Polynome

Die Gitterdarstellung wird durch ein Ausgleichsverfahren bzw. die Lösung eines linearen Gleichungssystems in Polynome überführt. Bei schlecht konditionierten Problemen kann der Fehler dieser Ausgleichsrechnung groß werden [199]. Die so bestimmten eindimensionalen Polynomkoeffizienten waren mit $8,4 \cdot 10^{-11}$ maximalem und $4,9 \cdot 10^{-12}$ mittlerem Fehler noch sehr gut. Genauso schienen die Fehler der zweidimensionalen Ausgleichsrechnung im Rahmen einer akzeptablen Genauigkeit (Max.: $1,0 \cdot 10^{-7}$; Mttl.: $1,8 \cdot 10^{-9}$) zu sein. Bei einer Betrachtung bestimmter, zweidimensionaler Kopplungsflächen wird jedoch ein Problem offenkundig. In Abbildung 4.13 ist ein solches kritisches 2D-Differenzpotential der Moden ν_{27} und ν_6 zu sehen. Da innerhalb der Polynomversion die zweidimensionalen Beiträge anhand des Ausdrucks $p_{ab}^{(ij)} q_i^a q_j^b$ analytisch repräsentiert werden, kann z.B. bei der hier vorliegenden funktionellen Form – die an aufgeschnittene Rohre erinnert – eine Auslenkung entlang q_i zahlenmäßig sehr groß und entlang der anderen q_j gleichzeitig sehr klein werden. Ist nun der Fehler aus der Ausgleichsrechnung nicht sehr klein, können große Abweichungen entlang der einen Koordinate resultieren, während sie bei der anderen relativ moderat sind. Diese Tatsache wird auch an den unterschiedlichen Skalierungen der x - bzw. y -Achse in Abbildung 4.13 deutlich. Das führt dann zu Problemen in den Polynomkoeffizienten $p_{ab}^{(ij)}$, welche die beiden Moden i und j natürlich gleichermaßen gut beschreiben sollen. Die Berücksichtigung solcher Kopplungsflächen führt deshalb zu einem Versagen der polynombasierten, anharmonischen Frequenzberechnung.¹ Die zweidimensionalen, gitterbasierten

¹Sogar eine Erhöhung der angesetzten, maximalen Polynomgrade auf $\text{PMAX}=12$ und der Summe der Polynomexponenten auf $\text{PSUM}=30$ innerhalb der Ausgleichsrechnung, konnte dieses Problem nicht beheben.

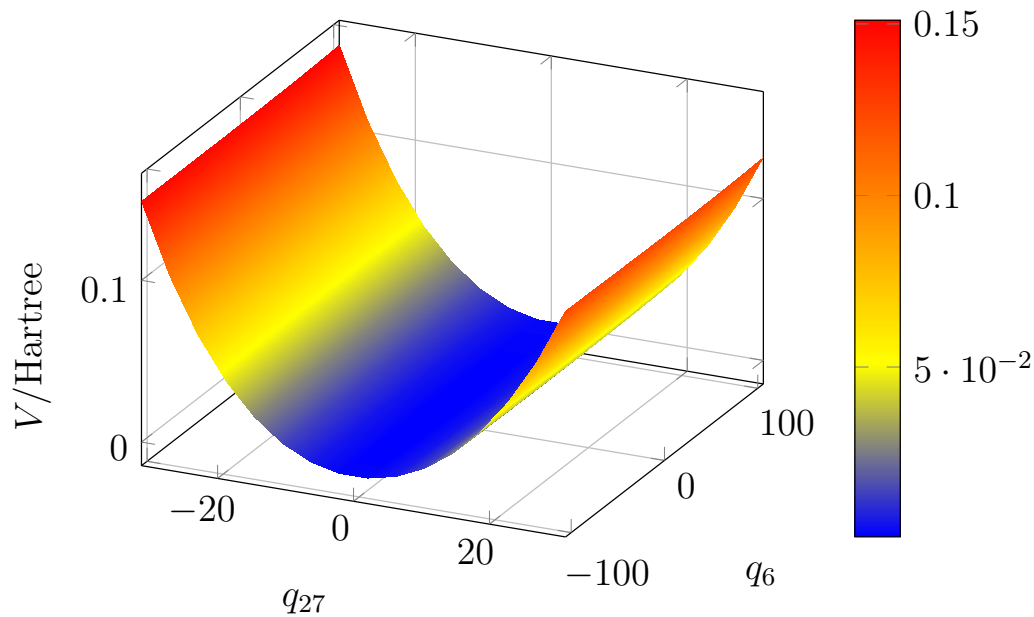


Abbildung 4.13: Zweidimensionales Differenzpotential der Moden ν_{27} und ν_6 der Potentialfläche des VF...DFM-Clusters in Abhängigkeit der Auslenkung in Richtung der Normalkoordinaten q_{27} bzw. q_6 .

VSCF-Rechnungen weisen diese Schwierigkeiten hingegen nicht auf und werden darum als Vergleichswerte benutzt, um den Einfluss individueller Kopplungsflächen zu untersuchen. Aus Tabelle C.11 (Anhang C) geht hervor, dass die drei intermolekularen Moden ν_2, ν_4 und ν_6 die Problembehafteten sind. Werden die Kopplungsflächen zwischen diesen Moden und den energetisch hoch liegenden Streckschwingungen $\nu_{27}, \nu_{26}, \nu_{25}, \nu_{24}$ und ν_{23} vernachlässigt, so verschwinden einige Konflikte bei deren Bestimmung. Bis auf die Zustände von ν_{27}, ν_6 und ν_2 stimmen beispielsweise die Ergebnisse mit denen einer gitterbasierten Rechnung, ohne Vernachlässigung von Kopplungsflächen (rechte Spalte), relativ gut überein, wenn die Kopplungsterme zwischen ν_{27} und den kritischen Moden Null gesetzt werden. Im Grenzfall führt das Weglassen aller Kopplungsflächen zwischen Streckschwingungen und problematischen Moden zu denselben Ergebnissen der polynom- und gitterbasierten Verfahren. Da aber genau diese Kopplungen interessant sind, wurden Gewichtungsfaktoren eingeführt, welche die verschiedenen, eindimensionalen Auslenkungen entlang q_i

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

unterschiedlich skalieren. Er basiert auf der Standardmethode der kleinsten Fehlerquadrate [139] und nutzt für die Skalierung von Differenzflächen die jeweiligen eindimensionalen Potentialbeiträge. Leider hat diese Methode nur für bestimmte Moden eine Verbesserung gebracht, weshalb bei derartigen Clustern entweder auf die problembehafteten Kopplungen verzichtet werden muss oder die robusteren, gitterbasierten Verfahren verwendet werden sollten. Sie sind aber häufig schon bei dreidimensionalen Schwingungskorrelationsrechnungen mit größeren Systemen nicht mehr handhabbar.

Der Watson-Hamilton-Operator (Gl. (2.67)) wurde unter der Annahme hergeleitet, dass die molekularen Schwingungen nur kleine Auslenkungen der Atome aus der Gleichgewichtslage nach sich ziehen. Verbindungen, wie der Vinylfluorid-Difluoromethan-Cluster werden aber von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Solche Bindungen sind schwächer als kovalente, woraus die kleinen Frequenzen bzw. die großen Amplituden der intermolekularen Schwingungen dieses Systems (ν_1 - ν_6) resultieren. Bis auf die Mode, welche die intermolekulare Bindungslänge vergrößert, haben sie mehr den Charakter einer gehinderten, internen Rotation als einer Schwingung mit kleiner Amplitude, was dann zu Corioliskopplungen führt. Die Schwierigkeiten, die hier deshalb auftauchen, werden aktuell wird in einem anderen Projekt des Arbeitskreises, mithilfe von lokalen Basisfunktionen, versucht zu lösen, was jedoch nicht Teil dieser Arbeit war. Die umfassende Untersuchung dieses Clusters wird deshalb bis zur Fertigstellung eines geeigneten Algorithmus verzögert.

4.4 Anharmonische Nullpunktsschwingungsenergien

Eine kalorimetrische oder spektroskopische Messung von thermodynamischen Daten ist häufig eine umständliche Tätigkeit, die empfindlich von experimentellen Rahmenbedingungen abhängt. Selbst bei unproblematischen Systemen können manchmal

4.4 Anharmonische Nullpunktsschwingungsenergien

beachtliche Fehlerbalken auftreten. Da für viele Bereiche der Chemie aber genaue thermodynamische Daten eine wichtige Rolle spielen, wurden Simulationsmethoden entwickelt, die einen direkten Zugang zu diesen kritischen Größen liefern [200–207]. Die besten dieser Programme erreichen eine Genauigkeit von 1 kJ/mol für Messgrößen wie etwa Reaktionsenthalpien. Allen Prozeduren liegt indessen zugrunde, dass kleine Beiträge zur simulierenden, thermodynamischen Eigenschaft summiert und mithilfe verschiedener Elektronenstrukturmethoden bzw. Basissätze bestimmt werden können. Dahinter verbirgt sich der Gedanke den Rechenaufwand enorm zu minimieren und so auch größere Systeme mit einer akzeptablen Genauigkeit zu berechnen. Das Erfassen von Rumpf-Korrelationseffekten, Anregungen höherer Ordnung in der Wellenfunktion, relativistischen Korrekturen, Spin-Bahn-Beiträgen oder sogar diagonalen Born-Oppenheimer-Korrekturen, ist mit einigen der entwickelten Programmen problemlos möglich. Dagegen ist die Bestimmung akkurater Nullpunktsschwingungsenergien (ZPVE) oft ein limitierender Faktor im Hinblick auf die Systemgröße, da die ZPVE zahlenmäßig mit der molekularen Größe schnell zunimmt und sich dann ein kleiner Fehler in der ZPVE drastisch auf Reaktionsenthalpien auswirkt. Die harmonischen Beiträge zur ZPVE werden darum mit genauen, aber anspruchsvollen CCSD(T)-F12-Methoden berechnet, während anharmonische Effekte in fast allen thermodynamischen Simulationsprogrammen durch VPT2-Verfahren erfasst werden. Da störungstheoretische Ansätze nicht frei von Problemen sind [208] und es rechentechnisch sehr aufwendig ist die dritten und vierten Ableitungen der Energie bzgl. den Kernkoordinaten zu berechnen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die in Kapitel 2.3.3.4 beschriebene variationelle VCI-Methode für die genaue Berechnung der ZPVE verwendet und störungstheoretischen Methoden gegenüber gestellt. Eine aufwendige Bestimmung dieser Größen mithilfe der vorgestellten Multireferenzmethoden ist dafür unangemessen und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Rechentechnische Details

Anhand eines Testsatzes von 26 Molekülen wurden jeweils die harmonischen Schwingungsfrequenzen sowohl mit konventionellen CCSD(T)- als auch explizit korrelierten CCSD(T)-F12-Verfahren, wie in MOLPRO implementiert, berechnet. Da für diese Methoden keine analytischen Gradienten verfügbar waren, musste die Hessematrix numerisch mithilfe einer Finiten-Differenzen-Methode und einer Standardschrittweite von 0,01 Bohr bestimmt werden. Die damit einhergehenden numerischen Instabilitäten liegen im Bereich von 0,01 kJ/mol, was aus Vergleichen mit harmonischen Nullpunktsschwingungsenergien verfügbarer, analytischer Hessematrizen beispielsweise von Wasser gezeigt und auf andere Systeme übertragen werden kann [82]. In der konventionellen CCSD(T)-Rechnung wurden standardmäßige aug-cc-pVnZ-Basissätze für die Atome bis zur zweiten Periode und aug-cc-pV(n+d)Z-Basissätze für die Elemente mit höherer Ordnungszahl verwendet. Dabei wurde die Kardinalzahl n von 2 bis 6 variiert, was im Folgenden entsprechend angegeben ist. Die explizit korrelierten Rechnungen basieren auf cc-pVDZ-F12-Basissätzen in den CCSD(T)-F12a-Varianten und auf einer cc-pVTZ-F12-Basis für die CCSD(T)-F12b-Analogen. Weitere programmspezifische Parameter für z.B. Amplituden oder Exponenten wurden gemäß den empfohlenen Einstellungen aus der Literatur gewählt [209].

Störungstheoretische Verfahren

Auf der einen Seite sind die anharmonischen Korrekturen zur ZPVE mit VPT2-Verfahren und quartischen Kraftfeldern (QFF)¹ auf MP2/aVnZ-Niveau bestimmt worden. Dafür wurden auch andere Programmpakete wie GAUSSIAN09 [210] oder CFOUR [211], innerhalb einer Kooperation mit der Washington State University,² verwendet. Dabei enthält die anharmonische ZPVE

$$E_{ZPVE} = X_0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{j \geq i} X_{ij} \quad (4.1)$$

¹Ein QFF ist eine spezielle Form einer Taylor-Entwicklung.

²Die Arbeitsgruppe von Prof. K.A. Peterson führte diese Rechnungen durch.

4.4 Anharmonische Nullpunktsschwingungsenergien

die harmonischen Frequenzen ω_i und die Anharmonizitätskonstante X_{ij} [212–214]. Der X_0 -Term [7] wird manchmal auch als G_0 -Term bezeichnet und wirkt sich nur auf absolute Schwingungsniveaus, nicht jedoch auf Energiedifferenzen aus. Er muss also zwingend in der ZPVE berücksichtigt werden, falls akkuratere Ergebnisse erzielt werden sollen. Nur dank der Berücksichtigung dieses X_0 -Terms stimmten die anharmonischen ZPVE-Ergebnisse der VPT2-Rechnungen mit C_{FOUR} und GAUSSIAN und einem aVQZ-Basissatz z.B. für H₂O oder C₂H₄ bis auf 0,02 kJ/mol überein. Nach dem Abziehen des harmonischen Beitrags von Gl. (4.1) erhält man eine VPT2-Korrektur, die mit einer genauen, harmonischen Frequenz auf CCSD(T)-Niveau kombiniert wird, um die gesamte (zusammengesetzte) anharmonische ZPVE zu erhalten.

Schwingungskonfigurationswechselwirkungsverfahren

Auf der anderen Seite sind variationelle Rechnungen auf Basis einer Mehrmodenentwicklung des Potentials durchgeführt worden. Mit einem *multi-level*-Ansatz (vgl. Kap. 2.3.2) konnte die Rechenzeit klein gehalten werden, da die wenigen, eindimensionalen Beiträge mit aufwendigen Methoden (CCSD(T)-F12(a,b)/VTZ-F12) und die vielen, höherdimensionalen Beiträge mit zeitsparenderen Methoden (CCSD(T)-F12a/VDZ-F12) bestimmt wurde. Ein erster Satz an Rechnungen brach die Potentialentwicklung, abhängig von der Konvergenz der Fundamentalbanden des jeweiligen Moleküls, nach den drei- bzw. vierdimensionalen Termen ab.¹ Im zweiten Satz ist das Potential in allen Fällen nur bis zu den zweidimensionalen Termen entwickelt worden. Dadurch sind in dieser Entwicklung keine Kopplungsterme von drei oder mehr Moden enthalten, ganz im Gegensatz zur Berechnung mit quartischen Kraftfeldern (QFF), bei denen Polynome vierten Grades vorkommen. In dem variationellen Formalismus repräsentieren jedoch Polynome achten Grades jede Koordinate, weshalb die Einschränkung des Potentials auf zweidimensionale

¹Mehr Details zur einer solchen Bestimmung der PES kann der Literatur [215] entnommen werden.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Terme nicht zu restriktiv ist. Die verschiedenen Potentialentwicklungen (Mehrmodenentwicklung oder QFF) haben aber eine unterschiedliche Sortierung der Beiträge bzgl. der Ordnung in der Entwicklung, woraus unterschiedliche Ergebnisse resultieren. Da die Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands einen stark lokalen Charakter besitzt und die äußeren Bereiche des Potentials deshalb kaum zur Wellenfunktion des Grundzustands beitragen, konnten die Auslenkungen auf zwei Drittel der ursprünglichen Größe reduziert werden. Der Korrelationsraum des VCI-Verfahrens wurde bis Vierfachanregungen (VCISDTQ) entwickelt und auf Anregungen bis maximal zum fünften Oberton einer Mode bzw. auf die maximale Summe gleichzeitiger Anregung der Moden auf sieben beschränkt. Der Watson-Korrekturterm innerhalb des Watson-Operator ist bekannt dafür einen signifikanten Beitrag für kleine, leichte Moleküle zu haben, weswegen er bei dieser Studie ebenfalls berücksichtigt worden ist. Die Rotations-Schwingungs-Kopplungsterme wurden als konstanten μ -Tensoren zu den Diagonalelementen der VCI-Matrix hinzugefügt, die aus VSCF-Modals einer modenspezifischen Gauss-Basis aufgebaut wurden.

4.4.1 Diskussion der Ergebnisse

Für einen Testsatz an 26 Molekülen wurden die im Anhang C (Tabelle C.12) aufgelisteten harmonischen und anharmonischen Beiträge zur ZPVE berechnet. Bei Verwendung konventioneller CCSD(T)-Methoden ist ein Basissatz von mindestens AVTZ-Qualität nötig, um die harmonischen Beiträge bis zu einer Genauigkeit von wenigen kJ/mol bzgl. des Basissatzlimits zur Konvergenz zu bringen, wohingegen explizit korrelierte CCSD(T)-F12a-Verfahren mit einem VDZ-F12-Basissatz auskommen, wenn Abweichungen bis zu 0,2 kJ/mol akzeptiert werden. Der Rechenaufwand für letztere ist natürlich deutlich geringer, was sich bei größeren Molekülen umso stärker bemerkbar machen wird. Tabelle C.12 verdeutlicht, dass für Moleküle ohne Wasserstoff die anharmonischen Beiträge zur ZPVE vernachlässigbar sind. Im Gegensatz dazu, sind anharmonische Effekte bei Molekülen mit Wasserstoff bis

4.4 Anharmonische Nullpunktsschwingungsenergien

zu einer Größenordnung wichtiger und werden deshalb für genaue thermodynamische Berechnungen benötigt. Bei Ethan, Furan oder Propan sind die Effekte mit 2-4 kJ/mol besonders ausgeprägt.

Probleme mit VPT2-Methoden

Aus Tabelle (C.12) ist ebenso erkennbar, dass der harmonische Term quantitativ deutlich stärker vom Basissatz abhängt, als die anharmonischen Beiträge. Nur in wenigen Fällen sind die Unterschiede zwischen *double-zeta*- und *triple-zeta*-Resultaten größer als 0,1 kJ/mol. Ethen und Ethin sind z.B. zwei Ausreißer im VPT2-Verfahren. Das MP2/AVDZ-Ergebnis für Ethin (+3,4 kJ/mol) hat nicht nur das falsche Vorzeichen, es ist auch betragsmäßig viel zu groß, im Vergleich zu dem AVTZ-Wert (−0,7 kJ/mol).¹ Im Fall von Ethen ist die Basissatzabhängigkeit bei VPT2-Rechnungen erratisch, denn die Beiträge nehmen betragsmäßig erst von −1,8 (AVDZ) bis −1,0 kJ/mol (AVTZ) ab und dann wieder bis −1,6 kJ/mol (aVQZ) zu. Die analogen MP2-F12/VDZ-F12-Ergebnisse der VCI-Methode können mit −0,7 kJ/mol für Ethin und −1,5 kJ/mol für Ethen als – bzgl. des Basissatzes – konvergiert angesehen werden.

Systeme mit Doppelminima

In diesem Testsatz sind ebenfalls Moleküle enthalten, denen theoretisch ein Doppelminimumpotential zugrunde gelegt werden müsste. Beispiele hierfür sind Ammoniak, Phosphan oder *trans*-Diazen, bei denen entweder eine Inversion oder ein Protonentransfer denkbar wäre. Im Prinzip können diese Systeme nicht gut über quartische Kraftfelder bzw. die VPT-Theorie beschrieben werden, da Tunneleffekte nicht berücksichtigt werden können. Dagegen können VCI-Methoden diese Fälle handhaben, wenn die berechnete PES beide Minima enthält. Die Potentialentwicklung wurde jedoch sowohl in VPT- als auch in VCI-Rechnungen auf ein Minimum beschränkt.

¹Die Verwendung eines aVQZ-Basissatzes führt zu −0,89 kJ/mol.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Diese Näherung ist trotzdem gerechtfertigt, da die Inversion bzw. die Barriere des Protonentransfers zu breit und zu hoch ist, als dass eine nennenswerte Aufspaltung zustande käme. Die Aufspaltung des Schwingungsgrundzustands ist z.B. bei Ammoniak kleiner als 1 cm^{-1} . Für andere Systeme, die nicht in diesem Testsatz enthalten sind, kann das natürlich anders sein.¹

Kohlenwasserstoffe

Die Abweichungen zwischen den VPT2-Ergebnissen und den VCI-Beiträgen sind in den meisten Fällen nicht groß. Bei den Kohlenwasserstoffverbindungen sieht das allerdings anders aus. Hier gibt es zwischen den VPT2/MP2/AVTZ-Werten und den analogen 2D-VCI/MP2-F12/VDZ-F12-Resultaten nennenswerte Unterschiede, die in Tabelle 4.14 zusammengestellt sind. Für manche dieser Systeme sind

Tabelle 4.14: Unterschiede zwischen den anharmonischen Beiträgen zur ZPVE der verschiedenen Methoden bei untersuchten Kohlenwasserstoffverbindungen in kJ/mol.

| | CH ₃ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ |
|------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Abweichung | 0,4 (0,5%) | 0,4 (0,3%) | 0,3 (0,2%) | 1,3 (0,5%) |

höhere Kopplungsterme wichtig, was sich durch größere Abweichungen der 2D-VCI-Ergebnisse von den VPT2-Daten und den genaueren VCI-Werten – mit 3D- oder 4D-Termen – bemerkbar machte. Bei Vorhandensein mehrerer Wasserstoffatome im Molekül ist es deshalb immer zu empfehlen, die 3D-Terme in den VCI-Rechnungen zu berücksichtigen. Das führt z.B. bei Propan zu einer Erniedrigung der ZPVE um 1,3 kJ/mol, was dann in exzellenter Übereinstimmung mit den VPT2-Zahlen ist. Für alle anderen Fälle sind die Effekte der 3D- und 4D-Terme auf die anharmonischen Beiträge zur ZPVE nur höchstens 0,1 kJ/mol, weshalb sie hier, aufgrund der beträchtlichen Ersparnis beim Rechenaufwand, vernachlässigt werden sollten. Ein

¹Als Beispiel sei hier das H₃O⁺-Kation erwähnt, das eine Aufspaltung von 55 cm^{-1} im Schwingungsgrundzustand besitzt.

4.4 Anharmonische Nullpunktsschwingungsenergien

Vergleich der anharmonischen Korrekturen auf Basis der MP2-F12-Theorie, mit denen der CCSD(T)-F12a-Methoden zeigt, dass die Ergebnisse – bis auf einen Fall – im Wesentlichen dieselben sind. Der Ausreißer ist Ozon, das sich aufgrund seiner biradikalischen Elektronenstruktur vor allem bei den ausgelenkten Geometrien der 2D-Terme in der Potentialentwicklung nur schlecht mit einer störungstheoretischen Methode wie MP2 beschreiben lässt. Deshalb ist die entsprechende Korrektur (+0,38 kJ/mol) nicht sinnvoll, was der bessere CCSD(T)-F12-Wert (−0,22 kJ/mol) auch bestätigt.

Rechenzeiten

Beim Rechenaufwand unterscheiden sich die 2D-VCI-Methoden nicht deutlich von den VPT2-Analogen. Eine VCI-Rechnung für C₂H₂ auf MP2/AVTZ-Niveau benötigt beispielsweise nur ungefähr 20% mehr Rechenzeit, als die vergleichbare VPT2-Rechnung. Das Übertragen dieser Methodik auf ein ähnlich funktionierendes VPT2-Verfahren ist nicht möglich, ohne beträchtliches numerisches Rauschen aus drei- und vierfach numerischen Differentiationen in den Ergebnissen zu verursachen. Für explizit korrelierte Methoden, die bereits empfindliche, numerische Anpassungsschritte enthalten, gilt das umso mehr.

Vergleich mit Literaturwerten

Tabelle C.12 enthält ebenfalls literaturbekannte Abschätzungen der ZPVE, die in allen Fällen sehr gut mit den berechneten Werten – bei kleineren Abweichungen – übereinstimmen. Die größte Diskrepanz liegt bei Ammoniak vor, da hier die ZPVE mit 88,8 kJ/mol um 0,4 kJ/mol kleiner ist, als der mit CCSD(T)-QFF-Methoden gefundene Referenzwert (89,2 kJ/mol) aus der Literatur [216]. Dafür mögliche Erklärungen sind, dass in der vorliegenden Arbeit die folgenden Faktoren eine signifikante Rolle gespielt haben:

- Die harmonischen Frequenzen sind – bzgl. des Basissatzlimits – nahezu konvergiert.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

- Die Resonanzen wurden unterschiedlich behandelt.
- Der X_0 -Terms wurde berücksichtigt ($\approx -0,1$ kJ/mol für NH_3).

Mehrere der untersuchten Moleküle wurden bereits mit einem VPT2-Verfahren studiert, in der die anharmonischen Beiträge jedoch in einer relativ kleinen Basis (6-31G(d)), zusammen mit genauen harmonischen CCSD(T)/cc-pVTZ-Frequenzen berechnet wurden [212]. Die Übereinstimmung der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten VPT2-Ergebnisse mit denen aus diesen Literaturstellen ist exzellent.

Untersuchungen an Ethen und Furan

Bei größeren Systemen führt ein kleiner prozentualer Fehler in der ZPVE ebenso zu großen absoluten Fehlern, die sich spürbar auf thermochemische Größen auswirken, was bei kleineren Systemen nicht beobachtet wird. Deshalb wurden die beiden Moleküle Ethen und Furan ausführlicher untersucht. In der Literatur finden sich ausreichend Vergleichsdaten [159, 217, 218], mit denen die berechneten Fundamentalbanden dieser zwei Moleküle direkt verglichen werden können. Mit der VPT2-Methode, einem quartischen Kraftfeld und verschiedenen Basissätzen wurde Ethen bereits mehrfach untersucht [217, 219, 220]. Tabelle 4.15 zeigt die hervorragende Übereinstimmung der hier berechneten Fundamentalbanden (Quadratischer Mittelwert (QMW): $2,4 \text{ cm}^{-1}$) mit den Literaturwerten. Außerdem wird klar, dass die 4D-Terme in der Mehrmodenentwicklung des Potentials für eine akkurate Bestimmung der C-H-Streckschwingungen wichtig sind. Aufgrund der hohen Symmetrie von Ethen, d.h. vier äquivalenter C-H-Bindungen, und weil diese energetisch höher liegen und somit stärker von den äußeren Bereichen des Potentials abhängen, ist das nicht verwunderlich. Auf die ZPVE ist der Einfluss der 4D-Terme allerdings sehr klein, da der eher lokale Charakter der Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands durch eine Entwicklung mit Termen bis zur dritten Ordnung ausreichend gut beschrieben werden kann. Einen größeren Unterschied gibt es allerdings bei der ZPVE aus Referenz [217] und den restlichen Ergebnissen. Die Ursache

4.4 Anharmonische Nullpunktsschwingungsenergien

Tabelle 4.15: Berechnete und experimentelle Daten für die Fundamentalbanden von Ethen. Die Referenzdaten aus der Literatur wurden mit den Initialen der Autoren gekennzeichnet. Alle Zahlen sind in cm^{-1} angegeben.

| Mode | Sym. | Diese Arbeit ^a | | CSB ^b | AC ^c | MT ^d | Exp. |
|------------|-----------------|---------------------------|---------|------------------|-----------------|-----------------|------|
| | | VCI/3D | VCI/4D | VCI | Num | VPT2 | |
| ν_{12} | B _{2u} | 3071,0 | 3105,3 | 3099,1 | 3098,0 | 3108,8 | 3104 |
| ν_{11} | B _{1g} | 3053,5 | 3084,0 | 3079,9 | 3076,7 | 3081,0 | 3083 |
| ν_{10} | A _g | 2999,9 | 3017,2 | 3024,5 | 3019,7 | 3023,7 | 3022 |
| ν_9 | B _{3u} | 2960,8 | 2990,0 | 2987,2 | 2983,9 | 2986,4 | 2988 |
| ν_8 | A _g | 1624,8 | 1626,0 | 1624,4 | 1623,5 | 1627,2 | 1625 |
| ν_7 | B _{3u} | 1441,2 | 1442,1 | 1440,5 | 1440,2 | 1440,7 | 1442 |
| ν_6 | A _g | 1342,2 | 1344,5 | 1342,0 | 1341,4 | 1343,4 | 1343 |
| ν_5 | B _{1g} | 1225,8 | 1227,5 | 1224,2 | 1223,8 | 1228,0 | 1222 |
| ν_4 | A _u | 1026,7 | 1026,2 | 1026,3 | 1025,9 | 1031,5 | 1025 |
| ν_3 | B _{1u} | 950,7 | 949,3 | 947,7 | 947,2 | 950,0 | 948 |
| ν_2 | B _{2g} | 938,3 | 937,1 | 927,3 | 926,8 | 942,9 | 939 |
| ν_1 | B _{2u} | 824,7 | 824,3 | 822,3 | 821,7 | 825,7 | 825 |
| QMW | | 17,4 | 2,4 | 4,5 | 5,2 | 3,1 | |
| ZPVE | | 11005,5 | 11008,3 | 11004,2 | 11004,8 | 11051,2 | |

^aDas CCSD(T)-F12b/VTZ-F12-Verfahren wurde für die 1D-Terme und das CCSD(T)-F12a/VDZ-F12-Verfahren für alle höheren Kopplungsterme verwendet.

^bVon Carter, Sharma und Bowman aus Referenz [220]

^cVon Avila und Carrington aus Referenz [219]

^dVon Martin und Taylor aus Referenz [217]

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

davon ist wahrscheinlich ein Effekt aus dem störungstheoretischen Ansatz, da die anderen Arbeiten, mit einer verbesserten Beschreibung der äußeren Bereiche des Potentials, ähnliche ZPVEs – in guter Übereinstimmung mit den hier berechneten Werten – erhalten. Für die Studie von Effekten auf Fundamentalbanden wurden hier die Systeme Furan und Ethen untersucht. Auch wenn die Potentialfläche hier die kleinsten Abweichungen zu experimentellen Daten hat, findet hier sicherlich eine Fehlerkompensation statt. Was Furan betrifft, so sind diese Ergebnisse hier die ersten ziemlich genau mit den experimentellen Daten übereinstimmenden und die eine alternative Zuordnung der zwei C-H-Streckschwingungen vorschlägt. Da das mittlere Fehlerquadrat bei den 4D-VCI-Resultaten in diesem Vergleich am kleinsten ist, ist die ZPVE ebenfalls am genauesten. Abweichungen zur exakten ZPVE könnten auf die Vernachlässigung von folgenden Effekten zurückgehen:

- Rumpf-Korrelationseffekte
- relativistische Effekte
- Elektronenkorrelationsbeiträge höherer Ordnung

Denkbar ist aber ebenso eine Fehlerkompensation, von der die Qualität der Ergebnisse profitiert. Literaturbekannte Vergleichswerte für Furan [221] sind zusammen mit den VCI-Zahlen dieser Arbeit in Tabelle 4.16 zu sehen. Bis auf die beiden C-H-Streckschwingungen der A_1 -Symmetrie ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten exzellent. Die richtige Zuordnung dieser zwei A_1 -Fundamentalbanden in den VCI-Rechnungen ist alles andere als trivial, da die entsprechenden Moden zu einer Vielzahl an Schwingungszuständen beitragen. Die höchste A_1 -Mode hat beispielsweise an neun Zuständen mit Beiträgen zwischen 5% und 15% Anteil. In diesen Fällen ist durch eine Analyse der energetisch nahe liegenden Schwingungsniveaus sicher gestellt worden, dass der richtige Zustand ausgewählt wurde. Die zugehörigen experimentellen Frequenzen scheinen in Anbetracht der guten Übereinstimmung der übrigen Ergebnisse unglaublich zu sein und sind deshalb eingeklammert. Der Wert des ersten berechneten A_1 -Übergangs ($3133,8 \text{ cm}^{-1}$) entspricht ziemlich gut

4.4 Anharmonische Nullpunktsschwingungsenergien

Tabelle 4.16: Berechnete und experimentelle Daten für die Schwingungsübergänge im Spektrum von Furan (C_4H_4O). Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Symmetrie | VCI ^a | VCI ^b | VPT2 ^b | Exp. ^c |
|----------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| A ₁ | 3133,8 | 3132,8 | 3147,8 | (3169) |
| B ₁ | 3159,7 | 3146,5 | 3140,3 | 3160 |
| A ₁ | 3118,3 | 3140,2 | 3119,4 | (3139) |
| B ₁ | 3132,6 | 3117,3 | 3108,9 | 3130 |
| B ₁ | 1559,2 | 1548,2 | 1552,2 | 1557 |
| A ₁ | 1489,6 | 1475,4 | 1474,2 | 1490 |
| A ₁ | 1383,2 | 1374,8 | 1376,1 | 1384 |
| B ₁ | 1266,6 | 1260,1 | 1264,1 | 1266 |
| B ₂ | 1184,7 | 1167,9 | 1165,9 | 1181 |
| A ₁ | 1140,4 | 1141,2 | 1141,7 | 1140 |
| A ₁ | 1068,9 | 1068,5 | 1066,4 | 1067 |
| B ₁ | 1042,4 | 1036,7 | 1038,8 | 1042 |
| A ₁ | 995,3 | 995,4 | 996,9 | 994 |
| B ₁ | 879,2 | 879,7 | 878,3 | 873 |
| A ₁ | 869,6 | 874,1 | 873,8 | 870 |
| A ₂ | 859,7 | 856,0 | 866,8 | 864 |
| B ₂ | 835,0 | 821,8 | 833,9 | 837 |
| B ₂ | 746,8 | 736,0 | 746,9 | 744 |
| A ₂ | 724,4 | 706,1 | 718,4 | 721 |
| B ₂ | 601,4 | 609,5 | 610,5 | 602 |
| A ₂ | 598,0 | 602,3 | 603,3 | 599 |
| QMW | 4,9 | 12,5 | 11,2 | |
| ZPVE | 15161,3 | 15106,4 | | |

^aDiese Arbeit

^bAus Referenz [222]

^cAus Referenz [221]

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

der zweiten, experimentell bestimmten A_1 -Bande (3139 cm^{-1}), weshalb diese beiden Wellenzahlen gleichzusetzen sind. Zur zweiten, berechneten A_1 -Fundamentalbande konnte kein experimentelles Gegenstück gefunden werden. Die experimentelle Bestimmung dieser beiden A_1 -Fundamentalbanden ist jedoch sehr schwierig, da sie so gut wie keine Intensität besitzen. Sie stützt sich in erster Linie auf Ramanspektren [223], welche allerdings auch eine Bande bei 3122 cm^{-1} aufweisen, die in dieser experimentellen Studie keiner Schwingung zugeordnet wurde. Sie würde aber gut zur zweiten berechneten A_1 -Mode von $3118,2\text{ cm}^{-1}$ passen, was durch eine weitere theoretische Arbeit gestützt wird [222]. Die Abweichung von 55 cm^{-1} der ZPVE zu den Ergebnissen dieser Referenz hat mit dem Zuordnungsproblem nichts zu tun. Da die dort verwendeten DFT-Rechnungen allerdings auf ein Potential mit quartischem Kraftfeld beschränkt sind und größere intrinsische Fehler, als die in dieser Arbeit verwendeten explizit korrelierten Coupled-Cluster-Methoden haben, sollten die Resultate dieser Arbeit genauer sein.

4.5 Datenbank für Potentialflächen

Um die vielen generierten Potentialenergieflächen (PES) der wissenschaftlichen Gemeinschaft zur Verfügung zu stellen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Internet-Plattform entwickelt, welche die PES-Dateien zum Download bereithält. Sie ist frei zugänglich und unter der URL <http://pes-database.theochem.uni-stuttgart.de> erreichbar [224].

4.5.1 Technische Details

Das Design und die Funktionalitäten basieren auf verschiedenen Programmiersprachen. Für die Datenbankverbindungen und Protokolleinbindung wurden PHP-Skripte (*PHP: Hypertext Preprocessor*), für das Bearbeiten der Datenbanken SQL-Befehle (*Structured Query Language*), für die Strukturierung der Webseiteninhalte HTML-Funktionen (*Hypertext*) und für die grafische Gestaltung CSS-Semantik

4.5 Datenbank für Potentialflächen

(*Cascading Style Sheets*) verwendet. Das Bildschirmfoto in Abbildung 4.14 zeigt die Startseite der Plattform. Der Upload neuer PES ist nach einer Registrierung

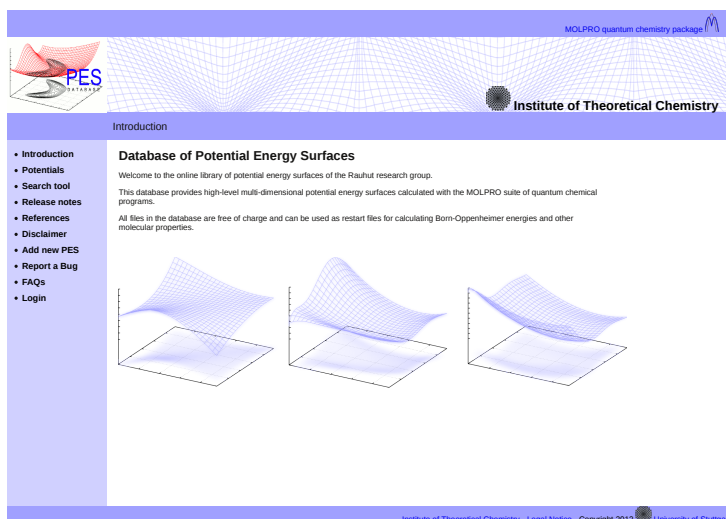


Abbildung 4.14: Startseite der Potentialdatenbank-Webseite

ebenfalls möglich. Da die Daten im ASCII-Format vorliegen [225] ist es möglich, die enthaltenen, mehrdimensionalen PES sowohl für neue Rechnungen mit MOLPRO als auch für eigenständige Programme zu verwenden. Mithilfe einer Suchfunktion kann jede der ca. 160 Flächen schnell gefunden werden. Um den Download effizient zu gestalten, wird die Dateigröße beim Hochladen automatisch von dem frei zugänglichen Kompressionsprogramm GZIP verkleinert [226, 227]. Eine ausführliche Dokumentation und eine Liste mit häufig gestellten Fragen ist auf dieser Webseite zu finden.

4.5.2 Verfügbare Potentiale

Die Mehrzahl der abrufbereiten, molekularen PES sind neutrale, organische Moleküle mit bis zu 20 Atomen. Kationische, anionische, deuterierte, sowie elektronisch angeregte Verbindungen befinden sich genauso darunter, wie auch Potentiale mit mehr als einem Minimum. Da die Genauigkeit einer PES-Berechnung maßgeblich von

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

den gesetzten Programmparametern im Potentialflächengenerator bestimmt wird, sind diese Werte am Anfang jeder Datei aufgelistet. So können sie als Startpunkt für die Berechnung von elektronischen Energien, Schwingungen, Molekulardynamik-Simulationen oder viele andere Zwecke dienen. Die zu erwartende Genauigkeit der Resultate ist mit den meisten Potentials ist sehr gut, weil die Mehrzahl mit akkuraten, explizit korrelierten Coupled-Cluster-Methoden berechnet wurden.

4.5.3 Exemplarische Anwendung

Auf Basis des in der Datenbank enthaltenen Potentials, verdeutlicht die Berechnung der anharmonischen Schwingungsfrequenzen von Ethen (Tabelle 4.17) eindrucksvoll, wie gut die Ergebnisse mit experimentellen Gasphasen-Daten übereinstimmen.

Tabelle 4.17: Fundamentalbanden von Ethen in Abhängigkeit der Potentialentwicklung und im Vergleich mit experimentellen Daten. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Mode | Sym. | Harmonisch | VSCF | VCI(3D) | VCI(4D) | Experiment |
|------------|-----------------|------------|------|---------|---------|------------|
| ν_{12} | B _{2u} | 3248 | 3135 | 3080 | 3105 | 3105 |
| ν_{11} | B _{1g} | 3222 | 3108 | 3061 | 3084 | 3083 |
| ν_{10} | A _g | 3155 | 3061 | 3010 | 3017 | 3022 |
| ν_9 | B _{3u} | 3140 | 3040 | 2968 | 2990 | 2989 |
| ν_8 | A _g | 1671 | 1641 | 1626 | 1626 | 1625 |
| ν_7 | B _{3u} | 1477 | 1456 | 1449 | 1442 | 1442 |
| ν_6 | A _g | 1368 | 1351 | 1343 | 1344 | 1344 |
| ν_5 | B _{1g} | 1248 | 1238 | 1229 | 1228 | 1222 |
| ν_4 | A _u | 1050 | 1045 | 1033 | 1026 | 1026 |
| ν_3 | B _{1u} | 963 | 972 | 960 | 949 | 949 |
| ν_2 | B _{2g} | 949 | 958 | 953 | 937 | 940 |
| ν_1 | B _{2u} | 825 | 844 | 831 | 824 | 826 |

Diese Potentialfläche wurde beispielsweise durch eine *multi-level*-Rechnung generiert, welche die eindimensionalen Terme auf CCSD(T)-F12b/VTZ-F12-Niveau

und alle höheren Terme mit dem CCSD(T)-F12/VDZ-F12-Verfahren erfasst. In der VCI-Rechnung sind bis zu Vierfachanregungen im Korrelationsraum enthalten. Die verbleibenden Unterschiede zwischen den Werten können von elektronischen Korrelationseffekten, relativistischen Effekten, hohen Anregungen in der Coupled-Cluster-Theorie oder anderen Quellen kommen [83]. Aufgrund der vier äquivalenten C-H-Streckschwingungen in diesem Beispiel ist offensichtlich, dass die vierdimensionalen Terme nicht vernachlässigt werden können. Für die drei Moden ν_9 , ν_{11} und ν_{12} haben diese Beiträge einen Effekt von über 20 Wellenzahlen.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5

Zusammenfassung

Eine präzise Simulation anharmonischer Schwingungsspektren mithilfe von *ab initio* Methoden wird durch die Bestimmung einer geeigneten, multidimensionalen Potentialhyperfläche erschwert. Von zentraler Bedeutung ist daneben aber ebenfalls die subtile Erfassung von Schwingungskorrelationseffekten, mit der sich die vorliegende Dissertation beschäftigt. Bereits bekannte Korrelationsmethoden basieren auf Selbstkonsistenzverfahren, unter Verwendung einer einzigen Konfiguration als Referenzwellenfunktion (VSCF). Da jedoch viele Schwingungszustände aufgrund der hohen Zustandsdichte Multireferenzcharakter haben, müssen oft mehrere Konfigurationen in einer selbstkonsistenten Prozedur (VMCSCF) Berücksichtigung finden. Die Konvergenz der darin verwendeten Algorithmen zur Optimierung der Einteilchenwellenfunktionen kann in problematischen Fällen langsam sein oder sogar zu falschen Zuständen führen. Mit der Einführung numerischer Ansätze und leistungsfähiger Näherungen konnte in dieser Arbeit ein verbessertes Konvergenzverhalten demonstriert werden. Darauf aufbauend wurde die anschließende Berücksichtigung von dynamischen Korrelationseffekten untersucht. Dafür sind erstmalig zustandsspezifische und konfigurationsselektive Multireferenz-Schwingungskonfigurationswechselwirkungsmethoden (VMRCI) bzw. störungstheoretische Multireferenzverfahren (VMRPT2) entwickelt und in das Programmpaket MOLPRO implementiert worden. Ein minimaler Satz an bitcodierten Konfigurationen wurde

5. ZUSAMMENFASSUNG

hierfür durch Anregungen bzgl. aller Referenzkonfigurationen erzeugt. Trotzdem steigt die Anzahl sehr schnell mit der Zahl der Referenzkonfigurationen an, weshalb ein neuer Algorithmus zur Auswahl unverzichtbarer Konfigurationen entwickelt wurde. Er basiert auf störungstheoretischen Annahmen und zerlegt den Korrelationsraum in zwei Unterräume, um im Folgenden iterativ und automatisch die wichtigen Beiträge auszuwählen. Die Maximalabweichungen in Bezug auf entsprechende Referenzrechnungen waren unterdessen kleiner als $0,1 \text{ cm}^{-1}$, während eine Beschleunigung von bis zu zwei Größenordnungen beobachtet wurde. Mithilfe einer Kontraktion der Referenzkonfigurationen sollte der Rechenaufwand dieses Programms weiter minimiert werden. Die vernachlässigten Relaxationseffekte waren für spezielle Moden allerdings so groß, dass die Genauigkeit der Resultate darunter beträchtlich litt und die Rechenzeit auf Grund von zusätzlich selektierten Konfigurationen, welche diese Einschränkungen der Flexibilität auszugleichen versuchten, zunahm. Dessen ungeachtet lieferte die iterative Selektion nebenbei einen effizienten Algorithmus zur näherungsweise Berechnung anharmonischer Schwingungsenergien. Bedingt durch den störungstheoretischen Ansatz in diesen Näherungstechniken adierte sich zum Relaxationsfehler ein Fehler aus der Vernachlässigung von indirekten Kopplungen. Mithilfe einer Vergrößerung des aktiven Raums der zugrunde liegenden VMSCF-Rechnung konnte jedoch die Genauigkeit in diesen Methoden gesteuert werden, weshalb sie nichtsdestotrotz als attraktive Alternativen für schnelle, grobe Abschätzungen genutzt werden können. Schlussendlich erzielten in diesen Studien relaxierte VMRCI-Verfahren, mit VMSCF-Modals als Basis, die besten Ergebnisse und konvergierten bzgl. der Größe des Korrelationsraums am schnellsten. Dieser Effekt war für kleine Korrelationsräume und für Systeme mit starken Resonanzen bzw. hoch liegenden Zuständen wie Obertöne oder Kombinationsbanden am größten. Innerhalb der VMSCF-Modalsoptimierung konnten dabei – trotz der Beschränkung des aktiven Raums auf drei Modals pro Mode – die meisten Resonanzen erfasst werden.

Anhand verschiedener molekularer Systeme mit starken Resonanzen zwischen Schwingungen, wie beispielsweise *cis*-Diimin, wurde gezeigt, dass diese korrekt

erfasst werden. Die Übereinstimmung der berechneten Fundamentalbanden mit vorhandenen experimentellen Daten war exzellent. Außerdem wurden unter anderem ebenfalls Frequenzen einer Isomerenreihe mit der Summenformel C_4H_4 und einem wasserstoffüberbrückten Vinylfluorid-Difluoromethan-Cluster simuliert. Eine Schwierigkeit lag bei diesen Projekten im Auffinden der jeweiligen stationären Punkte bzw. einer zuverlässigen Beschreibung der mehrdimensionalen Potentialhyperfläche. Hierfür wurden alle Geometrien und harmonische Frequenzen mit modernen quantenchemischen Coupled-Cluster-Methoden auf hohem Niveau optimiert bzw. klassifiziert.

Außerdem wurde im Rahmen dieser Arbeit festgestellt, dass anharmonische Korrekturen zur Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE) nur für halbstarre Moleküle mit Wasserstoffatomen wichtig sind. Bei manchen der untersuchten Systeme stimmen indes die Ergebnisse aus der harmonischen Näherung bereits gut mit aufwendigeren VCI-Resultaten überein. Diese Tatsache trifft hingegen ab einer gewissen Systemgröße eventuell nicht mehr zu, da die ZPVE zügig mit der Systemgröße zunimmt und anharmonische Effekte wichtiger werden. Sind Wasserstoffatome enthalten, wurde die ZPVE sowohl von VPT2- als auch von VCI-Verfahren gut beschrieben, wobei die Berücksichtigung bestimmter Terme für die VPT2-Ergebnisse bedeutsam war. Für hoch genaue Resultate ist der VCI- dem störungstheoretischen Ansatz als überlegen anzusehen, weil eine systematische Verbesserung der Genauigkeit möglich ist. Die Beschränkung auf Zwei-Moden-Kopplungen des Potentials innerhalb des VCI-Ansatzes ist obgleich eine praktikable Alternative für kleine Systeme. Bei Systemen mit Wasserstoff oder mehr als fünf Atomen sind die Abweichungen allerdings größer. Eine Genauigkeit im Subwellenzahlenbereich wurde für die anharmonischen Korrekturen anstatt mit aufwendigen Coupled-Cluster- ebenso durch weniger rechenzeitintensive MP2-F12/VTZ-F12-Rechnungen erreicht, weshalb für größere Systeme genaue ZPVEs gleichermaßen gut berechenbar sein sollten. Es wurde gezeigt, dass aufgrund des lokalen Charakters der ZPVE die äußeren Bereiche des Potentials für die ZPVE-Bestimmung weniger wichtig sind. Da die ZPVE aber eine unproblematische Größe ist, können die gewonnenen Erkenntnisse leider nicht

5. ZUSAMMENFASSUNG

auf Schwingungsfrequenzen übertragen werden, die in diesem Zusammenhang viel sensitiver sind. Für die Analyse der Auswirkungen auf Fundamentalbanden wurden Furan und Ethen untersucht, bei denen – auch angesichts einer Fehlerkompensation – die berechneten Frequenzen, auf Basis der bestimmten Potentialfläche, die kleinsten Abweichungen zu experimentellen Daten hat. Bei Furan wurde erstmals eine alternative Zuordnung der zwei C-H-Streckschwingungen vorgeschlagen, wobei die Ergebnisse ziemlich genau mit dem Experiment übereinstimmen.

6

Summary

The accurate calculation of anharmonic vibrational frequencies with *ab initio* methods is usually restricted by the determination of a reliable multidimensional potential energy surface. Besides that, accounting for vibration correlation effects is also of central importance for the description of vibrations and this is particularly addressed within the thesis on hand. Conventionally, correlation methods are based on single-reference vibrational self-consistent field (VSCF) theory using a single configuration as reference wave function. Due to the high state density, many vibrational states show multireference character and should therefore be treated in a self-consistent procedure, which normally includes several configurations (VMCSCF). In problematic cases, the convergence of the algorithms, used for the optimization of the one particle wave functions, is slow or may even lead to wrong states. In this thesis, it is demonstrated, that such a convergence behaviour is significantly improved by the introduction of special numerical approaches and suitable approximations. Moreover, dynamical correlation effects based on such improved reference wave functions have been studied. For the first time, state-specific and configuration selective vibrational multireference configuration interaction (VMRCI) or multireference perturbational (VMRPT2) methods have been developed and implemented into the MOLPRO suite of *ab initio* programs. The bit-coded excited configurations are generated with respect to all reference configurations,

6. SUMMARY

while redundant ones are avoided. Their absolute number increases very fast with the number of reference configurations, which is why a new algorithm for the screening of essential configurations was developed. It is based on perturbation theory and separates the correlation space into two subspaces, followed by an iterative and automated selection of important contributions. The maximum deviations with respect to reference calculations were smaller than 0.1 cm^{-1} , while the speedup was about two orders of magnitude. Contracting the reference configurations, the costs should be even further reduced within this framework. However, the relaxation effects for some modes were rather large in such a scheme. This limited the accuracy of the calculations in comparison to vibrational full CI calculations and led to an increase in computation time, since more configurations were selected in the selection procedure in order to compensate the restricted flexibility. Albeit, the iterative selection could be used for an approximate calculation of anharmonic vibrational energies. In these approximation techniques the relaxation error is increased by additional deviations arising from the neglect of indirect couplings in the perturbative treatment. But as the errors could be controlled via the VMSCF part, i.e. with a larger active space, these implementations are at least attractive alternatives for fast and rough estimations of anharmonic contributions. In the end, the relaxed VMRCI methods, using a basis of VMSCF modals, yield the best results and converged fastest with respect to the size of the correlation space. This effect was largest for small correlation spaces and for systems with strong resonances or rather high lying overtones or combination bands. Thereby the restriction of the active space to three modals per mode within the VMSCF optimization was sufficient for representing most of the resonances.

Using molecular systems with strong resonances between vibrations, e.g. *cis*-Diazene, it could be established that the latter are well described. The agreement of the calculated fundamentals with known experimental data was excellent. Besides that, frequencies of C_4H_4 isotopologues and a hydrogen bonded vinylfluoride-difluoromethane cluster were simulated. At this juncture, the determination of the corresponding equilibrium structures or rather a reliable description of the multi

dimensional potential energy surface was a tough challenge. For this purpose all geometries and harmonic frequencies were determined by modern quantum mechanical coupled cluster methods.

Furthermore, anharmonic corrections to the zero point vibrational energy (ZPVE) appear only to be important for semi-rigid molecules incorporating hydrogen atoms. For other systems, the quality of the harmonic approximation was already comparable to the VCI values. Upon a certain system size, this fact is eventually no longer valid, since anharmonic effects become more important with increasing ZPVE. If hydrogen atoms are present, the ZPVE was determined equally well by both VPT2 and VCI methods. However, considering certain terms was important for the VPT2 performance. For very accurate results, the VCI approach has to be regarded superior to the perturbational one, as a systematic improvement is possible. The limitation to 2-mode couplings in the expansion of the potential within the VCI ansatz is a practicable alternative for small systems. The deviations are larger for systems containing hydrogen atoms or which consist of more than five atoms. If spectroscopic accuracy is not needed for the anharmonic corrections, it was found that faster MP2-F12/VTZ-F12 methods rather than laborious coupled cluster calculations can be used. Therefore, precise ZPVEs for large systems could also be determined quite accurately. It was revealed, that the outer regions of the potential are less important for the calculation of the ZPVE, because of its local character. Knowledge of these unproblematic characteristics unfortunately cannot readily be transferred to vibrational frequencies, which are more sensitive in this respect. For significant conclusions concerning larger molecules, the fundamental modes of furan and ethene were studied, for which the calculated frequencies, based on the determined potential, showed the smallest deviations with respect to experimental data. Regarding furan, an alternative assignment of two C-H-stretching modes were suggested, yielding results very close to the experiment.

6. SUMMARY

Anhang A

Symmetrieelemente und Punktgruppen

Durch die Berücksichtigung der Symmetrie von Normalkoordinaten kann die Berechnung von Schwingungen wesentlich vereinfacht werden. Dafür benötigte Symmetrieelemente liefern eine Vorschrift für die Transformation der Kernkoordinaten und führen zu neuen Kernkonfigurationen, die jedoch nicht von der ursprünglichen unterscheidbar sind. Als lineare Abbildungen im kartesischen Koordinatensystem können sie deshalb mathematisch mit 3×3 -Matrizen dargestellt werden [228]. Diese Transformationsmatrizen wirken also auf einen Koordinatenvektor, der die Anordnung der Atome eines Moleküls enthält. Damit wird die molekulare Punktgruppe bzw. bestimmte Auswahlregeln festgelegt, anhand derer entschieden werden kann, ob eine Schwingungsbande in einem Spektrum auftritt. Molekulare Systeme können die in Tabelle A.1 gezeigten Symmetrieelemente besitzen. Eine komplette Liste mit allen vorhandenen Symmetrieelementen einer Punktgruppe sind in Charaktertafel, wie der von C_{2v} (Tabelle A.2), aufgelistet. Die Kopfzeile der Charaktertafel enthält die jeweilige Punktgruppe und die zugehörigen Klassen an Symmetrieelementen. Punktgruppen wie C_{2v} haben ausschließlich Klassen mit genau einem Symmetrieelement und werden als abelsch bezeichnet. Die Summe aller Symmetrieelemente ergibt die Gruppenordnung h und ist in diesem Beispiel vier. Die

A. SYMMETRIEELEMENTE UND PUNKTGRUPPEN

Tabelle A.1: Mögliche Symmetrieelemente und -operationen bzw. das korrespondierende Symbol.

| Symmetrieelement | Symmetrieoperation | Symbol |
|-------------------|--------------------|-----------------------------|
| Einheitselement | Einheitsoperation | E |
| Drehachse | Drehung | C_n ($C_n^m, m \leq n$) |
| Drehspiegelachse | Drehspiegelung | S_n ($S_n^m, m \leq n$) |
| Inversionszentrum | Inversion | i ($= S_2$) |
| Spiegelebene | Spiegelung | σ ($= S_1$) |

Tabelle A.2: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} .

| C_{2v} | E | C_2 | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma'_v(yz)$ | |
|----------|-----|-------|----------------|-----------------|--------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z, x^2, y^2, z^2 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z, xy |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | x, R_y, xz |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | y, R_x, yz |

weiteren Zeilen führen die irreduziblen Darstellungen mit ihren Charakteren bzgl. der Symmetrieelemente auf. In der letzten Spalte stehen einige Funktionen und Operatoren, die genauso „transformieren“, wie die zugehörige irreduzible Darstellung. Die translatorischen Freiheitsgrade (x, y, z) transformieren also wie A_1 , B_1 und B_2 bzw. die rotatorischen (R_x, R_y, R_z) wie A_2 , B_1 und B_2 . Nach der Wahl einer geeigneten Basis¹ kann untersucht werden, wie die Symmetrieoperationen auf die Basisvektoren wirken. Über Ähnlichkeitstransformationen können die unendlich vielen äquivalenten Darstellungen ineinander überführt werden. Dabei bleibt die Summe der Diagonalelemente bei einer solchen Basistransformation unverändert und wird als Charakter bezeichnet. Deshalb kann jede reduzible Darstellung Γ_r in eine direkte Summe $\Gamma_r = a_1\Gamma_1 \oplus a_2\Gamma_2 \oplus \dots \oplus a_m\Gamma_m$ voneinander unabhängiger Freiheitsgrade von irreduziblen Darstellungen Γ_i zerlegt werden. Dabei wird die

¹Dies kann beispielsweise die Gesamtheit der Einheitsvektoren sein, welche die möglichen Auslenkungen der Atome im Molekül beschreiben.

Häufigkeit a_i der i -ten irreduziblen Darstellung als Produkt der Charaktere der Operation R in der reduziblen ($\xi_k^{(R)}$) und irreduziblen ($\xi_{ik}^{(R)}$) Darstellung berechnet:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_k^h \xi_k^{(R)} \cdot \xi_{ik}^{(R)} \quad (\text{A.1})$$

Die irreduziblen Darstellungen von Streckschwingungen lassen sich umgekehrt über den Charakter der reduziblen Darstellung und anschließendem Ausreduzieren erhalten. Welche davon IR-aktiv und welche Raman-aktiv sind, geht dann – nach Abziehen der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade – aus den Charaktertafeln hervor.

A. SYMMETRIEELEMENTE UND PUNKTGRUPPEN

Anhang B

Herleitung der VMCSF- Integrale A_i^{rs} , B_i^{rs} , C_i^{rs} und D_i^{rs}

Die Optimierung der Modals im VMCSF-Verfahren gelingt auf Basis von 2×2 -Jacobi-Rotation (Gl. (2.110)) und der Hermitezitätsbedingung (Gl. (2.107)). Dabei wird innerhalb der Mikroiterationen die Differenz $\varepsilon_i'^{rs} - \varepsilon_i'^{sr}$ sukzessive minimiert, bis ein vorgegebener Grenzwert (10^{-5}) erreicht wird.

B.1 Rotationen innerhalb des aktiven Raums

Für Rotationen zwischen zwei Modals des aktiven Raums folgt aus der Hermitezitätsbedingung¹

$$\sum_{t \neq r,s}^{N_{\text{act}}} \left[\langle \varphi_i'^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i'^t \rangle - \langle \varphi_i'^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i'^t \rangle \right] \approx 0. \quad (\text{B.1})$$

Die Summe t läuft hier über alle Modals des aktiven Raums N_{act} ohne r und s , da diese separat betrachtet werden. Nach dem Einsetzen der Jacobi-Rotationen für die

¹Die Änderungen im Operator \hat{f}_i^{rs} sind dabei klein und werden deshalb vernachlässigt, d.h. $\hat{f}_i'^{rs} = \hat{f}_i^{rs}$

B. HERLEITUNG DER VMCS CF-INTEGRALE

optimierten Modals

$$\begin{aligned}\varphi_i^{\prime s} &= \varphi_i^s \cos \vartheta_i^{rs} + \varphi_i^r \sin \vartheta_i^{rs} \\ \varphi_i^{\prime r} &= -\varphi_i^s \sin \vartheta_i^{rs} + \varphi_i^r \cos \vartheta_i^{rs}\end{aligned}\quad (\text{B.2})$$

und dem Abziehen der redundanten Terme ($t = r$ und $t = s$) aus bzw. der Berücksichtigung der ausgelassenen Terme ($t = r'$ und $t = s'$) in der Summe über t erhält man den Ausdruck:

$$\begin{aligned}\varepsilon_i^{\prime rs} - \varepsilon_i^{\prime sr} &\approx \sum_t^{N_{\text{act}}} \left[\cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle + \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^t \rangle \right] && \text{Term I} \\ &+ \sum_t^{N_{\text{act}}} \left[\sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle - \cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{st} | \varphi_i^t \rangle \right] && \text{Term II} \\ &- \cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle - \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle && \text{Term I, } t = r \\ &- \cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle - \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle && \text{Term I, } t = s \\ &- \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^r \rangle + \cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^r \rangle && \text{Term II, } t = r \\ &- \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^s \rangle + \cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^s \rangle && \text{Term II, } t = s \\ &+ \cos^2 \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle + \cos \vartheta_i^{rs} \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^r \rangle && \text{Term I, } t = s' \\ &+ \sin \vartheta_i^{rs} \cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^s \rangle + \sin^2 \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rs} | \varphi_i^r \rangle \\ &- \sin^2 \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^s \rangle + \sin \vartheta_i^{rs} \cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^r \rangle && \text{Term II, } t = r' \\ &+ \cos \vartheta_i^{rs} \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^s \rangle - \cos^2 \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{sr} | \varphi_i^r \rangle \\ &- \cos \vartheta_i^{rs} \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle + \cos^2 \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle && \text{Term I, } t = r' \\ &- \sin^2 \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^s \rangle + \sin \vartheta_i^{rs} \cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{rr} | \varphi_i^r \rangle \\ &+ \sin \vartheta_i^{rs} \cos \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^s \rangle + \sin^2 \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^s | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^r \rangle && \text{Term II, } t = s' \\ &- \cos^2 \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^s \rangle - \cos \vartheta_i^{rs} \sin \vartheta_i^{rs} \langle \varphi_i^r | \hat{f}_i^{ss} | \varphi_i^r \rangle && (\text{B.3})\end{aligned}$$

Die farblich gleich hinterlegten Terme sind aufgrund der Symmetrie im Operator $\hat{f}_i^{rs} = \hat{f}_i^{sr}$ bzw. der mathematischen Definition $\langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle = \langle \phi_j | \hat{A} | \phi_i \rangle$ für hermitesche Operatoren mit reellen Eigenwerten, äquivalent und miteinander verrechenbar.

B.1 Rotationen innerhalb des aktiven Raums

Außerdem können alle Kosinus-Funktionen mithilfe des trigonometrischen Zusammenhangs

$$\cos^2 \vartheta_i^{rs} + \sin^2 \vartheta_i^{rs} = 1 \quad (\text{B.4})$$

bzw. der Approximation

$$\cos \vartheta_i^{rs} = \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta_i^{rs}} \approx 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs} \quad (\text{B.5})$$

in eine Form gebracht werden, die nur noch von Sinus-Funktionen abhängig ist:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i'^{rs} - \varepsilon_i'^{sr} &\approx \left\langle \varphi_i^s \left| \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{rt} \right| \varphi_i^t \right\rangle - \left\langle \varphi_i^r \left| \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{st} \right| \varphi_i^t \right\rangle \\ &- \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^s \left| \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{rt} \right| \varphi_i^t \right\rangle + \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^r \left| \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{st} \right| \varphi_i^t \right\rangle \\ &+ \sin \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^r \left| \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{rt} \right| \varphi_i^t \right\rangle + \sin \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^s \left| \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{st} \right| \varphi_i^t \right\rangle \\ &- (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \left\langle \varphi_i^s \left| \hat{f}_i^{rr} \right| \varphi_i^r \right\rangle - \sin \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^r \left| \hat{f}_i^{rr} \right| \varphi_i^r \right\rangle \\ &- (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \left\langle \varphi_i^s \left| \hat{f}_i^{rs} \right| \varphi_i^s \right\rangle - \sin \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^r \left| \hat{f}_i^{rs} \right| \varphi_i^s \right\rangle \\ &- \sin \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^s \left| \hat{f}_i^{sr} \right| \varphi_i^r \right\rangle + (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \left\langle \varphi_i^r \left| \hat{f}_i^{sr} \right| \varphi_i^r \right\rangle \\ &- \sin \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^s \left| \hat{f}_i^{ss} \right| \varphi_i^s \right\rangle + (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \left\langle \varphi_i^r \left| \hat{f}_i^{ss} \right| \varphi_i^s \right\rangle \\ &+ (1 - 2 \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \left\langle \varphi_i^s \left| \hat{f}_i^{rs} \right| \varphi_i^s \right\rangle + (2 \sin^2 \vartheta_i^{rs} - 1) \left\langle \varphi_i^r \left| \hat{f}_i^{rs} \right| \varphi_i^r \right\rangle \\ &+ 4(1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \sin \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^r \left| \hat{f}_i^{rs} \right| \varphi_i^s \right\rangle \\ &- (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \sin \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^s \left| \hat{f}_i^{rr} \right| \varphi_i^s \right\rangle + (1 - \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \left\langle \varphi_i^s \left| \hat{f}_i^{rr} \right| \varphi_i^r \right\rangle \\ &- \sin^2 \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^r \left| \hat{f}_i^{rr} \right| \varphi_i^s \right\rangle + \sin \vartheta_i^{rs} (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \left\langle \varphi_i^r \left| \hat{f}_i^{rr} \right| \varphi_i^r \right\rangle \\ &+ \sin \vartheta_i^{rs} (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \left\langle \varphi_i^s \left| \hat{f}_i^{ss} \right| \varphi_i^s \right\rangle + \sin^2 \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^s \left| \hat{f}_i^{ss} \right| \varphi_i^r \right\rangle \\ &- (1 - \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \left\langle \varphi_i^r \left| \hat{f}_i^{ss} \right| \varphi_i^s \right\rangle - (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_i^{rs}) \sin \vartheta_i^{rs} \left\langle \varphi_i^r \left| \hat{f}_i^{ss} \right| \varphi_i^r \right\rangle \quad (\text{B.6}) \end{aligned}$$

Alle Terme, die im Operator \hat{f}_i^{xy} durch zwei gleiche Superskripte (x, y) gekennzeichnet sind und aus Symmetriegründen gleich sein müssen, wurden mit derselben

B. HERLEITUNG DER VMCSF-INTEGRALE

Farbe dargestellt. In der **quadratischen Näherung**

$$A_i^{rs} \sin^2 \vartheta_i^{rs} + B_i^{rs} \sin \vartheta_i^{rs} + C_i^{rs} \approx 0 \quad (\text{B.7})$$

werden nun alle Terme mit der dritten und höheren Potenzen im Sinus vernachlässigt. Die Mitternachtsformel liefert analytische Ausdrücke für die Lösung dieser Gleichung mit den Integralen A_i^{rs} , B_i^{rs} und C_i^{rs} als Koeffizienten. Bei der **kubischen Näherung**

$$D_i^{rs} \sin^3 + A_i^{rs} \sin^2 \vartheta_i^{rs} + B_i^{rs} \sin \vartheta_i^{rs} + C_i^{rs} \approx 0 \quad (\text{B.8})$$

werden hingegen ebenfalls die Terme dritter Ordnung im Sinus berücksichtigt und im Rahmen dieser Arbeit numerisch, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, gelöst. Die Bestimmungsgleichungen der Integrale A_i^{rs} , B_i^{rs} , C_i^{rs} bzw. D_i^{rs} ergeben sich dann aus Gl. (B.6) nach dem Zusammenfassen der Terme mit gleichen Potenzen im Sinus zu der in Tabelle B.1 gezeigten, expliziten Form. Für den Koeffizienten D_i^{rs} der \sin^3 -Terme gibt es kein Integral mit einer Summe über t , was oft kleine Beiträge bedeutet. Mit den quadratischen Termen ergibt sich der Koeffizient A_i^{rs} aus den beiden Summanden der zweiten Zeile von Gl. (B.6) durch Addition der rot- und magenta-geschriebenen bzw. den grünlich- und bläulich-unterlegten Integralen. Die linearen Terme der dritten Zeile bestimmen – nach dem Herauskürzen der blau- und orange-geschriebenen Terme – zusammen mit den cyan- und grün-geschriebenen bzw. gelblich-unterlegten Integrale den Koeffizienten B_i^{rs} . C_i^{rs} wird lediglich aus den ersten beiden Termen berechnet, da sich alle anderen Integrale gegenseitig eliminieren.

B.2 Rotationen zwischen Modals aus aktivem und virtuellem Raum

Werden innerhalb der Mikroiterationen nur die Rotationen zwischen Modals aus dem aktiven und dem virtuellen Raum berücksichtigt, vereinfacht sich die Hermite-

Tabelle B.1: Bestimmungsgleichungen der VMSCF-Integraltypen A_i^{rs} , B_i^{rs} , C_i^{rs} und D_i^{rs} für Rotationen im aktiven Raum bzw. zwischen virtuellem und aktivem Raum.

| Typ | Bestimmungsgleichung |
|------------------------------------|--|
| <i>aktiv - aktiv Rotationen</i> | |
| D_i^{rs} | $-2 \langle \varphi_i^r \hat{f}_i^{rs} \varphi_i^s \rangle + \frac{1}{2} \langle \varphi_i^s \hat{f}_i^{rr} \varphi_i^s \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^r \hat{f}_i^{rr} \varphi_i^r \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^s \hat{f}_i^{ss} \varphi_i^s \rangle + \frac{1}{2} \langle \varphi_i^r \hat{f}_i^{ss} \varphi_i^r \rangle$ |
| A_i^{rs} | $-\frac{1}{2} \langle \varphi_i^s \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{rt} \varphi_i^t \rangle + \frac{1}{2} \langle \varphi_i^r \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{st} \varphi_i^t \rangle - \frac{3}{2} \langle \varphi_i^s \hat{f}_i^{rs} \varphi_i^r \rangle + \frac{3}{2} \langle \varphi_i^r \hat{f}_i^{sr} \varphi_i^s \rangle + \frac{3}{2} \langle \varphi_i^s \hat{f}_i^{ss} \varphi_i^r \rangle - \frac{3}{2} \langle \varphi_i^r \hat{f}_i^{rr} \varphi_i^s \rangle$ |
| B_i^{rs} | $\langle \varphi_i^r \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{rt} \varphi_i^t \rangle + \langle \varphi_i^s \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{st} \varphi_i^t \rangle + 2 \langle \varphi_i^r \hat{f}_i^{rs} \varphi_i^s \rangle - \langle \varphi_i^s \hat{f}_i^{ss} \varphi_i^r \rangle$ |
| C_i^{rs} | $\langle \varphi_i^s \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{rt} \varphi_i^t \rangle - \langle \varphi_i^r \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{st} \varphi_i^t \rangle$ |
| <i>virtuell - aktiv Rotationen</i> | |
| D_i^{rs} | $+\frac{1}{2} \langle \varphi_i^s \hat{f}_i^{rr} \varphi_i^s \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^r \hat{f}_i^{rr} \varphi_i^r \rangle$ |
| A_i^{rs} | $-\frac{1}{2} \langle \varphi_i^s \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{rt} \varphi_i^t \rangle - \frac{3}{2} \langle \varphi_i^s \hat{f}_i^{rr} \varphi_i^r \rangle$ |
| B_i^{rs} | $\langle \varphi_i^r \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{rt} \varphi_i^t \rangle - \langle \varphi_i^s \hat{f}_i^{rr} \varphi_i^s \rangle$ |
| C_i^{rs} | $\langle \varphi_i^s \sum_t^{N_{\text{act}}} \hat{f}_i^{rt} \varphi_i^t \rangle$ |

B. HERLEITUNG DER VMCSF-INTEGRALE

zitätsbedingung zu

$$\sum_{t \neq r, s}^{N_{\text{act}}} \langle \varphi_i^{\prime s} | \hat{f}_i^{rt} | \varphi_i^{\prime t} \rangle \approx 0. \quad (\text{B.9})$$

Aus dem allgemeineren Fall der aktiv-aktiv-Rotationen können alle relevanten Beiträge extrahiert werden. D.h. es fallen alle Terme in den Bestimmungsgleichungen der VMCSF-Integrale aus Tabelle B.1 weg, bei denen virtuelle Modals in die Dichtematrizen eingehen. Da s ein Element aus dem virtuellen Raum ist, bedeutet das für alle Terme mit dem Superskript s im Operator \hat{f}_i^{rs} , dass dieser verschwindet. Mit weniger als der Hälfte der Terme resultieren so deutlich einfachere Bestimmungsgleichungen und eine kürzere Rechenzeit. Falls jedoch, zum Beispiel durch eine sehr restriktive Selektion, große Löcher in den Konfigurationsraum gerissen werden, führen die aktiv-aktiv-Rotationen zu einer Erniedrigung der Energie und müssen berücksichtigt werden.

Anhang C

Tabellen

C.1 Ergebnisse

Tabelle C.1: Vergleich der berechneten Frequenzen von COS (in cm^{-1}) und der Anzahl an Makro- (Ma) und Mikroiterationen (Mi) der verschiedenen Methoden zur Rotationswinkelsuche im VCASSCF-Verfahren. Sie wurden mit einem aktiven Raum von 4 innerhalb der VMSCF(SDTQ)-Rechnung und der Summe gleichzeitiger Anregungsgrade von 18 bestimmt.

| | ν_3 | ν_2 | ν_1 | ν_3^2 | ν_2^2 | ν_1^2 | $\nu_2\nu_3$ | $\nu_1\nu_2$ | $\nu_1\nu_3$ |
|-------------------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| \sin^2 | 2063,2 | 860,2 | 521,5 | 4103,6 | 1714,7 | 1046,4 | 2921,0 | 2578,1 | 1375,2 |
| Ma/Mi | 2/7 | 3/5 | 1/3 | 3/118 | 2/12 | 3/6 | 3/58 | 2/17 | 2/6 |
| \sin^3 | 2063,2 | 860,2 | 521,5 | 4103,7 | 1714,7 | 1046,4 | 2921,0 | 2578,1 | 1375,2 |
| Ma/Mi | 2/7 | 3/5 | 1/3 | 3/118 | 2/13 | 3/6 | 3/57 | 2/17 | 2/6 |
| num | 2063,2 | 860,2 | 521,5 | 4103,7 | 1714,7 | 1046,4 | 2921,0 | 2578,1 | 1375,2 |
| Ma/Mi | 2/7 | 3/5 | 1/3 | 2/68 | 2/13 | 3/6 | 3/57 | 3/25 | 2/6 |
| Koeff. | 0,99 | 0,99 | 1,00 | 0,98 | 0,98 | 0,93 | 0,97 | 0,98 | 0,98 |
| exp. ^a | 2062 | 859 | 520 | - | - | - | - | - | - |

^aAus Referenz [229]

C. TABELLEN

Tabelle C.2: Vergleich der Frequenzen von Li_2F_2 (in cm^{-1}) und der Anzahl an Makro- (Ma) und Mikroiterationen (Mi) des cs-VMCSCF-Verfahrens bei Verwendung verschiedener Algorithmen zur Rotationswinkelsuche. Innerhalb der VMCSCF(SDT)-Rechnung wurde der aktive und der virtuelle Raum jeweils auf 3 gesetzt, in Verbindung mit der Summe gleichzeitiger Anregungsgrade von 9.

| Mode | #Konf. | Koeff. | Methode zur Rotationswinkelsuche | | | | | |
|--------------|--------|--------|----------------------------------|--------|----------|--------|--------|--------|
| | | | \sin^2 | | \sin^3 | | num | |
| | | | Freq. | Ma/Mi | Freq. | Ma/Mi | Freq. | Ma/Mi |
| ν_6 | 67 | 0,98 | 643,7 | 2/5 | 643,7 | 2/5 | 643,7 | 2/5 |
| ν_5 | 94 | 0,97 | 651,9 | 4/7 | 651,9 | 4/7 | 651,9 | 4/7 |
| ν_4 | 68 | 0,99 | 555,3 | 2/4 | 555,3 | 2/4 | 555,3 | 2/4 |
| ν_3 | 67 | 0,99 | 537,9 | 2/3 | 537,9 | 2/3 | 537,9 | 2/3 |
| ν_2 | 83 | 1,00 | 357,7 | 2/3 | 357,7 | 2/3 | 357,7 | 2/3 |
| ν_1 | 58 | 1,00 | 286,4 | 2/3 | 286,4 | 2/3 | 286,4 | 2/3 |
| ν_6^2 | 113 | 0,93 | 1279,9 | 4/68 | 1279,9 | 8/97 | 1279,9 | 4/66 |
| ν_5^2 | 147 | 0,88 | 1303,3 | 4/33 | 1303,3 | 4/33 | 1303,3 | 4/33 |
| ν_4^2 | 100 | 0,87 | 1109,9 | 3/19 | 1109,9 | 3/19 | 1110,0 | 3/18 |
| ν_3^2 | 117 | 0,90 | 1065,0 | 5/24 | 1065,0 | 4/23 | 1065,0 | 4/23 |
| ν_2^2 | 112 | 0,99 | 716,9 | 2/5 | 716,9 | 2/5 | 716,9 | 2/5 |
| ν_1^2 | 83 | 0,99 | 573,1 | 2/3 | 573,1 | 2/3 | 573,1 | 2/3 |
| $\nu_5\nu_6$ | 109 | 0,94 | 1291,8 | 2/8 | 1291,8 | 2/8 | 1291,8 | 2/8 |
| $\nu_4\nu_6$ | 98 | 0,75 | 1166,6 | 4/15 | 1166,6 | 4/15 | 1166,6 | 4/15 |
| $\nu_3\nu_6$ | 99 | 0,75 | 1143,5 | 25/114 | 1143,5 | 25/114 | 1143,5 | 25/115 |
| $\nu_2\nu_6$ | 101 | 0,97 | 995,2 | 4/10 | 995,2 | 4/10 | 995,2 | 4/10 |
| $\nu_1\nu_6$ | 76 | 0,98 | 927,5 | 2/6 | 927,5 | 2/6 | 927,5 | 2/6 |
| $\nu_4\nu_5$ | 111 | 0,82 | 1218,1 | 5/13 | 1218,1 | 5/13 | 1218,1 | 5/13 |
| $\nu_3\nu_5$ | 109 | 0,58 | 538,1 | 6/52 | 538,1 | 6/52 | 538,1 | 6/47 |
| $\nu_2\nu_5$ | 139 | 0,96 | 1007,1 | 4/7 | 1007,1 | 4/7 | 1007,1 | 4/7 |
| $\nu_1\nu_5$ | 102 | 0,95 | 940,1 | 2/7 | 940,1 | 2/7 | 940,1 | 2/7 |
| $\nu_3\nu_4$ | 93 | 0,93 | 1083,3 | 4/11 | 1083,3 | 4/11 | 1083,3 | 4/11 |
| $\nu_2\nu_4$ | 99 | 0,99 | 911,0 | 2/5 | 911,0 | 2/5 | 911,0 | 2/5 |
| $\nu_1\nu_4$ | 76 | 0,99 | 841,6 | 2/5 | 841,6 | 2/5 | 841,6 | 2/5 |
| $\nu_2\nu_3$ | 99 | 0,99 | 890,5 | 2/5 | 890,5 | 2/5 | 890,5 | 2/5 |
| $\nu_1\nu_3$ | 75 | 0,99 | 820,6 | 2/3 | 820,6 | 2/3 | 820,6 | 2/3 |
| $\nu_1\nu_2$ | 92 | 1,00 | 644,3 | 2/3 | 644,3 | 2/3 | 644,3 | 2/3 |

Tabelle C.3: Die berechneten anharmonischen Frequenzen und die Koeffizienten der führenden Konfiguration C_{fhr} der konventionellen und konfigurationsselektiven VMRCI(SDTQ56)-Methode in Abhängigkeit des Konfigurationsraums von Azidoacetylen (C_2HN_3) und Formylazid (CHON_3). In den Rechnungen wurde der maximale Anregungsgrad eines einzelnen Modals bzw. die Summe gleichzeitiger Anregungsgrade auf 4 bzw. 7 beschränkt.

| Molekül | Symmetrie | VMRCI | | cs-VMRCI | | |
|-------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|------|
| | | SDTQ56 [cm^{-1}] | C_{fhr} | SDTQ56 [cm^{-1}] | C_{fhr} | |
| C_2HN_3 | A' | 3337,9 | 0,88 | 3337,9 | 0,81 | |
| | A' | 2159,3 | 0,82 | 2159,4 | 0,81 | |
| | A' | 2099,8 | 0,54 | 2099,9 | 0,55 | |
| | A' | 1257,2 | 0,76 | 1257,4 | 0,76 | |
| | A' | 912,3 | 0,87 | 912,5 | 0,88 | |
| | A' | 665,4 | 0,92 | 665,6 | 0,92 | |
| | A' | 636,3 | 0,97 | 636,5 | 0,97 | |
| | A'' | 555,6 | 0,97 | 555,8 | 0,97 | |
| | A'' | 514,9 | 0,95 | 515,0 | 0,95 | |
| | A' | 409,1 | 0,98 | 409,2 | 0,98 | |
| | A'' | 374,0 | 0,98 | 374,1 | 0,98 | |
| | A' | 150,2 | 0,98 | 150,4 | 0,98 | |
| | CHON_3 | A' | 2933,3 | 0,85 | 2933,4 | 0,87 |
| | | A' | 2173,2 | 0,73 | 2173,3 | 0,73 |
| A' | | 1716,1 | 0,94 | 1716,4 | 0,96 | |
| A' | | 1360,8 | 0,95 | 1361,0 | 0,96 | |
| A' | | 1149,7 | 0,83 | 1149,9 | 0,83 | |
| A'' | | 992,7 | 0,98 | 992,9 | 0,98 | |
| A' | | 946,0 | 0,98 | 946,1 | 0,98 | |
| A' | | 827,1 | 0,81 | 827,2 | 0,81 | |
| A'' | | 581,4 | 0,99 | 581,5 | 0,99 | |
| A' | | 491,0 | 0,96 | 491,2 | 0,96 | |
| A'' | | 250,0 | 0,99 | 250,2 | 0,99 | |
| A' | | 170,8 | 0,99 | 170,9 | 0,99 | |

Tabelle C.4: Berechnete VCI(SDTQ)- und VMRCI(SDTQ)-Frequenzen, die Zahl der selektierten Konfigurationen N_{Konf} , die führenden Koeffizienten C_{fhr} und die Zuordnung zu den Schwingungen von *but-C₄H₄*, mit einem aktiven Raum von 3 innerhalb der VMSCF(SDTQ)-Rechnung und dem maximalen Anregungsgrad eines einzelnen Modals bzw. der Summe gleichzeitiger Anregungsgrade von 5 und 12 (VCI) bzw. 4 und 7 (VMRCI). Die Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

| Symmetrie | VCI | C_{fhr} | N_{Konf} | VMRCI | C_{fhr} | N_{Konf} | Zuordnung |
|-----------|--------|------------------|-------------------|--------|------------------|-------------------|---|
| A' | 3346,9 | 0,87 | 4726 | 3347,4 | 0,88 | 8420 | C ^{end} _{sp} -H-Streckschwg. |
| A'' | 3122,9 | 0,56 | 15132 | 3124,6 | 0,48 | 13112 | Antisym. C ^{end} _{sp²} -H-Streckschwg. |
| A' | 3050,2 | 0,37 | 13316 | 3050,4 | 0,39 | 10715 | C _{sp²} -H-Streckschwg. |
| A'' | 3006,9 | 0,62 | 16998 | 3027,1 | 0,52 | 17722 | Sym. C ^{end} _{sp²} -H-Streckschwg. |
| A'' | 2123,9 | 0,90 | 8609 | 2123,6 | 0,92 | 6826 | C≡C-Streckschwg. |
| A' | 1609,1 | 0,95 | 6252 | 1609,1 | 0,95 | 5719 | C=C-Streckschwg. |
| A' | 1415,0 | 0,71 | 9243 | 1382,0 | 0,59 | 5623 | CH ₂ -Scherschwg. |
| A'' | 1288,4 | 0,96 | 5246 | 1288,5 | 0,96 | 4863 | CH-Schaukelschwg. |
| A'' | 1076,8 | 0,65 | 6198 | 1078,1 | 0,73 | 5443 | CH ₂ -Schaukelschwg. mit leichter CH-Schaukelschwg. |
| A' | 964,6 | 0,73 | 5736 | 965,2 | 0,71 | 4821 | CH ₂ -CH-Drehschwg. |
| A' | 924,5 | 0,97 | 4235 | 924,7 | 0,97 | 3872 | CH ₂ -Wippschwg. |
| A' | 880,9 | 0,77 | 5565 | 880,9 | 0,77 | 5059 | C-C-Streckschwg. mit leichter CH ₂ -Schaukelschwg. |
| A' | 669,7 | 0,96 | 4953 | 670,7 | 0,97 | 4449 | C=C-Drehschwg. |
| A' | 646,5 | 0,97 | 4137 | 648,3 | 0,97 | 3705 | C _{sp} -H-Scherschwg. innerhalb der Molekülebene. |
| A' | 663,1 | 0,97 | 4193 | 663,5 | 0,97 | 3760 | C _{sp} -H-Scherschwg. aus der Molekülebene heraus. |
| A' | 535,3 | 0,97 | 4539 | 535,3 | 0,98 | 4182 | C=C-C-Biegeschw. |
| A' | 295,4 | 0,97 | 4796 | 296,3 | 0,97 | 4308 | C-C≡C-Biegeschw. aus der Molekülebene heraus. |
| A' | 210,6 | 0,97 | 4524 | 210,9 | 0,97 | 4146 | C-C≡C-Biegeschw. innerhalb der Molekülebene. |

Tabelle C.5: Berechnete VCI(SDTQ)- und VMRCI(SDTQ)-Frequenzen, die Zahl der selektierten Konfigurationen N_{Konf} , die führenden Koeffizienten C_{fhr} und die Zuordnung zu den Schwingungen von *cyc*-C₄H₄, mit einem aktiven Raum von 3 innerhalb der VMSCF(SDTQ)-Rechnung und dem maximalen Anregungsgrad eines einzelnen Modals bzw. der Summe gleichzeitiger Anregungsgrade von 5 und 12 (VCI) bzw. 4 und 7 (VMRCI). Die Frequenzen sind in cm⁻¹ angegeben.

| Symmetrie | VCI | C_{fhr} | N_{Konf} | VMRCI | C_{fhr} | N_{Konf} | Zuordnung |
|----------------|--------|------------------|-------------------|--------|------------------|-------------------|---|
| A ₁ | 3068,6 | 0,75 | 7107 | 3068,3 | 0,53 | 7374 | Sym. C-H-Streckschw. der Atome H2,H3 |
| B ₂ | 3090,9 | 0,60 | 5410 | 3091,0 | 0,61 | 5595 | Antisym. C-H-Streckschw. der Atome H2,H3 |
| B ₂ | 2906,3 | 0,85 | 4640 | 2905,3 | 0,65 | 4376 | Antisym. C-H-Streckschw. der Atome H1,H4 |
| A ₁ | 2902,7 | 0,80 | 6644 | 2900,7 | 0,81 | 5436 | Sym. C-H-Streckschw. der Atome H1,H4 |
| A ₁ | 1502,6 | 0,96 | 3178 | 1502,7 | 0,96 | 2964 | Sym. CH ₂ -Scherschwg. |
| B ₂ | 1482,4 | 0,73 | 2568 | 1482,6 | 0,73 | 2486 | Antisym. CH ₂ -Scherschwg. |
| A ₁ | 1321,4 | 0,95 | 3218 | 1321,5 | 0,95 | 3040 | C=C-Streckschw. |
| B ₂ | 1351,4 | 0,87 | 2036 | 1351,5 | 0,87 | 1997 | Ring-Deformationsschw. |
| A ₂ | 1135,4 | 0,98 | 2293 | 1135,4 | 0,98 | 2263 | Antisym. CH ₂ -Torsionsschw. |
| A ₁ | 1111,1 | 0,98 | 2725 | 1110,9 | 0,98 | 2454 | Sym. CH ₂ -Schaukelschw. |
| A ₂ | 1077,3 | 0,99 | 2204 | 1077,3 | 0,99 | 2164 | Antisym. CH ₂ -Wippschw. |
| B ₁ | 1046,1 | 0,99 | 2281 | 1046,1 | 0,99 | 2246 | Sym. CH ₂ -Wippschw. |
| B ₂ | 1042,7 | 0,99 | 2246 | 1042,7 | 0,99 | 2211 | Antisym. CH ₂ -Schaukelschw. |
| B ₁ | 932,1 | 0,99 | 2288 | 932,1 | 0,99 | 2258 | Sym. CH ₂ -Torsionsschw. |
| A ₁ | 863,1 | 0,71 | 3158 | 863,4 | 0,71 | 2999 | Ring-Atmungsschw. |
| A ₂ | 715,9 | 0,98 | 2314 | 716,0 | 0,98 | 2281 | Ring-Deformationsschw. mit CH ₂ -Torsionsschw. |
| B ₁ | 439,3 | 0,99 | 1998 | 439,3 | 0,99 | 1969 | Ring-Deformationsschw. ^a |
| A ₁ | 353,1 | 0,99 | 2274 | 353,1 | 0,99 | 2225 | Ring-Deformationsschw. ^b |

^aDie C-Atome der Doppelbindung bewegen sich dabei auf der Schnittgeraden der beiden Dreiecksebenen.

^bDie beiden äußeren C-Atome bewegen sich dabei aufeinander zu.

Tabelle C.6: Berechnete VCI(SDTQ)- und VMRCI(SDTQ)-Frequenzen, die Zahl der selektierten Konfigurationen N_{Konf} , die führenden Koeffizienten C_{fhr} und die Zuordnung zu den Schwingungen von *met*-C₄H₄, mit einem aktiven Raum von 3 innerhalb der VMSCF(SDTQ)-Rechnung und dem maximalen Anregungsgrad eines einzelnen Modals bzw. der Summe gleichzeitiger Anregungsgrade von 5 und 12 (VCI) bzw. 4 und 7 (VMRCI). Die Frequenzen sind in cm⁻¹ angegeben.

| Symmetrie | VCI | C_{fhr} | N_{Konf} | VMRCI | C_{fhr} | N_{Konf} | Zuordnung |
|----------------|--------|------------------|-------------------|--------|------------------|-------------------|--|
| A ₁ | 3154,1 | 0,45 | 14170 | 3156,4 | 0,38 | 9442 | Sym. C-H-Streckschw. am Dreiring. |
| B ₂ | 3106,5 | 0,69 | 9368 | 3112,6 | 0,59 | 8019 | Antisym. C-H-Streckschw. am Dreiring. |
| B ₂ | 3093,8 | 0,83 | 7484 | 3094,5 | 0,81 | 6286 | Antisym. CH ₂ -Streckschw. (endständig) |
| A ₁ | 3008,2 | 0,57 | 9443 | 3012,7 | 0,67 | 6820 | Sym. CH ₂ -Streckschw. (endständig) |
| A ₁ | 1784,4 | 0,85 | 4839 | 1785,4 | 0,79 | 4436 | C=C-Streckschw. mit Ring-Deformationsschw. |
| A ₁ | 1540,4 | 0,89 | 4927 | 1540,5 | 0,90 | 3937 | C=C-Streckschw. der Doppelbindung im Dreiring. |
| A ₁ | 1408,8 | 0,87 | 4603 | 1410,0 | 0,85 | 4129 | CH ₂ -Scherschw. |
| B ₂ | 1101,0 | 0,86 | 3723 | 1101,2 | 0,85 | 3488 | CH ₂ -Wippschw. ^a |
| B ₂ | 1036,3 | 0,98 | 3498 | 1036,5 | 0,98 | 3298 | CH ₂ -Wippschw. ^b |
| A ₁ | 995,4 | 0,97 | 3998 | 995,4 | 0,97 | 3746 | Sym. C-H-Biegeschw. |
| A ₂ | 871,1 | 0,98 | 2879 | 871,2 | 0,98 | 2692 | Antisym. C-H-Schaukelschw. |
| B ₂ | 831,8 | 0,98 | 3377 | 831,9 | 0,98 | 3208 | Antisym. Ring-Deformationsschw. |
| A ₁ | 809,5 | 0,93 | 3792 | 809,8 | 0,93 | 3518 | Sym. Ring-Deformationsschw. |
| B ₁ | 766,0 | 0,98 | 2971 | 766,2 | 0,98 | 2793 | CH ₂ -Schaukelschw. |
| A ₂ | 703,9 | 0,98 | 2757 | 704,0 | 0,98 | 2574 | CH ₂ -Drehschw. |
| B ₁ | 656,6 | 0,97 | 2967 | 657,0 | 0,97 | 2744 | C-H-Schaukelschw. |
| B ₁ | 405,4 | 0,98 | 2952 | 405,7 | 0,98 | 2745 | C-C=C-Biegeschw. aus der Molekülebene heraus. |
| B ₂ | 346,0 | 0,98 | 3182 | 346,1 | 0,98 | 3026 | C-C=C-Biegeschw. in der Molekülebene. |

^aDie Wasserstoffatome am Dreiring schwingen dabei sym. mit.

^bDie Wasserstoffatome am Dreiring schwingen dabei antisym. mit.

Tabelle C.7: Berechnete anharmonischen Fundamentalbanden für Allen und die mittleren absoluten Abweichungen (MAA) vom Experiment [175, 176]. Die VCI(SDTQ5)-Rechnungen basieren auf einem maximalen Anregungsgrad eines einzelnen Modals bzw. der Summe gleichzeitiger Anregungsgrade von 5 und 12 und auf Potentialflächen, welche die vierdimensionalen Kopplungsflächen enthalten. Die verschiedenen Elektronenstrukturniveaus sind jeweils in den Fußnoten angegeben. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Mode | Symmetrie | Exp. | $\Delta\text{RGHF/PBE}^a$ | $\Delta\text{Repar/SEMI}^b$ | $\Delta\text{MP2/VTZ}^c$ |
|------------|----------------|--------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| ν_{11} | E | 3085,4 | 3086,9 | 3087,5 | 3085,6 |
| ν_{10} | A ₁ | 3015,5 | 3008,7 | 3024,5 | 3013,6 |
| ν_9 | B ₂ | 3006,7 | 2998,0 | 3011,1 | 3007,1 |
| ν_8 | B ₂ | 1959,1 | 1959,4 | 1958,1 | 1956,7 |
| ν_7 | A ₁ | 1442,6 | 1432,7 | 1446,2 | 1436,3 |
| ν_6 | B ₂ | 1395,0 | 1387,0 | 1399,5 | 1390,0 |
| ν_5 | A ₁ | 1072,2 | 1063,1 | 1070,9 | 1070,8 |
| ν_4 | E | 999,0 | 996,5 | 997,2 | 995,1 |
| ν_3 | B ₁ | 848,6 | 834,3 | 849,1 | 846,9 |
| ν_2 | E | 840,9 | 816,4 | 837,0 | 837,9 |
| ν_1 | E | 352,7 | 341,6 | 351,6 | 348,9 |
| MAA | | - | 8,8 | 3,0 | 2,6 |

^aDie verwendeten Elektronenstrukturmethoden waren CCSD(T)-F12/VTZ-F12 (1D), CCSD(T)-F12/VDZ-F12 (2D/3D) und RGHF/PBE (4D)

^bDie verwendeten Elektronenstrukturmethoden waren CCSD(T)-F12/VTZ-F12 (1D), CCSD(T)-F12/VDZ-F12 (2D/3D) und Repar/SEMI (4D)

^cDie verwendeten Elektronenstrukturmethoden waren CCSD(T)-F12/VTZ-F12 (1D), CCSD(T)-F12/VDZ-F12 (2D/3D) und MP2/VTZ (4D)

C. TABELLEN

Tabelle C.8: Berechnete anharmonische VMRCI-Frequenzen, die zugehörigen Koeffizienten C_{fhr} der führenden Konfigurationen und die einzelnen (Δ), die mittleren absoluten (MAA) bzw. die maximalen (Max) Abweichungen zum Experiment [173]. Im zugrunde liegenden VMSCF(SDTQ)-Verfahren wurde ein aktiver bzw. virtueller Raum von jeweils 3 Modals und ein Grenzwert von 10^{-3} für die Konfigurationsselektion gewählt. Die Rechnungen basieren auf einer reparametrisierten Potentialfläche mit bis zu vierdimensionalen Kopplungstermen. Die Programmparameter LEVEX und CIMAX wurden in den entsprechenden Korrelationsrechnungen auf 5 und 8 gesetzt. Die Frequenzen und die Abweichungen sind in cm^{-1} angegeben.

| Mode | Sym. | VMRCI(3D) | | | VMRCI(4D) | | | | | |
|------------|-----------------|-----------|------------------|----------|-----------|------------------|----------|--------|------------------|----------|
| | | SDTQ | C_{fhr} | Δ | SDTQ | C_{fhr} | Δ | SDTQ5 | C_{fhr} | Δ |
| ν_{18} | B _{3g} | 3043,0 | 0,87 | 16 | 3084,1 | 0,88 | 25 | 3077,4 | 0,89 | 18 |
| ν_{17} | B _{2u} | 3043,6 | 0,71 | 37 | 3082,7 | 0,90 | 2 | 3078,1 | 0,66 | 2 |
| ν_{16} | B _{1u} | 2988,3 | 0,82 | 6 | 3025,6 | 0,54 | 32 | 3010,4 | 0,72 | 16 |
| ν_{15} | A _g | 3006,6 | 0,72 | 12 | 3017,5 | 0,66 | 22 | 3007,1 | 0,72 | 12 |
| ν_{14} | A _g | 2086,6 | 0,82 | 7 | 2084,4 | 0,83 | 5 | 2084,7 | 0,92 | 5 |
| ν_{13} | B _{1u} | 1620,4 | 0,95 | 12 | 1617,5 | 0,97 | 9 | 1616,1 | 0,97 | 8 |
| ν_{12} | A _g | 1443,9 | 0,69 | 14 | 1442,0 | 0,75 | 12 | 1441,5 | 0,76 | 11 |
| ν_{11} | B _{1u} | 1385,4 | 0,89 | 15 | 1381,0 | 0,92 | 11 | 1377,8 | 0,92 | 7 |
| ν_{10} | B _{2u} | 1028,4 | 0,98 | 31 | 1027,9 | 0,98 | 32 | 1026,3 | 0,98 | 34 |
| ν_9 | B _{3g} | 1002,3 | 0,98 | 12 | 1000,1 | 0,98 | 15 | 998,3 | 0,98 | 16 |
| ν_8 | A _g | 874,2 | 0,95 | 4 | 873,8 | 0,95 | 5 | 870,7 | 0,95 | 8 |
| ν_7 | B _{3u} | 854,0 | 0,98 | 0 | 849,4 | 0,98 | 5 | 847,0 | 0,98 | 7 |
| ν_6 | B _{2g} | 852,7 | 0,98 | 46 | 847,9 | 0,98 | 41 | 844,2 | 0,95 | 38 |
| ν_5 | A _u | 739,9 | 0,98 | 4 | 735,1 | 0,98 | 0 | 733,0 | 0,98 | 3 |
| ν_4 | B _{2g} | 526,2 | 0,98 | 18 | 526,0 | 0,98 | 18 | 525,8 | 0,98 | 18 |
| ν_3 | B _{3g} | 324,6 | 0,98 | 5 | 323,2 | 0,98 | 7 | 321,7 | 0,98 | 8 |
| ν_2 | B _{3u} | 218,7 | 0,98 | 6 | 217,9 | 0,98 | 5 | 217,3 | 0,98 | 4 |
| ν_1 | B _{2u} | 218,0 | 0,98 | 3 | 214,3 | 0,98 | 1 | 212,3 | 0,97 | 3 |
| MAA | | | | 14 | | | 14 | | | 12 |
| Max | | | | 46 | | | 25 | | | 22 |

C.2 Anwendungen

C.2.1 Propargyl-Kation

Tabelle C.9: Die berechneten Fundamentalbanden und die absoluten Schwingungszustandsenergien des Propargyl-Kations in Abhängigkeit der implementierten Methoden und der Größe des Korrelationsraums. Sie wurden mit einem aktiven bzw. virtuellem Raum von 3 bzw. 5 Modals innerhalb einer VMCSF(SDT)-Rechnung bzw. einem maximalen Anregungsgrad eines einzelnen Modals von 2 innerhalb der entsprechenden Korrelationsrechnung bestimmt. Die maximale (Max) und die mittlere absolute Abweichung (MAA) beziehen sich auf die aVFCI-Ergebnisse. Alle Zahlen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

| Anregungstyp | Mode | VMCSF-Basis | | | VSCF-Basis |
|---|-------------------|-------------|--------|--------|------------|
| | | aVMRPT2 | cVMRCI | rVMRCI | rVMRCI |
| S <i>(relative Übergänge)</i> | 12 A ₁ | 3225,8 | 3232,6 | 3261,0 | 3257,0 |
| | 11 B ₂ | 3091,3 | 3093,3 | 3085,0 | 3087,0 |
| | 10 A ₁ | 2964,4 | 2978,1 | 2977,4 | 3005,7 |
| | 9 A ₁ | 2078,8 | 2076,6 | 2075,9 | 2078,7 |
| | 8 A ₁ | 1460,7 | 1461,4 | 1426,4 | 1427,6 |
| | 7 A ₁ | 1140,1 | 1127,3 | 1127,3 | 1126,7 |
| | 6 B ₁ | 1098,9 | 1099,0 | 1099,0 | 1099,8 |
| | 5 B ₂ | 1014,1 | 1014,7 | 1014,4 | 1018,1 |
| | 4 B ₁ | 878,9 | 879,1 | 878,4 | 877,7 |
| | 3 B ₂ | 630,1 | 628,1 | 626,5 | 636,4 |
| | 2 B ₂ | 298,6 | 298,6 | 298,4 | 299,1 |
| | 1 B ₁ | 268,0 | 268,2 | 267,8 | 267,3 |
| | Max | | 25,1 | 20,3 | 18,0 |
| MAA | | 10,8 | 8,3 | 7,6 | 8,3 |

C. TABELLEN

(Fortsetzung)

| | Mode | VMCSCF-Basis | | | VSCF-Basis | |
|---------------------------------------|-------------------|--------------|--------|--------|------------|------|
| | | aVMRPT2 | cVMRCI | rVMRCI | rVMRCI | |
| SD (relative Übergänge) | 12 A ₁ | 3210,6 | 3213,9 | 3260,6 | 3230,7 | |
| | 11 B ₂ | 3074,8 | 3077,5 | 3076,8 | 3077,3 | |
| | 10 A ₁ | 2961,1 | 2988,9 | 2991,6 | 2991,5 | |
| | 9 A ₁ | 2077,6 | 2075,1 | 2078,8 | 2079,5 | |
| | 8 A ₁ | 1437,7 | 1437,2 | 1444,3 | 1444,8 | |
| | 7 A ₁ | 1139,1 | 1123,5 | 1122,9 | 1123,7 | |
| | 6 B ₁ | 1098,0 | 1098,4 | 1098,4 | 1098,4 | |
| | 5 B ₂ | 1015,6 | 1015,8 | 1015,7 | 1015,8 | |
| | 4 B ₁ | 875,9 | 875,1 | 873,8 | 874,1 | |
| | 3 B ₂ | 628,5 | 623,0 | 619,8 | 620,3 | |
| | 2 B ₂ | 298,3 | 297,4 | 297,0 | 297,2 | |
| | 1 B ₁ | 265,3 | 264,1 | 263,3 | 263,4 | |
| | Max | | 36,3 | 33,0 | 13,7 | 16,2 |
| | MAA | | 9,5 | 5,4 | 2,2 | 2,8 |
| SDT (relative Übergänge) | 12 A ₁ | 3208,6 | 3208,8 | 3246,6 | 3246,8 | |
| | 11 B ₂ | 3070,6 | 3071,9 | 3072,0 | 3072,1 | |
| | 10 A ₁ | 2961,0 | 2989,0 | 2989,3 | 2989,1 | |
| | 9 A ₁ | 2077,0 | 2073,6 | 2078,6 | 2078,2 | |
| | 8 A ₁ | 1435,5 | 1433,6 | 1443,6 | 1443,8 | |
| | 7 A ₁ | 1139,0 | 1123,1 | 1120,0 | 1120,1 | |
| | 6 B ₁ | 1097,9 | 1098,3 | 1098,2 | 1098,2 | |
| | 5 B ₂ | 1015,5 | 1015,7 | 1015,5 | 1015,5 | |
| | 4 B ₁ | 875,7 | 873,9 | 872,4 | 872,3 | |
| | 3 B ₂ | 628,4 | 622,1 | 618,1 | 618,2 | |
| | 2 B ₂ | 298,2 | 297,1 | 296,7 | 296,8 | |
| | 1 B ₁ | 265,1 | 263,5 | 262,5 | 262,5 | |
| | Max | | 38,3 | 38,1 | 1,9 | 1,9 |
| | MAA | | 9,9 | 5,6 | 0,5 | 0,5 |

(Fortsetzung)

| | Mode | VMCSCF-Basis | | | VSCF-Basis |
|--|-------------------|--------------|---------|---------|------------|
| | | aVMRPT2 | cVMRCI | rVMRCI | rVMRCI |
| S (absolute Zustands- energien) | 12 A ₁ | 12445,7 | 12451,4 | 12479,2 | 12480,0 |
| | 11 B ₂ | 12311,2 | 12312,1 | 12303,2 | 12310,0 |
| | 10 A ₁ | 12184,4 | 12196,9 | 12195,6 | 12228,8 |
| | 9 A ₁ | 11298,7 | 11295,4 | 11294,2 | 11301,8 |
| | 8 A ₁ | 10680,7 | 10680,2 | 10644,6 | 10650,7 |
| | 7 A ₁ | 10360,0 | 10346,1 | 10345,5 | 10349,7 |
| | 6 B ₁ | 10318,8 | 10317,8 | 10317,2 | 10322,8 |
| | 5 B ₂ | 10234,1 | 10233,5 | 10232,6 | 10241,1 |
| | 4 B ₁ | 10098,8 | 10097,9 | 10096,7 | 10100,7 |
| | 3 B ₂ | 9850,0 | 9846,9 | 9844,7 | 9859,4 |
| | 2 B ₂ | 9518,5 | 9517,4 | 9516,7 | 9522,1 |
| | 1 B ₁ | 9487,9 | 9487,0 | 9486,0 | 9490,3 |
| | ZPVE | 9219,9 | 9218,8 | 9218,2 | 9223,0 |
| | Max | 29,7 | 29,1 | 22,4 | 33,2 |
| MAA | 16,6 | 13,3 | 12,1 | 18,7 | |
| SD (absolute Zustands- energien) | 12 A ₁ | 12425,1 | 12425,5 | 12471,2 | 12441,2 |
| | 11 B ₂ | 12289,4 | 12289,1 | 12287,4 | 12287,9 |
| | 10 A ₁ | 12175,7 | 12200,5 | 12202,2 | 12202,1 |
| | 9 A ₁ | 11292,2 | 11286,7 | 11289,4 | 11290,1 |
| | 8 A ₁ | 10652,2 | 10648,8 | 10654,9 | 10655,4 |
| | 7 A ₁ | 10353,6 | 10335,1 | 10333,5 | 10334,2 |
| | 6 B ₁ | 10312,5 | 10310,0 | 10308,9 | 10309,0 |
| | 5 B ₂ | 10230,1 | 10227,4 | 10226,3 | 10226,4 |
| | 4 B ₁ | 10090,4 | 10086,7 | 10084,4 | 10084,7 |
| | 3 B ₂ | 9843,0 | 9834,6 | 9830,4 | 9830,9 |
| | 2 B ₂ | 9512,9 | 9509,0 | 9507,6 | 9507,8 |
| | 1 B ₁ | 9479,8 | 9475,7 | 9473,9 | 9474,0 |
| | ZPVE | 9214,5 | 9211,6 | 9210,6 | 9210,6 |
| | Max | 31,7 | 31,3 | 14,4 | 15,6 |
| MAA | 10,9 | 5,7 | 2,8 | 2,9 | |

C. TABELLEN

(Fortsetzung)

| | Mode | VMCSCF-Basis | | | VSCF-Basis |
|---|-------------------|--------------|---------|---------|------------|
| | | aVMRPT2 | cVMRCI | rVMRCI | rVMRCI |
| SDT (absolute Zustands- energien) | 12 A ₁ | 12423,0 | 12419,9 | 12456,6 | 12456,7 |
| | 11 B ₂ | 12285,0 | 12283,0 | 12281,9 | 12282,0 |
| | 10 A ₁ | 12175,4 | 12200,1 | 12199,3 | 12199,0 |
| | 9 A ₁ | 11291,5 | 11284,8 | 11288,5 | 11288,1 |
| | 8 A ₁ | 10649,9 | 10644,7 | 10653,5 | 10653,8 |
| | 7 A ₁ | 10353,4 | 10334,2 | 10330,0 | 10330,1 |
| | 6 B ₁ | 10312,4 | 10309,4 | 10308,2 | 10308,1 |
| | 5 B ₂ | 10229,9 | 10226,8 | 10225,5 | 10225,4 |
| | 4 B ₁ | 10090,1 | 10085,0 | 10082,3 | 10082,3 |
| | 3 B ₂ | 9842,8 | 9833,2 | 9828,1 | 9828,1 |
| | 2 B ₂ | 9512,6 | 9508,2 | 9506,7 | 9506,7 |
| | 1 B ₁ | 9479,5 | 9474,6 | 9472,5 | 9472,4 |
| | ZPVE | 9214,4 | 9211,1 | 9210,0 | 9209,9 |
| | Max | 33,8 | 36,9 | 1,9 | 1,9 |
| | MAA | 10,7 | 5,5 | 0,5 | 0,5 |

C.2.2 Molekulare Cluster

Tabelle C.10: Berechnete harmonische Frequenzen auf MP2/AVDZ-Niveau mit unterschiedlichen Schrittweiten bei der numerischen Hessematrixberechnung des Vinylfluorid···Difluoromethan-Clusters. Die mittleren absoluten Abweichungen (MAA) sind in der letzten Spalte angegeben und beziehen sich auf die numerisch abgeleiteten analytischen Gradienten (Ref.). Die Frequenzen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

| Mode | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | ν_5 | ν_6 | ν_7 | ν_8 |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Sym. | A' | A'' | A' | A' | A'' | A' | A' | A' |
| 0,001 | 0,0 | 79,3 | 106,1 | 123,0 | 190,7 | 297,1 | 484,8 | 513,8 |
| 0,002 | 0,0 | 55,2 | 65,9 | 80,8 | 94,7 | 124,4 | 478,2 | 512,0 |
| 0,005 | 0,0 | 28,4 | 48,5 | 67,7 | 80,0 | 92,6 | 476,0 | 511,6 |
| 0,010 | 27,5 | 61,2 | 67,0 | 71,2 | 81,9 | 86,6 | 476,1 | 511,1 |
| 0,012 | 27,8 | 55,7 | 64,3 | 67,3 | 76,4 | 84,4 | 475,7 | 510,9 |
| 0,015 | 24,3 | 55,4 | 63,9 | 69,4 | 78,3 | 85,0 | 475,6 | 510,9 |
| 0,020 | 18,1 | 55,0 | 63,2 | 68,5 | 77,2 | 84,8 | 475,4 | 511,0 |
| 0,025 | 18,6 | 56,0 | 61,6 | 67,9 | 77,9 | 84,8 | 475,0 | 511,0 |
| 0,030 | 18,0 | 55,5 | 62,6 | 68,3 | 77,5 | 84,8 | 475,0 | 511,0 |
| 0,050 | 21,4 | 56,3 | 58,5 | 65,0 | 83,4 | 85,1 | 473,9 | 510,9 |
| Ref. | 18,2 | 54,7 | 64,3 | 69,6 | 74,6 | 85,0 | 475,7 | 511,0 |

| Mode | ν_9 | ν_{10} | ν_{11} | ν_{12} | ν_{13} | ν_{14} | ν_{15} | ν_{16} |
|-------|---------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Sym. | A'' | A'' | A' | A'' | A' | A' | A' | A'' |
| 0,001 | 706,5 | 862,3 | 923,9 | 951,0 | 1057,3 | 1090,8 | 1126,7 | 1139,7 |
| 0,002 | 731,5 | 881,5 | 916,2 | 963,1 | 1056,8 | 1089,2 | 1137,1 | 1178,4 |
| 0,005 | 721,1 | 875,6 | 914,0 | 954,0 | 1056,1 | 1088,1 | 1136,8 | 1170,8 |
| 0,010 | 722,7 | 876,4 | 914,0 | 955,5 | 1056,9 | 1088,2 | 1136,8 | 1170,8 |
| 0,012 | 722,7 | 876,1 | 913,5 | 954,6 | 1057,0 | 1088,2 | 1136,6 | 1170,3 |
| 0,015 | 722,9 | 876,2 | 913,4 | 955,0 | 1056,9 | 1088,2 | 1136,6 | 1169,7 |
| 0,020 | 723,6 | 876,5 | 913,1 | 956,3 | 1057,0 | 1088,2 | 1136,6 | 1169,4 |
| 0,025 | 723,6 | 876,4 | 912,4 | 956,4 | 1057,3 | 1088,4 | 1136,5 | 1168,8 |
| 0,030 | 723,7 | 876,4 | 912,8 | 956,4 | 1057,1 | 1088,3 | 1136,5 | 1169,1 |
| 0,050 | 723,9 | 876,8 | 910,4 | 956,7 | 1058,0 | 1088,7 | 1136,5 | 1166,4 |
| Ref. | 723,4 | 876,3 | 913,5 | 956,3 | 1056,9 | 1088,3 | 1136,5 | 1170,0 |

C. TABELLEN

(Fortsetzung)

| Mode Sym. | ν_{17} A'' | ν_{18} A' | ν_{19} A' | ν_{20} A' | ν_{21} A' | ν_{22} A' | ν_{23} A' | ν_{24} A' |
|--------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0,001 | 1301,8 | 1336,6 | 1402,6 | 1449,5 | 1526,3 | 1695,8 | 3155,7 | 3218,4 |
| 0,002 | 1267,7 | 1327,3 | 1402,3 | 1448,1 | 1524,1 | 1693,6 | 3152,1 | 3214,0 |
| 0,005 | 1265,1 | 1324,5 | 1401,4 | 1447,8 | 1522,6 | 1693,0 | 3149,8 | 3212,9 |
| 0,010 | 1265,3 | 1324,7 | 1401,3 | 1448,1 | 1521,2 | 1693,1 | 3148,6 | 3213,1 |
| 0,012 | 1264,7 | 1324,1 | 1401,1 | 1448,3 | 1520,9 | 1692,9 | 3148,0 | 3212,8 |
| 0,015 | 1264,6 | 1324,1 | 1400,9 | 1448,2 | 1520,9 | 1692,9 | 3148,0 | 3212,9 |
| 0,020 | 1264,6 | 1324,0 | 1400,6 | 1448,3 | 1520,7 | 1692,8 | 3148,2 | 3213,0 |
| 0,025 | 1264,7 | 1323,9 | 1399,8 | 1448,4 | 1520,1 | 1692,7 | 3148,4 | 3213,5 |
| 0,030 | 1264,6 | 1323,9 | 1297,3 | 1448,3 | 1520,5 | 1692,8 | 3148,3 | 3213,3 |
| 0,050 | 1264,9 | 1323,5 | 1397,2 | 1448,6 | 1518,5 | 1692,2 | 3149,2 | 3215,0 |
| Ref. | 1264,6 | 1324,0 | 1401,2 | 1448,3 | 1521,0 | 1692,9 | 3148,0 | 3212,7 |

| Mode Sym. | ν_{25} A'' | ν_{26} A' | ν_{27} A' | MAA |
|--------------|-------------------|------------------|------------------|------|
| 0,001 | 3239,0 | 3290,4 | 3332,6 | 24,4 |
| 0,002 | 3247,6 | 3286,0 | 3330,0 | 5,4 |
| 0,005 | 3246,8 | 3284,7 | 3329,3 | 3,4 |
| 0,010 | 3248,6 | 3284,8 | 3329,6 | 1,4 |
| 0,012 | 3248,3 | 3284,5 | 3329,3 | 0,7 |
| 0,015 | 3248,2 | 3284,5 | 3329,4 | 0,6 |
| 0,020 | 3248,2 | 3284,6 | 3329,6 | 0,4 |
| 0,025 | 3248,4 | 3284,7 | 3330,1 | 0,6 |
| 0,030 | 3248,9 | 3284,6 | 3329,8 | 0,6 |
| 0,050 | 3249,2 | 3285,2 | 3331,6 | 1,9 |
| Ref. | 3248,0 | 3284,5 | 3329,3 | - |

C.2 Anwendungen

Tabelle C.11: Vergleich der berechneten anharmonischen VSCF-Frequenzen auf Basis des Vinylfluorid···Difluoromethan-Potentials bei Vernachlässigung der Kopplungsflächen zwischen den jeweils angegebenen Moden und ν_2 , ν_4 bzw. ν_5 . Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Mode | poly-VSCF | | | | | | gitter-VSCF | |
|------------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|-----------------------|--------|
| | - | ν_{27}^a | ν_{26}^a | ν_{25}^a | ν_{24}^a | $\nu_{27-\nu_{23}}^a$ | $\nu_{27-\nu_{23}}^a$ | - |
| ν_{27} | - | 3124,4 | 3070,8 | - | 3076,9 | 3088,5 | 3088,6 | 3076,5 |
| ν_{26} | - | 3046,6 | 3059,0 | 3049,8 | 2543,5 | 3064,7 | 3064,2 | 3042,0 |
| ν_{25} | - | 3038,2 | 3032,2 | 3058,3 | 3038,2 | 3051,0 | 3051,1 | 3037,8 |
| ν_{24} | - | 2964,9 | 2965,6 | 2965,1 | 3009,6 | 2977,7 | 2977,5 | 2963,6 |
| ν_{23} | - | 2962,6 | 2963,1 | 2962,7 | 2963,0 | 2971,9 | 2971,9 | 2961,9 |
| ν_{22} | 1661,5 | 1661,6 | 1665,5 | 1664,3 | 1661,6 | 1667,1 | 1667,0 | 1661,4 |
| ν_{21} | 1526,5 | 1525,8 | 1525,3 | 1525,6 | 1525,7 | 1526,1 | 1527,0 | 1527,4 |
| ν_{20} | 1442,2 | 1442,1 | 1442,0 | 1442,1 | 1442,5 | 1446,8 | 1447,6 | 1442,9 |
| ν_{19} | 1390,1 | 1389,7 | 1394,3 | 1393,5 | 1390,2 | 1396,0 | 1395,9 | 1390,0 |
| ν_{18} | 1309,3 | 1309,5 | 1317,5 | 1310,0 | 1309,4 | 1316,8 | 1316,5 | 1309,0 |
| ν_{17} | 1264,3 | 1264,3 | 1264,2 | 1264,3 | 1264,6 | 1269,4 | 1269,5 | 1264,3 |
| ν_{16} | 1194,6 | 1193,8 | 1193,4 | 1193,7 | 1193,6 | 1196,6 | 1196,4 | 1194,4 |
| ν_{15} | 1145,4 | 1145,8 | 1146,0 | 1147,2 | 1145,6 | 1147,7 | 1147,7 | 1145,4 |
| ν_{14} | 1111,1 | 1111,2 | 1111,3 | 1111,3 | 1111,3 | 1111,5 | 1112,0 | 1111,7 |
| ν_{13} | 1084,9 | 1084,9 | 1084,8 | 1084,9 | 1084,8 | 1085,1 | 1085,1 | 1084,8 |
| ν_{12} | 978,4 | 977,0 | 994,2 | 978,8 | 977,3 | 990,0 | 990,0 | 978,4 |
| ν_{11} | 933,7 | 933,4 | 935,6 | 939,6 | 933,8 | 939,7 | 939,7 | 933,7 |
| ν_{10} | 914,6 | 913,1 | 914,4 | 926,0 | 913,5 | 921,7 | 921,6 | 914,6 |
| ν_9 | 757,6 | 755,0 | 761,1 | 765,2 | 756,6 | 763,8 | 763,8 | 757,6 |
| ν_8 | 530,9 | 530,8 | 530,8 | 530,8 | 530,8 | 530,8 | 530,7 | 530,7 |
| ν_7 | 499,7 | 499,4 | 500,9 | 507,2 | 499,6 | 506,4 | 505,9 | 499,2 |
| ν_6 | 81,6 | 81,6 | 81,8 | 81,6 | 81,6 | 82,0 | 70,5 | 68,8 |
| ν_5 | - | 125,0 | 129,2 | 126,8 | 120,6 | 157,5 | 157,9 | 112,8 |
| ν_4 | - | 182,3 | 190,4 | 184,5 | 198,9 | 252,1 | 252,8 | 168,4 |
| ν_3 | 125,6 | 124,5 | 129,2 | 127,0 | 124,1 | 131,3 | 132,0 | 126,3 |
| ν_2 | - | - | - | - | - | 230,0 | 230,0 | 174,2 |
| ν_1 | 78,9 | 77,5 | 78,4 | 78,4 | 77,9 | 78,3 | 78,4 | 79,0 |

^aDie Kopplungsflächen dieser Mode(n) mit ν_2 , ν_4 und ν_5 werden Null gesetzt.

C. TABELLEN

C.2.3 Nullpunktsschwingungen

Tabelle C.12: Berechnete harmonische und anharmonische Beiträge zur Nullpunktschwingungsenergie (in kJ/mol) für einen Testsatz an 26 Molekülen. Falls ZPVE-Werte literaturbekannt waren, sind diese zusammen mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten, in der letzten Spalte angegeben. Die Literaturstellen sind als Fußnoten angegeben.

| Molekül | Basissatz | Harmonisch | | Anharmonisch | | ZPVE |
|------------------|----------------------|------------|-------------|----------------------------|---------------------|------|
| | | CCSD(T) | MP2 VPT2 | CCSD(T)-F12 VCI | | |
| H ₂ O | aV5Z ^b | 56,40 | -0,88 | | 55,48 ^a | |
| | VTZ-F12 ^e | 56,39 | | -0,92 (-0,90) ^f | 55,51 ^c | |
| H ₂ S | aVQZ ^b | 39,92 | -0,48 | | 39,33 ^a | |
| | VTZ-F12 ^e | 39,93 | | -0,53 (-0,52) ^f | 39,45 ^c | |
| CH ₃ | aVQZ ^b | 78,20 | -0,67 | | 77,61 ^a | |
| | VTZ-F12 ^e | 78,27 | | -0,94 (-0,88) ^f | 77,60 ^c | |
| NH ₃ | aVQZ ^b | 90,29 | -1,51 | | 89,24 ^a | |
| | VTZ-F12 ^e | 90,35 | | -1,64 (-1,55) ^f | 88,84 ^c | |
| PH ₃ | aVQZ ^b | 63,26 | -0,80 | | 60,42 ^a | |
| | VTZ-F12 ^e | 63,26 | | -0,86 (-0,86) ^f | 62,46 ^c | |
| CH ₄ | aVTZ ^b | 117,65 | -1,70 | | 116,06 ^a | |
| | VTZ-F12 ^e | 117,71 | | -1,66 (-1,80) ^h | 116,01 ^c | |
| HOCl | aVTZ ^b | 34,52 | -0,49 | | 34,23 ^a | |
| | VTZ-F12 ^e | 34,79 | | -0,50 (-0,51) ^f | 34,30 ^c | |
| HNO | aVQZ ^b | 36,53 | -0,68 | | 34,28 ^g | |
| | VTZ-F12 ^e | 36,54 | | -0,79 (-0,67) ^f | 35,82 ^a | |
| HCO | aVQZ ^b | 34,14 | -0,36 | | 35,87 ^c | |
| | VTZ-F12 ^e | 34,17 | | -0,82 | 35,87 ^g | |

(Fortsetzung)

| Molekül | Basissatz | Harmonisch | Anharmonisch | | ZPVE |
|---|----------------------|------------|--------------|----------------------------|---------------------|
| | | CCSD(T) | MP2 VPT2 | CCSD(T)-F12 VCI | |
| HOF | | | | | 36,0 ^a |
| | aVTZ ^b | 36,19 | -0,53 | | 35,90 ^c |
| H ₂ CO | VTZ-F12 ^e | 36,43 | | -0,62 | 35,81 ^g |
| | | | | | 69,16 ^a |
| <i>trans</i> -N ₂ H ₂ | aVQZ ^b | 69,91 | -1,07 | | 68,95 ^c |
| | VTZ-F12 ^e | 70,02 | | -1,02 (-0,98) ^f | 69,04 ^g |
| C ₂ H ₂ | aVTZ ^b | 74,10 | -1,33 | | 73,2 ^a |
| | VTZ-F12 ^e | 74,47 | | -1,45 | 73,14 ^c |
| C ₂ H ₄ | | | | | 73,02 ^g |
| | aVQZ ^b | 69,45 | -0,89 | | 68,87 ^a |
| C ₂ H ₆ | VTZ-F12 ^e | 69,67 | | -0,87 (-0,83) ^h | 68,79 ^c |
| | | | | | 68,80 ^g |
| C ₃ H ₈ | aVTZ ^b | 132,84 | -1,02 | | 132,21 ^a |
| | VTZ-F12 ^e | 133,47 | | -1,50 (-1,79) ^h | 131,88 ^c |
| C ₄ H ₁₀ | | | | | 193,68 ^a |
| | aVTZ ^b | 196,10 | -2,57 | | 193,80 ^c |
| C ₃ H ₈ | VTZ-F12 ^e | 196,37 | | -2,38 (-2,48) ^f | 193,90 ^g |
| | | | | | 267,97 ^c |
| C ₄ H ₄ O | aVTZ ^b | 271,33 | -3,81 | | 267,97 ^c |
| | VDZ-F12 ^d | 271,85 | | -2,61 (-3,93) ^f | 267,85 ^g |
| CO ₂ | aVDZ ^b | 180,50 | -1,77 | | 181,73 ^c |
| | VTZ-F12 ^e | 183,49 | | -1,26 (-2,11) ^f | 181,39 ^g |
| N ₂ O | | | | | 30,29 ^a |
| | aVTZ ^b | 30,17 | -0,10 | | 30,37 ^c |
| N ₂ O | VTZ-F12 ^e | 30,47 | | -0,13 (-0,14) ^f | 30,33 ^g |
| | | | | | 28,49 ^a |
| N ₂ O | aVTZ ^b | 28,41 | -0,12 | | 28,52 ^c |
| | VTZ-F12 ^e | 28,64 | | -0,29 (-0,19) ^f | 28,46 ^g |

C. TABELLEN

(Fortsetzung)

| Molekül | Basissatz | Harmonisch | Anharmonisch | | ZPVE |
|-------------------|----------------------|------------|--------------|----------------------------|--|
| | | CCSD(T) | MP2 VPT2 | CCSD(T)-F12 VCI | |
| O ₃ | aVQZ ^b | 17,74 | 0,03 | | 17,36 ^a 17,90 ^c |
| | VTZ-F12 ^e | 17,88 | | -0,21 (-0,22) ^f | 17,66 ^g |
| SO ₂ | aVQZ ^b | 18,33 | -0,06 | | 18,33 ^a 18,41 ^c |
| | VTZ-F12 ^e | 18,47 | | -0,07 (-0,08) ^f | 18,39 ^g |
| CF ₂ | aVQZ ^b | 18,24 | -0,10 | | 18,22 ^c |
| | VTZ-F12 ^e | 18,32 | | -0,19 | 18,12 ^g |
| OCS | aVTZ ^b | 23,89 | -0,08 | | 23,93 ^a 23,97 ^c |
| | VTZ-F12 ^e | 24,05 | | -0,15 (-0,10) ^f | 23,95 ^g |
| ClCN | aVTZ ^b | 22,34 | -0,10 | | 22,30 ^a 22,41 ^c |
| | VTZ-F12 ^e | 22,50 | | -0,12 (-0,09) ^f | 22,41 ^g |
| Cl ₂ O | aVTZ ^b | 9,79 | -0,05 | | 9,98 ^c |
| | VTZ-F12 ^e | 10,03 | | -0,03 | 10,00 ^g |

a Die ZPVEs aus der Literatur stammen entweder vom Experiment oder genauen CCSD(T)-Rechnungen. Sie wurden den Referenzen [203, 230, 231] entnommen. Ausnahmen sind H₂O ([232]), C₂H₆ ([233]), N₂H₂ ([234]), NH₃ ([235]), HCO und HOF (beide [131]).

b Dafür wurden konventionelle CCSD(T)- oder MP2-Methoden verwendet.

c Die Summe aus anharmonischer VPT2-Korrektur mit dem größten Basissatz und der harmonischen CCSD(T)-F12b/VTZ-F12-Frequenz.

d Die hierfür verwendete Elektronenstrukturmethoden basieren entsprechend auf der CCSD(T)-F12a- oder MP2-F12-Theorie.

e Bei den anharmonischen VCI-Korrekturen wurden die harmonischen bzw. die 1D-Terme mit dem CCSD(T)-F12b-Verfahren und die höherdimensionalen Terme mit dem CCSD(T)-F12a-Verfahren bestimmt.

f In diesen VCI-Rechnungen wurden dreidimensionale Kopplungsterme berücksichtigt.

g Die Summe aus der genauesten anharmonischen VCI-Korrektur und der harmonischen CCSD(T)-F12b/VTZ-F12-Frequenz.

h In diesen VCI-Rechnungen wurden vierdimensionale Kopplungsterme berücksichtigt.

Literaturverzeichnis

- [1] The Nobel Prize in Chemistry 2013, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013, Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014.
- [2] W. Schneider und W. Thiel, *Chem. Phys.* **159**, 49 (1992).
- [3] M. Horn, P. Botschwina, und J. Flügge, *Theor. Chim. Acta* **88**, 1 (1994).
- [4] P. Botschwina, B. Schulz, M. Horn, und M. Matuschewski, *Chem. Phys.* **190**, 345 (1995).
- [5] J.A. Pople, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, D.J. Defrees, J.S. Binkley, M.J. Frisch, R.A. Whiteside, R.F. Hout, und W.J. Hehre, *Int. J. Quantum Chem., Symp.* **15**, 269 (1981).
- [6] A.P. Scott und J. Radom, *J. Phys. Chem.* **6**, 2872 (2010).
- [7] V. Barone, *J. Chem. Phys.* **122**, 014108 (2005).
- [8] J.M.L. Martin, T.J. Lee, P.R. Taylor, und J.-P. François, *J. Chem. Phys.* **103**, 2589 (2002).
- [9] O. Christiansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2942 (2007).
- [10] J.M. Bowman, K. Christoffel, und F. Tobin, *J. Chem. Phys.* **83**, 905 (1979).
- [11] K.M. Christoffel und J.M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* **85**, 220 (1982).

LITERATURVERZEICHNIS

- [12] S. Carter, J.M. Bowman, und N.C. Handy, *Theor. Chim. Acta* **100**, 191 (1998).
- [13] G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **127**, 184109 (2007).
- [14] L.S. Norris, M.A. Ratner, A.E. Roitberg, und R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 11261 (1996).
- [15] J.O. Jung und R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, 10332 (1996).
- [16] O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **119**, 5773 (2003).
- [17] Chr. Møller und M. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [18] O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **120**, 2149 (2004).
- [19] S. Heislbetz und G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **132**, 124102 (2010).
- [20] S. Heislbetz, F. Pfeiffer, und G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **134**, 204108 (2011).
- [21] U. Manthe, H.-D. Meyer, und L.S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **97**, 3199 (1992).
- [22] M. Born und J. Oppenheimer, *Ann. Phys* **389**, 457 (1927).
- [23] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [24] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [25] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930).
- [26] A. Szabo und N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, (Dover Publications, Inc., Mineola, first edition, 1996).
- [27] H.-J. Werner, *Quantenmechanik der Moleküle*, (Universität Stuttgart, 2001).

- [28] I. Shavitt, *The Method of Configuration Interaction*, volume 3 of *NIC series*, p. 189–275, in *Modern Theoretical Chemistry: Methods of Electronic Structure Theory*, H.F. Schaefer (Editor), Kapitel 6, (Plenum Press, New York, 1977).
- [29] E. Schrödinger, *Annalen der Physik* **385**, 437 (1926).
- [30] J.W.S.B. Rayleigh und R.B. Lindsay, *The Theory of Sound*, Number Bd. 1 in *Dover Books on Physics*. (Dover, 1945).
- [31] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, (Wiley, 2007).
- [32] P.J. Knowles, M. Schütz, und H.-J. Werner, *Ab Initio Methods for Electron Correlation in Molecules*, volume 1 of *NIC series*, p. 69–151, in *NIC Series Volume 1 : Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry Proceedings*, Johannes Grotendorst (Editor), Kapitel 6, p. 69-151, Jülich: John von Neumann Institute for Computing, 2000. ISBN: 3-00-005618-1, (John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000).
- [33] J.C. Slater, *Physical Review* **34**, 1293 (1929).
- [34] E.U. Condon, *Physical Review* **36**, 1121 (1930).
- [35] W.I. Ferguson und N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **71**, 95 – 100 (1980).
- [36] P. Saxe, H.F. Schaefer, und N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **79**, 202 – 204 (1981).
- [37] P.J. Knowles und N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 315 – 321 (1984).
- [38] J.A. Pople, M. Head-Gordon, und K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968–5975 (1987).
- [39] T.J. Lee, A.P. Rendell, und P.R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **94**, 5463–5468 (1990).
- [40] Ch. Köppl, *Automated optimisation of quantum chemical algorithms*, Hochschulschrift, Universität Stuttgart, 2013.

LITERATURVERZEICHNIS

- [41] S.R. Langhoff und E.R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 61–72 (1974).
- [42] Y.S. Lee, S.A. Kucharski, und R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **81**, 5906–5912 (1984).
- [43] J. Noga und R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041–7050 (1987).
- [44] J. Noga und R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **89**, 3401–3401 (1988).
- [45] S.A. Kucharski und R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **97**, 4282–4288 (1992).
- [46] J. Čížek, *On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of Diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules*, p. 35–89, in *Adv. Chem. Phys.*, (John Wiley & Sons, Inc., 2007).
- [47] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 – 483 (1989).
- [48] T. Kato, *Comm. Pure Appl. Math.* **10**, 151–177 (1957).
- [49] W. Kutzelnigg und W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **94**, 1985 (1991).
- [50] H.-J. Werner, G. Knizia, und F.R. Manby, *Mol. Phys.* **109**, 407–417 (2011).
- [51] T.B. Adler, G. Knizia, und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **127**, 221106 (2007).
- [52] G. Knizia, T.B. Adler, und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130**, 054104 (2009).
- [53] H.-J. Werner, *Matrix-Formulated Direct Multiconfiguration Self-Consistent Field and Multiconfiguration Reference Configuration-Interaction Methods*, p. 1–62, in *Adv. Chem. Phys.*, (John Wiley & Sons, Inc., 2007).
- [54] T. Helgaker, P. Jørgensen, und J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, (John Wiley & Sons, LTD, Chichester, 2000).
- [55] P.J. Knowles und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).

- [56] Roy McWeeny und Brian T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, volume 2 of *Monographs of Theoretical Chemistry*, (Academic Press, London, 1969).
- [57] J. Hinze, *J. Chem. Phys.* **59**, 6424 (1973).
- [58] N.G. Mukherjee und R. McWeeny, *Int. J. Quantum Chem.* **4**, 97 (1970).
- [59] D. Garton und B.T. Sutcliffe, *Chem. Soc. Spec. Periodical Report: Theoretical Chemistry* **1**, 34 (1974).
- [60] L.G. Yaffe und W.A. Goddard III, *Phys. Rev. A* **13**, 1682 (1976).
- [61] J. Kendrick und I.H. Hillier, *Chem. Phys. Lett.* **41**, 283 (1976).
- [62] E. Dalgaard und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **69**, 3833 (1978).
- [63] D.L. Yeager und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **71**, 755 (1979).
- [64] H.-J. Werner und W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **73**, 2342 (1980).
- [65] H.-J. Werner und W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74**, 5794 (1981).
- [66] H.-J. Werner und P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [67] H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 1 (1987).
- [68] H.-J. Werner und P.J. Knowles, *Theor. Chim. Acta* **78**, 175 (1990).
- [69] J. Olsen, D.L. Yeager, und P. Jørgensen, *Adv. Chem. Phys.* **54**, 1 (1983).
- [70] P. Jørgensen und J. Simons, *Second quantization-based methods in quantum chemistry*, (Academic Press, 1981).
- [71] P. Meier, *Methoden zur effizienten Berechnung anharmonischer Effekte innerhalb der theoretischen Spektroskopie*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2014.

LITERATURVERZEICHNIS

- [72] A.P. Scott und L. Radom, *J. Phys. Chem.* **100**, 16502–16513 (1996).
- [73] J. Baker, A.A. Jarzecki, und P. Pulay, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1412–1424 (1998).
- [74] P. Borowski, *J. Phys. Chem. A* **116**, 3866–3880 (2012).
- [75] J. Neugebauer und M. Reiher, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2053–2061 (2004).
- [76] T. Hrenar, H.J. Werner, und G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **126**, 134108 (2007).
- [77] G. Rauhut, G. Knizia, und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130**, 054105 (2009).
- [78] P. Pulay, W. Meyer, und J.E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **68**, 5077 (1978).
- [79] S. Carter, J.M. Bowman, und L.B. Harding, *Spectrochim. Acta A* **53**, 1179 (1997), Ab Initio and Ab Initio Derived Force Fields: State of the Science.
- [80] S. Carter, S. J. Culik, und J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **107**, 10459 (1997).
- [81] M. Neff und G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **131**, 124129 (2009).
- [82] F. Pfeiffer, G. Rauhut, D. Feller, und K.A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **138**, 044311 (2013).
- [83] P. Meier, M. Neff, und G. Rauhut, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 148–152 (2011).
- [84] F. Weigend, A. Köhn, und C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **116**, 3175 (2002).
- [85] K. E. Yousaf und K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **129**, 184108 (2008).
- [86] T.B. Adler K.A. Peterson und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **128**, 084102 (2008).
- [87] G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **121**, 9313 (2004).
- [88] T. Hrenar, H.J. Werner, und G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3123 (2005).

- [89] G. Rauhut und B. Hartke, *J. Chem. Phys.* **131**, 014108 (2009).
- [90] D. Oschetzki, M. Neff, P. Meier, F. Pfeiffer, und G. Rauhut, *Croat. Chem. Acta* **85**, 379 (2012).
- [91] M. Neff, T. Hrenar, D. Oschetzki, und G. Rauhut, *The Journal of Chemical Physics* **134**, 064105 (2011).
- [92] M. Neff, D. Oschetzki, Y. Yudin, Y. Dorozhko, N. Currle-Linde, M. Resch, und G. Rauhut, *Efficient calculation of multi-dimensional potential energy surfaces of molecules and molecular clusters*, p. 219, in High Performance Comp. in Science and Engineering, (Springer, 2013).
- [93] K. Yagi, S. Hirata, und K. Hirao, *Theor. Chem. Acc.* **127**, 034111 (2007).
- [94] K. Pflüger, M. Paulus, S. Jagiella, T. Burkert, und G. Rauhut, *Theor. Chem. Acc.* **114**, 327 (2005).
- [95] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, und J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [96] J.K.G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- [97] M. Neff und G. Rauhut, *Spectrochim. Acta A* **119**, 100 (2014), Frontiers in molecular vibrational calculations and computational spectroscopy.
- [98] C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935).
- [99] E.B. Wilson, *Molecular Vibrations*, (McGraw-Hill, 1955).
- [100] P. Carbonnière und V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 365 (2004).
- [101] J.M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **68**, 608 (1978).
- [102] J.M. Bowman, *Acc. Chem. Res.* **19**, 202 (1986).
- [103] M.A. Ratner und R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **90**, 20 (1986).

LITERATURVERZEICHNIS

- [104] R.B. Gerber und M. Ratner, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 97 (1988).
- [105] D. M. Benoit, *J. Chem. Phys.* **120**, 562 (2004).
- [106] M.B. Hansen, M. Sparta, P. Seidler, und O. Christiansen, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 235 (2010).
- [107] M. Keceli und S. Hirata, *J. Chem. Phys.* **135**, 134108 (2011).
- [108] J.C. Light, I.P. Hamilton, und J.V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [109] I.P. Hamilton und J.C. Light, *J. Chem. Phys.* **84**, 306 (1986).
- [110] W.T. Yang und R.G. Peet, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 98 (1988).
- [111] K. Yagi, H. Karasawa, S. Hirata, und K. Hirao, *Chem. Phys. Chem.* **10**, 1442 (2009).
- [112] I. Respondek und D.M. Benoit, *J. Chem. Phys.* **131**, 054109 (2009).
- [113] M. Neff und G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **131**, 229901 (2009).
- [114] H.D. Meyer, F.L. Quere, C. Leonard, und F. Gatti, *Chem. Phys.* **329**, 179 (2006).
- [115] L.J. Doriol, F. Gatti, C. Iung, und H.D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **129**, 224109 (2008).
- [116] F. Culot und J. Lievin, *Theor. Chim. Acta* **89**, 227 (1994).
- [117] F. Culot, F. Laruelle, und J. Lievin, *Theor. Chim. Acta* **92**, 211 (1995).
- [118] S. Heislbetz, *Selbstkonsistente Multikonfigurationsmethoden zur Berechnung molekularer Schwingungsniveaus*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2012.
- [119] S.P. Webb und S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **113**, 5214 (2000).
- [120] D.A. Clabo Jr., W.D. Allen, R.B. Remington, Y. Yamaguchi, und H.F. Schaefer, *Chem. Phys.* **123**, 187 (1988).

- [121] R.D. Amos, N.C. Handy, W.H. Green, D. Jayatilaka, A. Willetts, und P. Palmieri, *J. Chem. Phys.* **95**, 8323–8336 (1991).
- [122] H. Bürger, R. Kuna, S. Ma, J. Breidung, und W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **101**, 1 (1994).
- [123] H. Bürger, S. Ma, J. Breidung, und W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **104**, 4945 (1996).
- [124] G. Rauhut, V. Barone, und P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **125**, 054308 (2006).
- [125] J. Vázquez und J.F. Stanton, *Mol. Phys.* **104**, 377–388 (2006).
- [126] C. Cappelli und M. Biczysko, *Time-Independent Approach to Vibrational Spectroscopies*, p. 309–360, in *Computational Strategies for Spectroscopy*, (John Wiley & Sons, Inc., 2011).
- [127] M.W.D. Hanson-Heine, M.W. George, und N.A. Besley, *J. Phys. Chem. A* **116**, 4417 (2012).
- [128] V. Barone, M. Biczysko, J. Bloino, M. Borkowska-Panek, I. Carnimeo, und P. Panek, *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 2185–2200 (2012).
- [129] V. Barone, M. Biczysko, und J. Bloino, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 1759–1787 (2014).
- [130] R. Ramakrishnan und G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **142**, 154118 (2015).
- [131] J. Bloino, M. Biczysko, und V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 1015–1036 (2012).
- [132] K.K. Lehmann, *Mol. Phys.* **66**, 1129–1137 (1989).
- [133] D.A. Matthews, J. Vázquez, und J.F. Stanton, *Mol. Phys.* **105**, 2659–2666 (2007).

LITERATURVERZEICHNIS

- [134] Kiyoshi Yagi und Hiroki Otaki, *J. Chem. Phys.* **140**, 084113 (2014).
- [135] E. Fermi, *Z. Phys.* **71**, 250 (1931).
- [136] G. Placzek, *The Rayleigh and Raman scattering*, (U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information, Oak Ridge, Springfield, United States, 1962).
- [137] M. Herman und D.S. Perry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 9970 (2013).
- [138] P. Botschwina, R. Oswald, und G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7921 (2011).
- [139] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, und B.P. Flannery, *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*, (Cambridge University Press, New York, NY, USA, third edition, 2007).
- [140] MATLAB, *version 7.10.0 (R2010a)*, (The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, 2010).
- [141] H.J. Kowalsky und G.O. Michler, *Lineare Algebra*, De Gruyter Lehrbuch. (de Gruyter, 2003).
- [142] H. Haut, *Mathématiques et statistiques: programmes en Basic*, (Ed. du P.S.I., Lagny-sur-Marne, 1984).
- [143] W. Dahmen und A. Reusken, *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Springer-Lehrbuch. (Springer, 2008).
- [144] H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, 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, und M. Wang, MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs, 2012, see <http://www.molpro.net>.
- [145] P. Stampfuss, W. Wenzel, und H. Keiter, *J. Comput. Chem.* **20**, 1559 (1999).
- [146] Y. Scribano und D.M. Benoit, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 384 (2008).
- [147] P. Carbonnière und C. Pouchan, *Chem. Phys. Lett.* **462**, 169 (2008).
- [148] P.-O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **19**, 1396 (1951).
- [149] P.-O. Löwdin, *J. Mol. Spectrosc.* **10**, 12 (1963).
- [150] J.P. Malrieu, P. Claverie, und S. Diner, *Theor. Chim. Acta* **8**, 404 (1967).
- [151] Z. Gershgorin und I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem.* **2**, 751 (1968).
- [152] I. Shavitt, *Int. J. Mol. Sci* **3**, 639 (2002).
- [153] A.S. Householder, *The numerical treatment of a single nonlinear equation*, (New York : McGraw-Hill, 1970).
- [154] G.L.G. Sleijpen und H.A. Van der Vorst, *SIAM Review* **42**, 267 (2000).
- [155] G.L.G. Sleijpen, H.A. Van der Vorst, und J. Modersitzki, *SIAM Journal on Matrix Analysis & Applications* **22**, 726 (2000).
- [156] M. Wang, A.J. May, und P.J. Knowles, *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2673 (2009).
- [157] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, und B.A. Hess, *J. Comput. Chem.* **23**, 895–910 (2002).
- [158] D.A. Long, *Vibrational Resonance Raman Scattering*, p. 221, in *The Raman Effect*, (John Wiley & Sons, Ltd, 2002).
- [159] R. Burcl, S. Carter, und N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 237 (2003).

LITERATURVERZEICHNIS

- [160] R. Burcl, S. Carter, und N.C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 340 (2004).
- [161] P. Seidler, J. Kongsted, und O. Christiansen, *J. Phys. Chem. A* **111**, 11205 (2007).
- [162] J. Šebek, L. Pele, E.O. Potma, und B.R. Gerber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 12724–12733 (2011).
- [163] H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, und M. Schütz, *WIREs Comput Mol Sci* **2**, 242–253 (2012).
- [164] R.A. Kendall, T.H. Dunning, und R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [165] D.E. Woon und T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [166] V. Rodriguez-Garcia, S. Hirata, K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, I. Schweigert, und M. Tasumi, *J. Chem. Phys.* **126**, 124303 (2007).
- [167] A. Chedin, *J. Mol. Spectrosc.* **76**, 430 (1979).
- [168] D. Cremer, E. Kraka, H. Joo, J.A. Stearns, und T.S. Zwier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5304 (2006).
- [169] E. Tørneng, C.J. Nielsen, P. Klæboe, H. Hopf, und H. Priebe, *Spectrochim. Acta A* **36**, 975 (1980).
- [170] S.W. Staley und T.D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3699 (1984).
- [171] W.E. Billups, L.J. Lin, und E.W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3698 (1984).
- [172] B.A. Hess, W.D. Allen, D. Michalska, L.J. Schaad, und H.F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1615 (1987).
- [173] F.A. Miller und I. Matsubara, *Spectrochim. Acta* **22**, 173 (1966).

- [174] S. Sardar, A.K. Paul, P. Mondal, B. Sarkar, und S. Adhikari, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6388–6398 (2008).
- [175] F. Hegelund, J. Bendtsen, und N.R. Zangenberg, *J. Raman Spectrosc.* **2**, 31 (1974).
- [176] F. Hegelund, N. Andresen, und M. Koivusaari, *J. Mol. Spectrosc.* **159**, 230 (1993).
- [177] D. Oschetzki und G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 16426 (2014).
- [178] U. Brandemark und P.E.M. Siegbahn, *Theor. Chim. Acta* **66**, 217 (1984).
- [179] S.P. Walch, *J. Chem. Phys.* **91**, 389 (1989).
- [180] J.A. Pople und L.A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **95**, 4385 (1991).
- [181] B.J. Smith, *J. Phys. Chem.* **97**, 10513 (1993).
- [182] P. Mach, J. Masik, J. Urban, und I. Hubac, *Mol. Phys.* **94**, 173 (1998).
- [183] J.M.L. Martin und P.R. Taylor, *Mol. Phys.* **96**, 681 (1999).
- [184] D.-Y. Hwang und A.M. Mebel, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2865 (2003).
- [185] N.C. Craig und I.W. Levin, *J. Chem. Phys.* **71**, 400 (1979).
- [186] A.P. Sylwester und P.B. Derwan, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4648 (1984).
- [187] F. Hegelund, H. Burger, und O. Polanz, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 1 (1994).
- [188] H. Biehl und F. Stuhl, *J. Chem. Phys.* **100**, 141 (1994).
- [189] J.K.L. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933).
- [190] R. Breslow und J.T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 984–987 (1970).

LITERATURVERZEICHNIS

- [191] IUPAC compiled by A.D. McNaught und A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology*, The “Gold Book“. (Blackwell Scientific Publications, Oxford, second edition, 1997).
- [192] P. Goldberg, J.A. Hopkinson, A. Mathias, und A.E. Williams, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1009 (1970).
- [193] C.L. Christenholz, D.A. Obenchain, R.A. Peebles, und S.A. Peebles, *J. Phys. Chem. A* **118**, 1610–1616 (2014).
- [194] D. Feller, *J. Comp. Chem.* **17**, 1571 (1996).
- [195] C. Hampel und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **104**, 6286 (1996).
- [196] G. Hetzer, P. Pulay, und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 143 (1998).
- [197] T. B. Adler und H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **135**, 144117 (2011).
- [198] K.B. Wiberg, *Journal of Computational Chemistry* **25**, 1342 (2004).
- [199] P. Deuffhard und A. Hohmann, *Numerische Mathematik*, volume 1, (de Gruyter, Berlin, third edition, 2002).
- [200] G.A. Petersson, T.G. Tensfeldt, und Jr. J.A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **94**, 6091 (1991).
- [201] M.S. Schuurman, S.R. Muir, W.D. Allen, , und H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **120**, 11586 (2004).
- [202] N.J. DeYonker, T. Grimes, S. Yokel, A. Dinescu, B. Mintz, T.R. Cundari, und A.K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **125**, 104111 (2006).
- [203] A. Karton, E. Rabinovich, J.M.L. Martin, und B. Ruscic, *J. Chem. Phys.* **125**, 144108 (2006).
- [204] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, und K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **126**, 084108 (2007).

- [205] M.E. Harding, J. Vazquez, B. Ruscic, A. K. Wilson, J. Gauss, und J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **128**, 114111 (2008).
- [206] D. Feller, K.A. Peterson, und D.A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **129**, 204105 (2008).
- [207] K.A. Peterson, D. Feller, und D.A. Dixon, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1079 (2012).
- [208] T. Rajamäki, A. Miani, und L. Halonen, *J. Chem. Phys.* **118**, 10929 (2003).
- [209] J.G. Hill, K.A. Peterson, G. Knizia, und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **131**, 194105 (2009).
- [210] M. J. Frisch, G. W. Trucks, und H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [211] CFOUR, a quantum chemical program package written by J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay with contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, Y.J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W.J. Lauderdale, D.A. Matthews, T. Metzroth, L.A. Mück, D.P. O’Neill, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowicz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [212] V. Barone, *J. Chem. Phys.* **120**, 3059–3065 (2004).
- [213] Y.J. Bomble, J. Vázquez, M. Kállay, C. Michauk, P.G. Szalay, A.G. Császár, J. Gauss, und J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **125**, 064108 (2006).
- [214] A. Tajti, P.G. Szalay, und J Gauss, *J. Chem. Phys.* **127**, 014102 (2007).

LITERATURVERZEICHNIS

- [215] F. Pfeiffer und G. Rauhut, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11050 (2011).
- [216] J.M.L. Martin, T.J. Lee, und P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **97**, 8361 (1992).
- [217] J.M.L. Martin und P.R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 336 – 344 (1996).
- [218] O. Christiansen und J.M. Luis, *Int. J. Quantum Chem.* **104**, 667 (2005).
- [219] G. Avila und T. Carrington, *J. Chem. Phys.* **135**, 064101 (2011).
- [220] S. Carter, A.R. Sharma, und J.M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **137**, 154301 (2012).
- [221] F. Billes, H. Böhlig, M. Ackermann, und M. Kudra, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **672**, 1 – 16 (2004).
- [222] R. Burcl, N.C. Handy, und S. Carter, *Spectrochim. Acta A* **59**, 1881 – 1893 (2003).
- [223] T.D. Klots, R.D. Chirico, und W.V. Steele, *Spectrochim. Acta A* **50**, 765 (1994).
- [224] F. Pfeiffer und G. Rauhut, Database of Potential Energy Surfaces, 2012.
- [225] A.K. Maini, *Digital Electronics: Principles, Devices and Applications*, (Wiley, 2007).
- [226] GNU General Public License, version 3, <http://www.gnu.org/licenses/gpl.html>, June 2007, Last retrieved 2012-05-10.
- [227] P. Skibiński, S. Grabowski, und S. Deorowicz, *Softw. Pract. Exper.* **35**, 1455–1476 (2005).
- [228] F.A. Cotton, *Chemical Applications of group theory*, (Wiley India, third edition, 2008).
- [229] P. Rowland Davies und W.J. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.* **4**, 163 (1969).

- [230] J.M.L. Martin, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **398**, 135 – 144 (1997).
- [231] R.S. Grev, C.L. Janssen, und H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **95**, 5128–5132 (1991).
- [232] P. Barletta, S.V. Shirin, N.F. Zobov, O.L. Polyansky, J. Tennyson, E.F. Valeev, und A.G. Császár, *J. Chem. Phys.* **125**, 204307 (2006).
- [233] A. Karton, B. Ruscic, und J.M.L. Martin, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **811**, 345 (2007).
- [234] J.M.L. Martin und P.R. Taylor, *Spectrochim. Acta A* **53**, 1039 – 1050 (1997).
- [235] B.A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742–3748 (1986).

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel *Entwicklung und Anwendung neuer Multireferenzmethoden zur akkuraten Simulation molekularer Schwingungsspektren* selbstständig 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

Unterschrift

Datum