Methoden zur effizienten Berechnung anharmonischer Effekte innerhalb der theoretischen Spektroskopie

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

vorgelegt von

Patrick Meier

geboren am 03. September 1985 in Tuttlingen

Prüfungsausschussvorsitzender:	Prof. Dr. Joris van Slageren
Hauptberichter:	apl. Prof. Dr. Guntram Rauhut
Mitberichter:	Prof. Dr. Johannes Kästner
Tag der mündlichen Prüfung:	05.12.2014

Institut für Theoretische Chemie – Universität Stuttgart

Stuttgart 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2011 bis Oktober 2014 unter der Anleitung von Herrn apl. Prof. Dr. Guntram Rauhut an der Universität Stuttgart am Institut für Theoretische Chemie angefertigt.

Danksagungen

Besonderen Dank geht an Prof. Dr. Guntram Rauhut, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit weitestgehend frei von Vorgaben anfertigen zu können. Vielen Dank für das entgegengebrachte Vertrauen und die stets offene Tür.

Prof. Dr. Johannes Kästner und Prof. Dr. Joris van Slageren möchte ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts bzw. des Prüfungsausschussvorsitzenden danken. Für die Hilfestellungen und zahlreichen Diskussionen im Bereich der Photoelektronenspektren möchte ich Prof. Dr. Robert Berger danken. Ohne ihn wäre es nicht möglich gewesen, auf diesem für die Arbeitsgruppe neuem Gebiet, so schnell Erfolge verzeichnen zu können. Weiter gilt mein Dank Prof. Dr. Fred Manby, der mich zwei Wochen in seinen Arbeitskreis aufnahm und mir die Untersuchung des mRGHF-Verfahrens ermöglichte. Zudem bedanke ich mich für die erhaltene CPU-Zeit der Rechenressourcen des bwUniClusters des Landes Baden-Württemberg, auf welchem die Berechnung der PES des Zink-Komplexes $Zn_2(H_2O)^+$ durchgeführt wurde.

Mein Dank gilt ebenso den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Rauhut (Dominik Oschetzki, Florian Pfeiffer, Michael Neff und Sandra Heislbetz), als auch den restlichen Mitarbeitern des gesamten Instituts für Theoretische Chemie. Vor allem auch Frau Rosenkranz, die alle Verwaltungsfragen unkompliziert und schnell lösen konnte. Ganz besonderen Dank gilt dabei der ganzen AG sowie Christoph Köppl für die Zeit in und außerhalb der Uni. Ohne euch wäre die Zeit sicherlich nicht so schnell vergangen.

Nicht zu vergessen ist das JCF Stuttgart mit seinen aktuellen, wie auch ehemaligen Mitgliedern. In der Zeit, als ich das Sprecheramt übernehmen durfte, erhielt ich eine gelungene Abwechslung zum manchmal tristen Wissenschaftlerleben. Sei es durch die unzähligen, selbstgemachten Flüssigstickstoffeis am Tag der Wissenschaft oder die strahlenden Gesichter der Kinder bei Kindergartenexperimenten.

Mein größter Dank jedoch geht an meine Frau Steffi und meine Kinder Lara und Felix. Auch in den Zeiten, in denen ich kaum für euch da war, hieltet ihr stets zu mir und ich konnte immer auf eure Unterstützung zählen. Dafür bin ich euch sehr dankbar.

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- 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*, 379-390.
- Patrick Meier, Greg Bellchambers, Julian Klepp, Frederick R. Manby und Guntram Rauhut: Modeling of high-order terms in potential energy surface expansions using the reference-geometry Harris-Foulkes method, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10233-10240.
- Patrick Meier, Dominik Oschetzki, Robert Berger und Guntram Rauhut: Transformation of potential energy surfaces for estimating isotopic shifts in anharmonic vibrational frequency calculations, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 184111.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen **13**

1 Einleitung **15**

2 Theorie **19**

2.1 Die Schrödinger-Gleichung 19
2.2 Die Born-Oppenheimer Näherung 22
2.2.1 Trennung von Kern- und Elektronbewegung 22
2.3 Separation der Kernbewegungen 26
2.3.1 Die verschiedenen Koordinatensysteme 26
2.3.2 Das Eckart-System 30
2.3.3 Die Normalkoordinaten 33
2.4 Das Schwingungsproblem 36
2.4.1 Der Watson-Operator 37
2.4.2 Die Selbstkonsistentes-Feld Methode (VSCF) 44
2.4.3 Die Schwingungskorrelationsmethoden 48
2.5 Photoelektronische Übergänge 53
2.5.1 Das Franck-Condon Prinzip 53
2.5.2 Harmonischer mehrdimensionaler Ansatz: Lösung nach Doktorov . 57
2.5.3 Ein besonderer anharmonischer Ansatz 59

3 Motivation und Zielsetzung **63**

4 Implementierungen & entwickelte Methoden **67**

4.1 Koordinatentransformationen 67
4.1.1 Die Eckart-Transformation 68
4.1.2 Die Duschinsky-Transformation 71
4.1.3 Spezielle Anwendung: Isotopenverschiebungen 74
4.2 Modellierung höherer Kopplungsflächen 79
4.2.1 Exkurs: Dichtefunktionaltheorie (DFT) 79
4.2.2 *Reference-geometry Harris-Foulkes* (RGHF) 82

4.3 Photoelektronenspektren 86
4.3.1 Mehrdimensionale Bestimmung von Franck-Condon Faktor (FCF) 86
4.3.2 Eindimensionale Bestimmung von FCF 90
4.3.3 Vorauswahl der FCF 92

5 Ergebnisse & Diskussion 95
5.1 Isotopenverschiebungen 95
5.1.1 Verwendete Rechenmethoden 95
5.1.2 Verifizierung der Implementierung 96
5.1.3 Ergebnisse ohne Schwingungs-Rotations-Kopplungs (VRCs) . . . 97
5.1.4 Ergebnisse mit VRCs 100
5.1.5 Einfluss des *multi-level* Ansatzes 103
5.1.6 Anwendungsbeispiel: Glyoxal 105
5.2 Modellierung höherer Kopplungsflächen 107
5.2.1 Verwendete Rechenmethoden 107
5.2.2 Überprüfung des Ansatzes 107
5.2.3 Anwendungsstudien 110
5.2.4 Ergebnisse des mRGHF-Ansatzes 112
5.3 Photoelektronenspektren 114
5.3.1 Verwendete Rechenmethoden 114
5.3.2 Vergleich der verschiedenen Methoden 115
5.3.3 Einfluss der Duschinsky-Rotation 123
5.3.4 Anwendungen 126

6 Zusammenfassung & Ausblick 135

7 Summary & outlook 139

Anhänge

A Transformation des kinetischen Energieoperators 143
A.1 VAM-Terme 143
A.1.1 Ableitung 144
A.1.2 ζ-Konstanten 145
A.1.3 Transformation des VAM-Operators mit Zwischenschritten 145
A.2 Watson-Korrekturterm 147

A.3 Vibratorische kinetische Energie 147

B Herleitung der Rekursionsformel nach Doktorov **149**

C Referenzdichten für 3D Kopplungsflächen (mRGHF) **153**

D Sinusfunktionen als Basisfunktionen **155**

D.1 Schwingungsstrukturmethoden 155

D.2 Mehrdimensionale Franck-Condon Integrale 157

E Zusätzliche Ergebnisse der Isotopenverschiebungen **165**

F Ergebnisse für mRGHF **169**

G Anwendungen **171**

G.1 Difluormethan 171

G.2 Zink-Wasser-Komplexe 174

G.2.1 Verwendete Strukturen 174

Literaturverzeichnis **179**

Abkürzungen

aIE adiabatische Ionisierungsenergie

CC *coupled cluster*

CI Konfigurationswechselwirkungstheorie

df *density fitting*

DFT Dichtefunktionaltheorie

FCF Franck-Condon Faktor

FTIR Fourier-Transform-Infrarot

HF Hartree-Fock

IBO *intrinsic bond orbital*

KS Kohn-Sham

mRGHF *multi-reference-geometry Harris-Foulkes*

ONV *occupation number vector*

PES Potentialenergieflache

QFF *quartic force field*

RGHF *reference-geometry Harris-Foulkes*

SSD *solid state disk*

VAM *vibrational angular momentum*

VCI Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungstheorie

vIE vertikale Ionisierungsenergie

VRC Schwingungs-Rotations-Kopplung

VSCF Schwingungs-Selbstkonsistentes-Feld Theorie

ZPVE Nullpunktsschwingungsenergie

1 Einleitung

Der Vormarsch und die Bedeutung der Theoretischen Chemie sind in den letzten Jahren zunehmend gewachsen. Die Gründe dafür sind vielschichtig. Im Großen und Ganzen kann diese Entwicklung jedoch auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen entwickelt sich die schnelllebige Informationstechnologie immer weiter. Auch wenn die Taktfrequenz der Prozessoren an eine bauartbedingte Grenze gestoßen ist, wird in naher Zukunft vermutlich die Anzahl der Prozessorkerne immer noch weiter erhöht werden. Zudem ist der Speicher deutlich schneller und mit einer deutlich erhöhten Kapazität verfügbar, als es noch vor zehn Jahren der Fall war. Dabei ist nicht nur der Arbeitsspeicher gemeint, sondern auch die Festplattentechnologie, die verstärkt auf sogenannte *solid state disks* (SSDs) mit *Flash*-Speicher setzt. Zum anderen jedoch hat die stetige Forschung und Weiterentwicklung quantenchemischer Programme dazu beigetragen, dass größere Systeme effizienter und genauer gerechnet werden können. Ein wichtiger Schritt war sicherlich die Einführung der *density fitting* (df)-Näherung für Elektronenstrukturmethoden, welche für große Systeme den Rechenaufwand erheblich reduzieren konnte.[1–4] Vor allem auch die Entwicklungen rund um die *coupled cluster* (CC)-Theorie tragen dazu bei, dass sehr genaue Rechnungen möglich werden. Dazu zählen unter anderem die lokalen Methoden[5] oder die explizit korrelierten Methoden,[6] um nur zwei zu nennen. Aber auch in anderen Bereichen, wie beispielsweise DFT oder QM/MM, wurde verstärkt geforscht, so dass problematische Fragestellungen unter Experimentatoren (zum Teil) gelöst werden konnten.[7]

Die vorliegende Arbeit knüpft an den letzten Punkt an, in dem sie sich auf die Methodenentwicklung hinsichtlich der Simulation von verschiedenen Spektren bezieht. Ziel ist dabei hauptsächlich, Hilfestellungen bei der Interpretation von Schwingungs- und Photoelektronenspektren zu liefern. Da in diesen Spektroskopiearten viele Kopplungen und meist eine hohe Zustandsdichte auftritt, ist die genaue Zuordnung der Signale größtenteils sehr schwierig. Dabei spielt natürlich auch die Auflösung solcher Spektren eine sehr große Rolle. In der Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie beispielsweise entwickelte Bruker kürzlich ein Spektrometer, welches eine Auflösung von 21 MHz ($\approx 0.0008\,\mathrm{cm}^{-1}$) erreicht.[8] In solchen Spektren werden sehr viele Kopplungen und Nebeneffekte sichtbar,

welche bei größer werdenden Systemen zunehmend schwerer zu identifizieren sind. Aber auch in niedrigerer Auflösung können noch viele Effekte in den Spektren beobachtet werden. Vor allem die sehr charakteristischen Schwingungsübergänge der Moleküle geben zuverlässig Auskunft über spezielle Strukturelemente innerhalb eines Moleküls. So können beispielsweise sehr schnell Carbonylverbindungen ausgemacht werden, da diese Strukturelemente sehr charakteristische Schwingungsbanden aufweisen. Aufgrund von akkurat bestimmten Schwingungsfrequenzen lassen sich oft auch Strukturparameter, wie Bindungsabstände oder -winkel bestimmen. Zur weiteren Identifizierung bestimmter Banden werden häufig auch verschiedene Isotope in das Molekül eingeführt. Oftmals wird dabei Wasserstoff durch Deuterium substituiert. Durch die relativ starke Massenänderung verschieben sich Schwingungsbanden meist deutlich erkennbar, falls das substituierte Atom an der Schwingung beteiligt ist. Photoelektronenspektren hingegen sind noch schwieriger interpretierbar als Schwingungsspektren. Aufgrund des Franck-Condon Prinzips wird bei einem Übergang nicht nur der elektronische Zustand des Moleküls verändert, sondern auch der Schwingungszustand ändert sich. Somit können, bei ausreichender Auflösung, ähnliche bis gleiche Informationen aus Photoelektronenspektren erhalten werden wie aus Schwingungsspektren. Da jedoch normalerweise der Endzustand in einem photoelektrischen Übergang ein elektronisch angeregten Zustand ist, können somit von meist nicht isolierbaren Zuständen diese Informationen erhalten werden. Infolge der hohen Zustandsdichte und den damit sehr komplizierten Feinstrukturen ist es oftmals jedoch nicht möglich, ohne theoretische Untersuchungen gesicherte Aussagen treffen zu können. Dabei erfordert die immer präzisere Spektroskopie eine zunehmend genauere theoretische Beschreibung des Problems und bestehende Näherungen müssen eventuell vollständig oder durch bessere Näherungen ersetzt werden. Dies gilt sowohl für die Schwingungs- als auch für die Photoelektronenspektroskopie.

Die einfachste Möglichkeit, Schwingungsstrukturen quantenmechanisch zu beschreiben, ist die harmonische Näherung. Diese Methode kann für viele Anwendungen gute Ergebnisse erzielen. Jedoch versagt diese Methode, falls anharmonische Effekte sehr groß werden. Beispielsweise bei der Beschreibung von Fermi-Resonanzen oder Doppelminimumpotentialen müssen zwingend anharmonische Simulationen durchgeführt werden, um das Experiment beschreiben zu können. Für die Interpretation von Photoelektronenspektren gibt es ebenfalls eine Reihe an Methoden, diese zu simulieren. Oftmals werden dabei auch anharmonische Effekte aus Kostengründen vernachlässigt. In diesem Fall kann dies jedoch zu größeren Abweichungen führen. Da meist ein photoelektronischer Übergang in

höhere Schwingungsanregungen führt, müssen diese korrekt wiedergegeben werden. Die harmonische Näherung hingegen ist definitionsgemäß nur eine gute Näherung, falls die ausgelenkten Strukturen nicht viel von der Gleichgewichtsstruktur abweichen. Bei hohen Schwingungsanregungen trifft dies im Normalfall jedoch nicht zu. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit verschiedene Methoden vorgestellt, um Franck-Condon Faktoren unter der Berücksichtigung von anharmonischen Effekten zu berechnen. Durch die Verwendung von Normalkoordinaten ist es auch zwingend notwendig, auf die Bedeutung der Duschinsky-Rotation einzugehen. Abschließend werden noch Anwendungsstudien zu Zink-Wasser-Komplexen vorgestellt, die Aufschluss über das Oxidationsverhalten dieser Komplexe geben sollen. In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen näher beschrieben. Dabei wird auf die verwendeten Koordinatensystem ebenso eingegangen, wie auf die verwendeten Schwingungsstrukturmethoden. Abschließend wird eine Methode vorgestellt, mit welcher sich Franck-Condon Faktoren innerhalb der harmonischen Näherung berechnen lassen. Eine kurze Motivation dieser Arbeit, sowie deren Zielsetzungen sind in Kapitel 3 dargestellt. Im darauffolgenden Kapitel 4 werden Methoden vorgestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und in das Programmpaket MOLPRO[9] implementiert wurden. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5, welche in Kapitel 6 zusammengefasst sind.

2 Theorie

In diesem Kapitel wird näher auf die theoretischen Grundlagen eingegangen, welche für die Beschreibung von Molekülbewegungen benötigt werden. Dies ist nötig, da sich Molekülbewegungen und vor allem Molekülschwingungen nicht über die klassische Newtonsche Mechanik erklären lassen. Teilchen in der Größenordnung von Protonen und Elektronen werden mit Hilfe der Quantenmechanik beschrieben, dessen Grundlage die Schrödinger-Gleichung liefert, auf die im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird. Ein großes Problem in der Quantenmechanik ist, dass viele Probleme nur näherungsweise gelöst werden können. Dabei stellt sich immer die Frage, welche Näherung für welches Problem ausreichend ist. In diesem Kapitel soll hauptsächlich auf das Schwingungsproblem eingegangen werden, da dies die Grundlage für die späteren Implementierungen in Kapitel 4 darstellt.

2.1 Die Schrödinger-Gleichung

Die Grundlage der Quantenmechanik bildet die von Erwin Schrödinger 1926 eingeführte zeitabhängige, nicht-relativistische Schrödinger-Gleichung[a]:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{2.1}$$

Diese partielle Differentialgleichung beinhaltet den Hamilton-Operator $\hat{H}$, welcher die Gesamtenergie des zu betrachtenden Systems repräsentiert, und die Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ mit den Koordinaten[b] $\vec{x}$ und der Zeit t. Ist die Wellenfunktion Ψ eines Systems bekannt, ist laut der Quantenmechanik der maximale Grad an Kenntnis des Systems erreicht. Durch Erwartungswerte ($\langle\Psi|\hat{O}|\Psi\rangle$) können beispielsweise Observablen des Operators $\hat{O}$ berechnet werden. Viele Zustandsänderungen innerhalb der Spektroskopie sind dabei jedoch zeitunabhängig, was zu einem zeitunabhängigen Hamilton-Operator $\hat{H}$ führt und somit zu einem zeitlich stationären Zustand. Diese Eigenschaft kann genutzt werden,

[a] Relativistik wird im weiteren Verlauf der Arbeit nicht berücksichtigt, weswegen nicht näher darauf eingegangen wird.

[b] Der Spin wird bei den Koordinaten, wenn nicht anders angegeben, dauerhaft vernachlässigt.

um die zeitabhänginge Schrödinger-Gleichung (Gl. 2.1) zu vereinfachen. Die nachfolgende Beschreibung orientiert sich an dem Lehrbuch von Peter Atkins und Ronald Friedman[10] und betrachtet ein eindimensionales Problem ($\vec{x} = x$), welche aber ohne weiteres auch auf ein mehrdimensionales Problem angewendet werden kann. Um nun die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung der stationären Zuständen zu erhalten, wird ein Separationsansatz verwendet:

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

Durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung (Gl. 2.1) erhält man folgenden Ausdruck

$$\psi(x)\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\theta(t)}{\partial t} = \theta(t)\hat{H}\psi(x), \tag{2.3}$$

welcher durch einfaches Umformen auf die Gleichung

$$\frac{\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\theta(t)}{\partial t}}{\theta(t)} = \frac{\hat{H}\psi(x)}{\psi(x)} = \epsilon \tag{2.4}$$

führt. Aus Gl. 2.4 resultiert dann die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\theta(t)}{\partial t} = \epsilon\theta(t) \tag{2.5}$$

mit der Lösung $\theta(t) = \exp(\frac{-\mathrm{i}\epsilon t}{\hbar})$ und der Eigenwertgleichung

$$\hat{H}\psi_i(x) = \epsilon_i\psi_i(x). \tag{2.6}$$

Kennt man nun die Lösung der Eigenwertgleichung, ist auch die zeitabhängige Wellenfunktion für den stationären Zustand bekannt.

$$\Psi_i(x,t) = \psi_i(x)\exp\left(\frac{-\mathrm{i}\epsilon_i t}{\hbar}\right) \tag{2.7}$$

Im Folgenden wird die Zeitabhängigkeit vernachlässigt und die zeitunabhängige Wellenfunktion wird dauerhaft als $\Psi(\vec{x})$ bezeichnet:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}\,) = \epsilon_i\Psi_i(\vec{x}\,) \tag{2.8}$$

Um nun die Schrödinger-Gleichung lösen zu können, wird noch eine explizite Form des molekularen, zeitunabhängigen, nicht-relativistischen Hamilton-Operatros $\hat{H}$ benötigt. Für dessen Beschreibung werden folgende Definitionen verwendet. Ein Molekül besteht

aus n Elektronen, die mit den kleinen, lateinischen Buchstaben $i, j, \ldots$ bezeichnet werden und aus N Kernen, die mit den kleinen, griechischen Buchstaben $\eta, \kappa, \ldots$ bezeichnet werden. In einem raumfesten Koordinatensystem haben die Elektronen die Koordinaten $\vec{x}_i = \{x_i, y_i, z_i\}$ und die Kerne die Koordinaten $\vec{R}_\eta = \{X_\eta, Y_\eta, Z_\eta\}$. Somit werden die ursprüngliche Koordinaten $\vec{x}$ in Gl. 2.8 in Kern- und Elektronenkoordinaten getrennt. Des Weiteren tragen die Kerne die Ladungen $\tilde{z}_\eta, \tilde{z}_\kappa, \ldots$ und die Massen $m_\eta, m_\kappa, \ldots$. In der Quantenmechanik ist es nun üblich, die Ergebnisse nicht in SI-Einheiten zu berechnen, sondern in atomaren Einheiten. Deren Definitionen sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Zudem

Tabelle 2.1: Definition der atomaren Einheiten

Einheit	Formelzeichen	Wert
Elementarladung	e	1
Elektronenmasse	m_e	1
Plancksches Wirkungsquantum	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	1
Elektrisches Feld	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	1

gibt es verschiedene Betrachtungsweisen innerhalb der Quantenmechanik, da die Koordinaten dabei als Operatoren dargestellt werden. In der folgenden Beschreibung handelt es sich immer um die Ortsdarstellung, in der gilt, dass der Ort als $\hat{\vec{x}}_i = \vec{x}_i$ und der Impuls als $\hat{\vec{p}}_i = -\mathrm{i}\hbar\vec{\nabla}_i$ definiert sind. Für die Kernoperatoren gilt dementsprechend $\hat{\vec{R}}_\eta = \vec{R}_\eta$ und $\hat{\vec{P}}_\eta = -\mathrm{i}\hbar\vec{\nabla}_\eta$. Mit allen diesen Definitionen ergibt sich folgender Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned}\hat{H} = \; & \underbrace{-\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2}_{\hat{T}^{(\mathrm{el})}} \quad \underbrace{-\sum_{\eta=1}^{N}\frac{1}{2m_\eta}\vec{\nabla}_\eta^2}_{\hat{T}^{(\mathrm{nu})}} \quad \underbrace{+\sum_{i<j}^{n}\frac{1}{|\,\vec{x}_i - \vec{x}_j\,|}}_{\hat{V}^{(\mathrm{el,el})}} \\ & \underbrace{-\sum_{i=1}^{n}\sum_{\eta=1}^{N}\frac{\tilde{z}_\eta}{|\,\vec{x}_i - \vec{R}_\eta\,|}}_{\hat{V}^{(\mathrm{el,nu})}} \quad \underbrace{+\sum_{\eta<\kappa}^{N}\frac{\tilde{z}_\eta\tilde{z}_\kappa}{|\,\vec{R}_\eta - \vec{R}_\kappa\,|}}_{\hat{V}^{(\mathrm{nu,nu})}}\end{aligned} \tag{2.9}$$

Dabei stehen die Beiträge $\hat{T}^{(\mathrm{el})}$ und $\hat{T}^{(\mathrm{nu})}$ für die kinetische Energie der Elektronen bzw. der Kerne. Die weiteren Beiträge beschreiben die Elektron-Elektron Wechselwirkung $\hat{V}^{(\mathrm{el,el})}$, die Elektron-Kern Wechselwirkung $\hat{V}^{(\mathrm{el,nu})}$ und die Kern-Kern Wechselwirkung $\hat{V}^{(\mathrm{nu,nu})}$. Verschiedene Bücher und Skripte[10–13] dienten als Orientierung für diesen Abschnitt.

2.2 Die Born-Oppenheimer Näherung

Mit Gl. 2.8 und dem Hamilton-Operator in Gl. 2.9 ist nun alles bekannt, um ein Molekül exakt beschreiben zu können. Leider ist jedoch dieses hochdimensionale Problem nur für sehr einfache Systeme, wie beispielsweise für das Wasserstoffatom, analytisch lösbar. Auch numerische Lösungsverfahren können die hohe Komplexität nicht adäquat auflösen. Somit müssen an dieser Stelle Näherungen eingeführt werden. Eine sehr bedeutende Näherung, insbesondere in Hinblick auf die korrekte Beschreibung von elektronischen Übergängen, ist die Born-Oppenheimer Näherung. Dabei nutzt die Born-Oppenheimer Näherung hauptsächlich den großen Masseunterschied zwischen Kernen und Elektronen aus.[c] Da die Kräfte auf beide Teilchenarten Coulomb-Kräfte sind, muss die kinetische Energie diese Differenz ausgleichen und somit bewegen sich die Elektronen um ein vielfaches schneller als die trägen Kerne. Daraus ergeben sich folgende zwei Aspekte:

- Für die Elektronen eines Systems stehen die Kerne praktisch gesehen still. Somit gehen die Kernpositionen nur parametrisch in die Gleichung ein und das Problem lässt sich separieren.
- Für die Kerne hingegen ist die genaue Position der Elektronen nicht entscheidend. Die Kerne „spüren“ jedoch die Energieeigenwerte des entsprechenden elektronischen Zustandes. Die Kerne bewegen sich also in einem Potential, welches von dem jeweiligen elektronischen Zustand generiert wird.

Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit der mathematischen Beschreibung dieser Näherung und am Ende dieses Kapitels soll kurz auf die Probleme dieser Näherung eingegangen werden. Diverse Skripte und Bücher dienten dabei als Vorlage für dieses Kapitel.[10,11,14,15]

2.2.1 Trennung von Kern- und Elektronbewegung

Um nun die molekulare Schrödinger-Gleichung (Gl. 2.8) zu lösen, wird zunächst der elektronische Teil gelöst. Dazu werden aus dem molekularen Hamilton-Operator (Gl. 2.9) alle

[c] Die Masse eines Protons ist ca. 1800 mal so groß wie die eines Elektrons.

Terme vernachlässigt, die nur von den Kernkoordinaten $\vec{R}$ abhängen.[d]

$$\hat{H}^{(\mathrm{el})}(\vec{x},\vec{\mathbf{R}}) = \hat{T}^{(\mathrm{el})}(\vec{x}) + \hat{V}^{(\mathrm{el,el})}(\vec{x}) + \hat{V}^{(\mathrm{el,nu})}(\vec{x},\vec{\mathbf{R}}) \tag{2.10}$$

$$\hat{H}^{(\mathrm{el})}(\vec{x},\vec{\mathbf{R}})\Phi_i(\vec{x},\vec{\mathbf{R}}) = E_i(\vec{\mathbf{R}})\Phi_i(\vec{x},\vec{\mathbf{R}}) \tag{2.11}$$

Dabei ist anzumerken, dass der Index i in Gl. 2.11 nur über die elektronischen Zustände läuft, während der Index i in der molekularen Schrödinger-Gleichung (siehe Gl. 2.8) über alle elektronischen *und* alle Kernbewegungszustände läuft. Im elektronischen Hamilton-Operator $\hat{H}^{(\mathrm{el})}$ und der elektronischen Wellenfunktion Φ_i (vgl. Gl. 2.11) tauchen die Kernkoordinaten $\vec{R}$ weiterhin auf, jedoch werden sie nur parametrisch verwendet. Um diesen parametrischen Charakter zu veranschaulichen, sind diese Koordinaten in den Gleichungen fett dargestellt. Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (Gl. 2.11) kann nun näherungsweise über quantenchemische Methoden, wie beispielsweise Hartree-Fock (HF) oder Dichtefunktionaltheorie (DFT), gelöst werden. Natürlich ist dies ein bedeutender Schritt, der sich auch wesentlich auf die Genauigkeit aller weiteren Rechnungen auswirkt. Da diese Arbeit jedoch hauptsächlich die Bestimmung und weitere Verwendung der Schwingungswellenfunktionen behandelt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht näher auf diese Methoden eingegangen werden und es sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur[14,16,17] verwiesen. Als Lösungen erhält man mit diesen Methoden dann die adiabatischen, elektronischen Wellenfunktionen $\Phi_i(\vec{x},\vec{\mathbf{R}})$ mit den Energieeigenwerten $E_i(\vec{\mathbf{R}})$, welche beide parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen. Die elektronischen Wellenfunktionen bilden dabei eine Orthonormalbasis ($\langle\Phi_i|\Phi_j\rangle = \delta_{ij}$).

Mit den Lösungen der elektronischen Schrödinger-Gleichung (vgl. Gl. 2.11) und der einfachen Linearkombination der elektronischen Zustände

$$\Psi(\vec{x},\vec{R}) = \sum_i^{\infty} \chi_i(\vec{R})\ \Phi_i(\vec{x},\vec{\mathbf{R}}) \tag{2.12}$$

lässt sich nun die molekulare Schrödinger-Gleichung (vgl. Gl. 2.8) lösen. Dabei sind die Entwicklungskoeffizienten $\chi_i(\vec{R})$ keine einfachen skalaren Größen, sondern sind abhängig von den Kernkoordinaten. Sie bilden somit die Kernwellenfunktion. Die unendliche Summe in Gl. 2.12 darf nur eine begrenzte Anzahl an Energiezuständen enthalten, um diesen Ansatz rechentechnisch verwenden zu können.[e] Durch Einsetzen dieses Wellenfunktionsansatzes (Gl. 2.12) in die molekulare Schrödinger-Gleichung (Gl. 2.8) und anschließendem

[d] Da die Kernkoordinaten nur parametrisch eingehen, kann in $\hat{H}^{\mathrm{el}}$ die Kern-Kern-Abstoßung $\hat{V}^{(\mathrm{nu,nu})}$ hinzugenommen werden.[14]

[e] Bei Photodissoziationen beispielsweise muss auch ein Integral über die Kontinuumszustände betrachtet werden, was in dieser Arbeit jedoch keine Beachtung findet.[18]

Multiplizieren von links mit $\Phi_j(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}})$ und Integrieren über alle Elektronenkoordinaten $\vec{x}$ erhält man die Eigenwertgleichung

$$\left(\hat{T}^{(\mathrm{nu})} + \underbrace{E_i(\vec{\mathbf{R}}) + \hat{V}^{(\mathrm{nu,nu})}}_{\hat{V}(\vec{R})} + \Theta_{ii} + \sum_{j \neq i} \Theta_{ij} \chi_j(\vec{R}) \right) \chi_i(\vec{R}) = \epsilon \, \chi_i(\vec{R}) \tag{2.13}$$

mit dem sogenannten *nicht-adiabatischen* Operator

$$\Theta_{ij} = -\sum_{\eta=1}^{N} \frac{1}{m_\eta} \left(\frac{1}{2} \int \Phi_j^*(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \; \vec{\nabla}_\eta^2 \, \Phi_i(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \, \mathrm{d}\, \vec{x} + \int \Phi_j^*(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \; \vec{\nabla}_\eta \, \Phi_i(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \, \mathrm{d}\, \vec{x} \; \vec{\nabla}_\eta \right). \tag{2.14}$$

Dieser Operator ist für die Kopplung unter den adiabatischen, elektronischen Zuständen verantwortlich. Der Diagonalterm Θ_{ii} der nicht-adiabatischen Kopplung stellt dabei meist nur einen kleinen Störungsbeitrag dar. Die Eigenwertgleichung Gl. 2.13 liefert dabei alle Eigenwerte ϵ der Kernbewegungen für alle adiabatischen, elektronischen Zustände. Somit ist der eigentliche Wellenfunktionsansatz (siehe Gl. 2.12) für die molekulare Schrödinger-Gleichung nicht ganz korrekt und sollte noch die Quantenzahl I der Kernbewegung beinhalten.

$$\Psi^{(I)}(\vec{x}, \vec{R}) = \sum_{i}^{\infty} \chi_i^{(I)}(\vec{R}) \; \Phi_i(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \tag{2.15}$$

In Gleichung 2.13 ist auch schon angedeutet, dass ein Potential $\hat{V}(\vec{R})$ definiert werden kann.[f] Diese Funktion beschreibt eine adiabatische Energiehyperfläche in Abhängigkeit der Kernkoordinaten $\vec{R}$, welche Potentialenergiefläche (PES) genannt wird. Diese Fläche wird in späteren Kapiteln noch eine zentrale Rolle spielen.

Born-Oppenheimer Näherung

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde noch keine Näherung eingeführt und die molekulare Schrödinger-Gleichung könnte exakt gelöst werden. Da es jedoch eine Vielzahl von adiabatischen, elektronischen Zuständen gibt, ist das Problem immer noch sehr hochdimensional. Für elektronische Grundzustände in der Nähe der Gleichgewichtsstruktur

[f] In dieses Potential kann auch der Diagonalterm Θ_{ii} der nicht-adiabatischen Kopplung enthalten sein, falls dieser berücksichtigt werden soll.

ist es jedoch meistens so, dass die verschiedenen anderen elektronischen Zustände relativ große Energiedifferenzen zu diesem Zustand haben (siehe Abb. 2.1) und somit die nicht-adiabatischen Kopplungen sehr klein werden. Diesen Sachverhalt macht sich die Born-Oppenheimer Näherung zunutze, in dem die nicht-adabiatischen Kopplungsterme Θ_{ij} komplett vernachlässigt werden, was zu folgender Eigenwertgleichung

$$\left(\hat{T}^{(\mathrm{nu})} + E_i(\vec{\mathbf{R}}) + \hat{V}^{(\mathrm{nu,nu})}\right) \chi_i^{(I)}(\vec{R}) = \epsilon_I \, \chi_i^{(I)}(\vec{R}) \tag{2.16}$$

mit dem adiabatischen Wellenfunktionsansatz

$$\Psi_i^{(I)}(\vec{x}, \vec{R}) = \chi_i^{(I)}(\vec{R}) \, \Phi_i(\vec{x}, \vec{\mathbf{R}}) \tag{2.17}$$

führt. In der Photoelektronenspektroskopie wird jedoch immer auch ein elektronisch an-

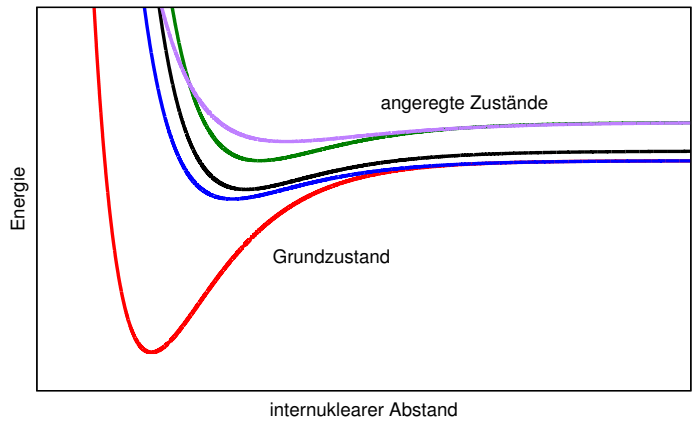

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von verschiedenen elektronischen Zuständen eines Moleküls.

geregter Zustand benötigt. Meist interagieren zwei oder mehr elektronische Zustände miteinander und können nicht separat betrachtet werden. Mit dem adiabatischen Wellenfunktionsansatz in Gl. 2.17 können jedoch solche Kopplungen nicht beschrieben werden, weswegen diese Näherung in einem solchen Fall immer schlechte Ergebnisse liefern wird. Bei der Photoionisation tritt dieses Problem nur bedingt auf, da der ionisierte Zustand ebenfalls eine Grundzustandskonfiguration aufweist und somit einen ähnlichen Energieverlauf besitzt, wie er in Abb. 2.1 dargestellt ist. Jedoch verkleinern sich die Energiedifferenzen zwischen den elektronischen Zuständen meist in ionisierten Zuständen. In solchen Fällen können dann auch *multi-reference* Methoden, wie MCSCF und MRCI, verwendet werden, welche mehrere elektronische Zustände berücksichtigen können.[17]

2.3 Separation der Kernbewegungen

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Bewegungsgleichungen von Elektronen und Kernen separat gelöst werden können. Dadurch kann die Anzahl an Freiheitsgraden minimiert werden und das Problem effizienter gelöst werden. Jedoch müssen meist auch Kopplungen vernachlässigt oder nur genähert betrachtet werden, damit dies problemlos möglich ist. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich das Problem der Kernbewegung weiter separieren lässt. Insgesamt gibt es N Atome, die sich je in drei Raumrichtungen bewegen können. Somit gibt es $3N$ Freiheitsgrade. Es ist allgemein bekannt, dass ein Molekül nur drei verschiedene Bewegungsformen ausführen kann: Translation, Rotation und Schwingung. Daher ist es sehr offensichtlich, zunächst diese Bewegungsformen zu separieren. Die drei Freiheitsgrade der Translation lassen sich dabei relativ einfach abtrennen, in dem die Bewegung des Molekülschwerpunktes separat betrachtet wird. Die Trennung der drei Rotationsfreiheitsgrade[g] und der verbleibenden $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade ist dabei nicht so trivial, da diese Freiheitsgrade in gewissem Maße durch beispielsweise Zentrifugalaufweitung gekoppelt sind.

Alle diese Separationen können auch im Zusammenhang mit verschiedenen Koordinatensystemen diskutiert werden. Jede Koordinate in einem Koordinatensystem spiegelt immer einen Freiheitsgrad wider. Die einzige Frage, die sich dann noch stellt, ist, inwieweit diese Koordinaten miteinander gekoppelt sind. Als intuitives Beispiel sei hier eine Kreisgleichung genannt, die in kartesischen oder ebenen Polarkoordinaten beschrieben werden kann. Ist nun der Radius des Kreises konstant und es wird eine Bewegung auf dem Kreis beobachtet, kann dies einfach über die Variation des Winkels in ebenen Polarkoordinaten gemacht werden. In kartesischen Koordinaten jedoch müssen immer beide Koordinaten simultan geändert werden, um diese Bewegung beschreiben zu können. Somit ist die Frage nach der Wahl des Koordinatensystems identisch mit der Separierbarkeit der Freiheitsgrade. Nachfolgend werden verschiedene Koordinatensysteme vorgestellt, die gewisse Separationen ermöglichen. Diverse Literatur[11,12,19,20] war sehr hilfreich bei der Zusammenstellung dieses Abschnittes.

2.3.1 Die verschiedenen Koordinatensysteme

Im Folgenden wird zwischen vier verschiedenen Koordinatensystemen unterschieden:

[g] Innerhalb dieser Arbeit werden nur nicht-lineare Moleküle betrachtet.

1. **Raumfestes Koordinatensystem (XYZ)** Dieses Koordinatensystem ist der Ausgangspunkt für alle weiteren Betrachtungen. Es ist ein Inertialsystem, welches keinen Zusammenhang mit dem zu betrachtenden Objekt hat. Dieses System wird öfters auch als Laborsystem bezeichnet, wobei diese Beschreibung aufgrund der Erdrotation zu Verwirrung führen kann.

2. **Massenschwerpunktzentriertes Koordinatensystem (*XYZ*)** In diesem Koordinatensystem liegt der Massenschwerpunkt des Moleküls im Ursprung des Koordinatensystems und seine Achsen sind parallel zum raumfesten Koordinatensystem (XYZ). Mit den Massen m_η der Kerne gelten somit folgende Definitionen:

$$\sum_{\eta}^{N} m_\eta X_\eta = 0 \qquad \sum_{\eta}^{N} m_\eta Y_\eta = 0 \qquad \sum_{\eta}^{N} m_\eta Z_\eta = 0 \tag{2.18}$$

   Mit diesen Definitionen lässt sich die Kern-Schrödinger-Gleichung 2.16 in das neue Koordinatensystem transformieren. Dabei stellt sich heraus, dass ein Kern nicht berücksichtigt werden muss, was eine Reduktion von drei Freiheitsgraden entspricht. Somit wäre die Translation separiert. Korrekterweise müsste in der Gl. 2.18 noch die Masse der Elektronen berücksichtigt werden. Oftmals werden auch näherungsweise die Masse der Atome verwendet. Dies führt natürlich aufgrund der großen Massenunterschiede zu marginalen Änderungen, jeodch ist die Separation der Translation dann nicht mehr ganz trivial und es entstehen entsprechende Kopplungsterme bei der kinetischen Energie. In allen weiteren Ableitungen wird nur die Masse der Kerne verwendet, da der Unterschied vernachlässigbar klein ist. Für eine genauere Betrachtung dieses Problems sei auf das Buch von BUNKER verwiesen.[21]

3. **Molekülfestes Koordinatensystem (*xyz*)** Da nun die Translation abgetrennt ist, muss als nächstes die Rotation von der Schwingung separiert werden. Wie schon angesprochen ist dies nicht mehr so trivial, wie es bei der Translation der Fall war. Zunächst muss das Koordinatensystem die Möglichkeit besitzen, der Rotation des Moleküls zu folgen. Dazu werden drei Winkel im Koordinatensystem definiert, die sogenannten Eulerwinkel ε, welche diese Bewegung ermöglichen.[h] In Abb. 2.2 ist das molekülfeste Koordinatensystem (xyz) im raumfesten Koordinatensystem (XYZ) in einer 2D dimensionalen Darstellung gezeigt. Dabei ist leicht zu

[h] Die Eulerwinkel sind in der *x-Konvention* wie folgt definiert: Zunächst drehen sich die Koordinatenachsen um die z-Achse um den Winkel ε_x, anschließend um die neue x-Achse um den Winkel ε_y und schließlich um die neue z-Achse um den Winkel ε_z.

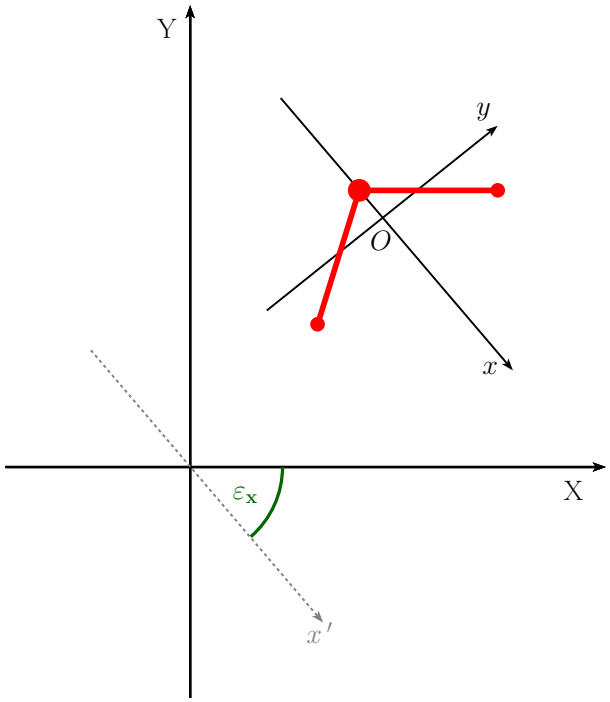

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des raumfesten (XYZ) und molekülfesten (xyz) Koordinatensystems auf eine 2D-Darstellung reduziert für ein 3-atomiges Molekül. Der Punkt O entspricht dem Molekülschwerpunkt und der Winkel ε_x stellt ein Eulerwinkel dar.

sehen, dass die Definition der Eulerwinkel im raumfesten Koordinatensystem (XYZ) identisch mit der im massenschwerpunktzentriertem Koordinatensystem (XYZ) ist. Um nun diese Eulerwinkel bzw. die Molekülachsen zu bestimmen, sind drei weitere Bestimmungsgleichungen nötig. Dabei gibt es nun verschiedene Möglichkeiten mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen. Eine triviale Wahl wäre es, die Hauptträgheitsachsen des Moleküls als Koordinatenachsen zu verwenden. Jedoch ist dies nur für starre Moleküle eine gute Wahl, welche es in der Realität nicht gibt. Eine andere Möglichkeit bietet das sogenannte Eckart-System. Da das Eckart-System (bzw. die Eckart-Bedingungen) in dieser Arbeit eine sehr wichtige Rolle spielen, wird in Abschnitt 2.3.2 näher darauf eingegangen. Unabhängig von der Wahl der Bedingungen können dadurch die Rotationsfreiheitsgrade eliminiert werden. Jedoch entstehen im kinetischen Energieoperator immer Kopplungsterme, die nicht durch die Wahl des Koordinatensystems eliminiert werden können. Somit kann die Rotation von den verbleibenden Schwingungsfreiheitsgraden nicht komplett entkoppelt werden, allerdings kann die Kopplung minimiert werden.

4. **Interne Koordinaten** Durch die Einführung des molekülfesten Koordinatensystems (xyz) kann nun die Translation und die Rotation von der Schwingung getrennt werden. Die Wahl des Koordinatensystems bietet aber nicht nur die Möglichkeit, die verschiedenen Freiheitsgrade zu trennen, sondern auch die Kopplung innerhalb bestimmter Freiheitsgrade zu minimieren. Vor allem bei der Beschreibung der Schwingung hat die Wahl des Koordinatensystems einen großen Einfluss. Während eine translatorische oder rotatorische Bewegung keinen Einfluss auf das Potential $\hat{V}^{(\mathrm{nu,nu})}$ in Gl. 2.16 hat, ist dies für die Schwingung bedeutend schwieriger. Hierbei können nicht nur in der kinetischen Energie Kopplungsbeiträge unter den Schwingungsfreiheitsgraden auftauchen, auch im Potential gibt es entsprechende Kopplungen. Mit der entsprechenden Wahl des Koordinatensystems lässt sich jedoch der Grad der Kopplung beeinflussen. Hauptsächlich finden zwei Koordinatensysteme in der Berechnung von Schwingungsfrequenzen Anwendung:

   4a **Krummlinige Koordinaten (*curvilinear coordinates*)** Wenn in der Literatur von internen Koordinaten geredet wird, sind meist krummlinige Koordinaten gemeint. Dieses Koordinatensystem lässt sich auch ohne die davor definierten Koordinatensysteme aufstellen. Als Beispiel wird ein dreiatomiges Molekül, wie Wasser, betrachtet. Um dessen intermolekulare Bewegungen beschreiben zu können, reicht es vollkommen aus, die beiden Bindungsabstände und den Bindungswinkel zu definieren. Die Motivation dieser Definition ist, dass alle anderen Freiheitsgrade (Bewegung/Rotation im Raum) keinen Einfluss auf die potentielle Energie haben. Mit diesen Koordinaten lassen sich folglich die Kopplungen im Potential reduzieren. Es entstehen jedoch zwei Probleme. Zum einen ist die Wahl der Koordinaten nicht immer so trivial wie bei Wasser. Bei größeren oder ringförmigen Systemen kann die Wahl der Koordinaten auch zu sehr großen Kopplungen im Potential führen und es sollte für jedes einzelne Molekül immer überprüft werden, ob die Wahl die Kopplung bestmöglich minimiert. Zum anderen führt eine geringe Kopplung im Potential zu einer großen Kopplung im kinetischen Energieausdruck. Diese exakt zu beschreiben, führt meist zu einem sehr komplexen Ausdruck.[22–24] Verschiedene Probleme können dabei durch z. B. Linearkombinationen der Koordinaten vermindert werden.[25] So können beispielsweise auch Symmetrie-adaptierte Koordinaten erzeugt werden.[26]

4b **Geradlinige Koordinaten (*rectilinear coordinates*)** In sehr vielen Fällen ist es günstiger, eine etwas höhere Kopplung im Potential in Kauf zu nehmen, dafür aber die Kopplung in der kinetischen Energie sehr klein oder sogar eliminiert zu haben. Um dies zu ermöglichen, werden die sogenannten geradlinigen Koordinaten verwendet. Sie werden oft auch als Normalkoordinaten oder kartesische, interne Koordinaten bezeichnet. Sie definieren sich über die Normalschwingungen, auf welche im Abschnitt 2.3.3 näher eingegangen wird. Durch die Eliminierung der Kopplung innerhalb der kinetischen Energie, kann die Schrödinger-Gleichung mit Hilfe des sogenannten Watson-Operators mit Hilfe einfacher numerischer Methoden gelöst werden (siehe Abschnitt 2.4.1). Dies ist in einer Beschreibung in krummlinigen Koordinaten nicht zwingend gegeben. Der offensichtliche Nachteil bei diesen Koordinaten sind die größeren Kopplungen innerhalb des Potentials. Dessen Aufwand kann jedoch durch diverse Verfahren minimiert werden (siehe ebenfalls Abschnitt 2.4.1). Da diese Koordinaten im Allgemeinen universell einsetzbar sind, werden diese im weiteren Verlauf dieser Arbeit zur Beschreibung des Schwingungsproblems verwendet.

2.3.2 Das Eckart-System

Wie im letzten Abschnitt beschrieben, reicht es für die Beschreibung des Schwingungsproblems vollkommen aus, ein Koordinatensystem zu wählen, welches nur interne Bewegungen, also Bewegungen relativ zu anderen Teilchen im Molekül, beschreiben kann. Zu diesem Zweck können Verschiebevektoren $\vec{\Delta}_\eta$ für jedes Atom definiert werden (siehe Abb. 2.3).

$$\vec{\Delta}_\eta = \vec{r}_\eta - \vec{r}_{0,\eta} \tag{2.19}$$

Der Vektor $\vec{r}_\eta$ beschreibt die augenblickliche Position des Atoms η, während der Vektor $\vec{r}_{0,\eta}$ die Gleichgewichtslage des Atoms im molekülfesten Koordinatensystem beschreibt. Jeder Vektor enthält dabei drei Elemente (x, y, z). Wird der Index η des Atoms weggelassen, werden die einzelnen Vektoren aneinander geschrieben, so dass die Vektoren die Dimension $3N$ haben. Da diese Koordinaten jedoch nur die interne Bewegung der Kerne, also die Schwingungen, beschreiben sollen, muss es sechs Abhängigkeiten zwischen ihnen geben. Die Eckart-Bedingungen[27] beinhalten sechs Bedingungen, um diese Abhängigkei-

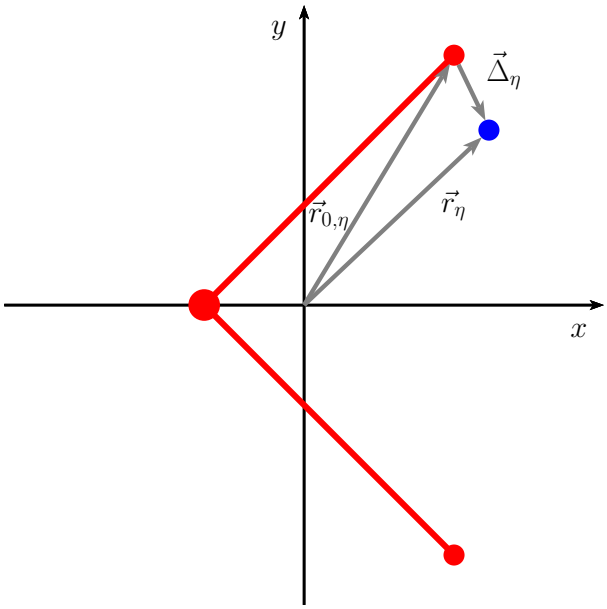

Abbildung 2.3: Schematische 2D Darstellung des molekülfesten Koordinatensystems mit der Gleichgewichtslage (rot) und der aktuellen Position (blau) der Atome und deren Ortsvektoren.

ten aufzulösen.[i] Die ersten drei sind dabei trivial und schon aus Gl. 2.18 bekannt. Der Massenschwerpunkt darf sich nicht bewegen und wird aus praktischen Gründen in den Ursprung gelegt.

$$\sum_{\eta}^{N} m_\eta \, \vec{r}_\eta = \vec{0} \tag{2.20}$$

Die Gl. 2.20 wird auch die 1. Eckart-Bedingung genannt. Um die weiteren drei Bedingungen zu finden, muss die kinetische Energie der Kernbewegung genauer betrachtet werden. Die folgende Herleitung orientiert sich dabei an dem Buch von Papoušek und Aliev,[20] welche von Jensen[12] zusammengefasst wurde.

Zunächst wird die Geschwindigkeit der Kernbewegung im raumfesten Koordinatensystem betrachtet. Der Punkt über einer Variablen bedeutet die zeitliche Ableitung dieser Größe ($\frac{\partial}{\partial t}$).

[i] Es gibt noch andere Möglichkeiten, dies zu erreichen (z. B. Hauptachsensystem). Eine allgemeine Darstellung dieses Problem liefert Sayvetz mit den sogenannten Sayvetz-Bedingungen.[28,29]

$$\dot{\vec{R}}_\eta = \underbrace{\dot{\vec{R}}_{0,\eta}}_{\text{trans}} + \underbrace{\vec{\omega} \times \vec{r}_\eta}_{\text{rot}} + \underbrace{\dot{\vec{r}}_\eta}_{\text{vib}} \tag{2.21}$$

Die einzelnen Beiträge setzen sich aus der Translation (trans), Rotation (rot) und Schwingung (vib) zusammen. Mit Hilfe von Gl. 2.20 und da die Gleichgewichtsstruktur zeitlich unabhängig ist, kann die Geschwindigkeit der Translation Null gesetzt werden. Die Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$ beschreibt dabei die Geschwindigkeit der Basisvektoren des molekülfesten Koordinatensystems. Die klassische kinetische Energie der Kernbewegung ergibt sich dann wie folgt:

$$T = \underbrace{\frac{1}{2}\sum_\eta^N m_\eta (\vec{\omega} \times \vec{r}_\eta) \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_\eta)}_{T_{\text{rot(vib)}}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_\eta^N m_\eta \dot{\vec{r}}_\eta \cdot \dot{\vec{r}}_\eta}_{T_{\text{vib}}} + \underbrace{\vec{\omega} \cdot \sum_\eta^N m_\eta \vec{r}_\eta \times \dot{\vec{r}}_\eta}_{T_{\text{rot-vib}}} \tag{2.22}$$

Der erste Term ($T_{\text{rot(vib)}}$) beschreibt dabei die Rotationsenergie. Diese ist jedoch abhängig von der derzeitigen Position der Kerne, also von der Schwingung. Der zweite Term (T_{vib}) beschreibt den Beitrag der Schwingung zur kinetischen Energie. Der letzte Term ($T_{\text{rot-vib}}$) beinhaltet dabei die Rotations- wie auch die Schwingungsgeschwindigkeit und stellt somit den größten Anteil der Rotations-Schwingungs-Kopplung dar. Dieser Term wird auch *Coriolis-Kopplungsterm* genannt. Um nun die Rotation von der Schwingung zu trennen, muss also folgendes gelten:

$$\sum_\eta^N m_\eta \vec{r}_\eta \times \dot{\vec{r}}_\eta = \vec{0} \tag{2.23}$$

Dies entspricht exakt dem klassischen Drehimpuls des Moleküls. Dieser kann durch die Wahl eines Koordinatensystems nur an bestimmten Punkten exakt Null gesetzt werden. Somit lässt sich die Coriolis-Wechselwirkung nur minimieren. Mit Hilfe der Definition der Verschiebevektoren (Gl. 2.19) kann die Coriolis-Kopplung folgendermaßen definiert werden:

$$\sum_\eta^N m_\eta \vec{r}_\eta \times \dot{\vec{r}}_\eta = \sum_\eta^N m_\eta \vec{r}_{0,\eta} \times \dot{\vec{\Delta}}_\eta + \sum_\eta^N m_\eta \vec{\Delta}_\eta \times \dot{\vec{\Delta}}_\eta \tag{2.24}$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass die zeitliche Ableitung nach den Ortskoordinaten der Gleichgewichtsstruktur Null ist. Gilt nun die zweite Eckart-Bedingung

$$\boxed{\sum_\eta^N m_\eta \vec{r}_{0,\eta} \times \vec{\Delta}_\eta = \vec{0}} \tag{2.25}$$

kann leicht gezeigt werden, dass der erste Term auf der rechten Seite von Gl. 2.24 Null wird.[j] Der zweite Term in Gl. 2.24 kann nicht weiter minimiert werden und muss bei exakten Rechnungen betrachtet werden. Jedoch ist er bei der Gleichgewichtsstruktur Null, da dort gilt $\vec{\Delta} = \vec{0}$. Wird nun davon ausgegangen, dass sich die Kerne bei der Schwingung nur gering von der Gleichgewichtslage entfernen, sind die entstehenden Kopplungen sehr gering. Folglich ist das Eckart-System bei großen Auslenkungen (wie beispielsweise bei Tunneleffekten oder Doppelminimumpotentialen) oft nicht das beste Koordinatensystem, um die Schwingung zu beschreiben.

2.3.3 Die Normalkoordinaten

Als letztes werden nun Koordinaten gesucht, welche nicht nur die Translation und Rotation von der Vibration trennen, sondern auch die Schwingungen größtmöglich separieren und somit eine möglichst einfache Beschreibung dieser liefern. Wie vorhin schon angeschnitten, gibt es für solche internen Koordinaten mehrere Möglichkeiten, jedoch beschränkt sich die folgende Darstellung auf die der kartesischen Normalkoordinaten (Abschnitt 2.3.1, Punkt 4b). Es gibt viele Bücher,[11,12,14,20] die diese Herleitung ausführlich beschreiben, wobei der Klassiker von Wilson, Decius und Cross[19] natürlich genannt werden muss.

Für diese Koordinaten wird das Schwingungsproblem auf eine möglichst einfache Art und Weise gelöst. Zum einen muss die kinetische Energie in Gl. 2.22 vereinfacht werden. Dazu werden später die Rotations- und Translationsanteile hinausprojeziert. Somit ergibt sich der folgende Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = -\sum_{\eta}^{N} \frac{1}{2m_\eta} \vec{\nabla}_\eta^2 + V(\vec{\Delta}) \tag{2.26}$$

Um das Potential $V(\vec{\Delta})$ beschreiben zu können, wird es in einer mehrdimensionalen Taylorreihe entwickelt.[k] Als Entwicklungspunkt wird die Gleichgewichtsstruktur verwendet. Bei dieser Struktur sind die Verschiebevektoren alle gleich Null, sprich $\vec{\Delta} = \vec{0}$ (im weiteren

[j] Dazu muss Gl. 2.25 nach der Zeit abgeleitet werden.
[k] In Abschnitt 2.4.1 wird noch eine alternative Darstellung vorgestellt.

Verlauf wird dies mit einer 0 als Subskript abgekürzt, z. B. $V(\vec{0}) \hat{=} V_0$).

$$V = V_0 + \underbrace{\sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial \Delta_i}\right)_0 \Delta_i}_{=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Delta_i \partial \Delta_j}\right)_0}_{f_{ij}} \Delta_i \Delta_j + \dots \tag{2.27}$$

Da im späteren Verlauf immer nur Energiedifferenzen wichtig sind, kann der Parameter V_0 frei gewählt werden. Aus Gründen der Einfachheit kann dieser also Null gesetzt werden. Der zweite Term (die erste Ableitung) verschwindet, da die Gleichgewichtsstruktur einen stationären Punkt auf der PES darstellt. Somit ist der erste nicht-verschwindende Ausdruck der Term zweiter Ordnung mit den Elementen der Hesse-Matrix $\mathbf{F}$, welche die zweiten Ableitungen enthält. Die einfachste Näherung ist dabei, die Taylorentwicklung nach diesem Term abzubrechen. Werden diese beiden Näherungen (kinetische und potentielle Energie) berücksichtigt, spricht man von der harmonischen Näherung. Um nun die Schrödinger-Gleichung zu lösen, werden massegewichtete Koordinaten eingeführt, welche den Hamilton-Operator diagonalisieren.

$$\boxed{\vec{q} = \mathbf{M}^{1/2}\, \mathbf{L}^t\, \vec{\Delta}} \tag{2.28}$$

Die Matrix $\mathbf{M}$ ist dabei eine Diagonalmatrix mit der Dimension $(3N \times 3N)$. Drei aufeinanderfolgende Elemente haben dabei immer die Masse eines Atoms, sprich $m_{11} = m_{22} = m_{33} = m_\eta$, $m_{44} = m_{55} = m_{66} = m_\kappa, \dots$ Um die Hesse-Matrix zu diagonalisieren, wird die unitäre Transformationsmatrix $\mathbf{L}$ verwendet. Diese enthält die Auslenkungsvektoren der einzelnen Normalschwingungen und wird im späteren Verlauf noch sehr wichtig werden. Mit den Normalkoordinaten $\vec{q}$ ergibt sich in Matrixschreibweise folgender Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^t(\vec{q})\, \vec{\nabla}(\vec{q}) + \vec{q}^{\,t} \underbrace{\mathbf{L}^t\, \mathbf{M}^{-1/2}\, \mathbf{F}\, \mathbf{M}^{1/2}\, \mathbf{L}}_{\mathbf{\Lambda}} \vec{q} \tag{2.29}$$

Die Matrix $\mathbf{\Lambda}$ enthält die Diagonalwerte der massegewichteten Hesse-Matrix. Dies entspricht den klassischen Kraftkonstanten, aus welchen sich einfach die harmonischen Schwingungsfrequenzen ausrechnen lassen. Dies ist einfach möglich, da mit diesen Koordinaten das mehrdimensionale Schwingungsproblem in $3N$ eindimensionale Schwingungsprobleme zerlegt werden kann ($\hat{H} = \sum_i^{3N} \hat{h}_i$).

Aus vorherigen Überlegungen ist jedoch klar, dass nur $3N-6$ Koordinaten nötig sind, um die Schwingung zu beschreiben. Somit kann folgende Unterteilung vorgenommen werden:

$$\vec{\Delta} = \mathbf{M}^{-1/2} \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{\text{vib}} & \mathbf{L}_{\text{rot}} & \mathbf{L}_{\text{trans}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{q}_{\text{vib}} \\ \vec{q}_{\text{rot}} \\ \vec{q}_{\text{trans}} \end{pmatrix} \tag{2.30}$$

Die Untermatrizen der Transformationsmatrix $\mathbf{L}$ haben dabei folgende Dimensionen:

- $\mathbf{L}_{\text{vib}}$: $3N \times (3N-6)$
- $\mathbf{L}_{\text{rot}}$: $3N \times 3$
- $\mathbf{L}_{\text{trans}}$: $3N \times 3$

Wenn der Verschiebevektor $\vec{\Delta}$ nur Schwingungen beschreiben soll, und somit die Eckart-Bedingungen erfüllt, müssen die Normalkoordinaten $\vec{q}_{\text{rot}}$ und $\vec{q}_{\text{trans}}$ gleich Null sein. Dies gelingt, wenn die Vektoren wie folgt definiert werden:

$$\vec{q}_{\text{trans}} = \sum_{\eta}^{N} m_{\eta}^{-1/2} \, \vec{\Delta}_{\eta} \tag{2.31}$$

$$\vec{q}_{\text{rot}} = \left(I^{(0)}\right)^{-1/2} \sum_{\eta}^{N} m_{\eta} \, \Gamma_{0,\eta} \cdot \vec{\Delta}_{\eta} \tag{2.32}$$

Dabei wurde das Kreuzprodukt $\vec{r}_{0,\eta} \times \vec{r}_{\eta}$ mit Hilfe der Matrix

$$\Gamma_{0,\eta} = \begin{pmatrix} 0 & -z_{0,\eta} & y_{0,\eta} \\ z_{0,\eta} & 0 & x_{0,\eta} \\ -y_{0,\eta} & x_{0,\eta} & 0 \end{pmatrix}, \tag{2.33}$$

welche aus den Koordinaten der Gleichgewichtsstruktur besteht, als Skalarprodukt $\left(\Gamma_{0,\eta} \cdot \vec{\Delta}_{\eta}\right)$ dargestellt. Mit diesen Definitionen kann die Translation und die Rotation aus der Transformationsmatrix $\mathbf{L}_{\text{vib}}$ hinausprojeziert werden. Werden nun die Spalten dieser projezierten Matrix als Koordinatensystem verwendet, sind die Eckart-Bedingungen erfüllt und die einzelnen Schwingungen sind in Normalschwingungen unterteilt, was eine gute Separation der einzelnen Schwingungen gewährleistet. Werden im Folgenden diese Koordinaten verwendet, wird der Subskript (vib) vernachlässigt. Wird die Unterteilung in die verschiedenen Kernbewegungen wichtig, wird der Subskript wieder verwendet.

2.4 Das Schwingungsproblem

Nachdem im letzten Abschnitt ausführlich die unterschiedlichen Koordinatensysteme vorgestellt wurden, wird in diesem Abschnitt gezeigt, wie man innerhalb der Normalkoordinaten das Schwingungsproblem (siehe Gl. 2.16) lösen kann. Bei der Herleitung der Normalkoordinaten wurde schon angedeutet, dass die harmonische Näherung die einfachste Möglichkeit ist, dieses Problem zu lösen. Leider stellt die harmonische Lösung eine drastische Näherung bei vielen Problemen dar, wodurch diese nicht mehr korrekt beschrieben werden können. So kann beispielsweise der harmonische Ansatz keine Fermi-Resonanzen beschreiben und auch hohe Anregungen werden meist nicht gut wiedergegeben. Letztere werden jedoch für photoelektronische Anregungen sehr häufig gebraucht (siehe Abschnitt 2.5.1). Daher ist die harmonische Näherung für diese Arbeit nicht ausreichend und es müssen anharmonische Effekte berücksichtigt werden. In diesem Abschnitt wird zunächst der quantenmechanische Operator, der sogenannte Watson-Operator,[30] vorgestellt, der die Grundlage für alle weiteren quantenmechanischen Verfahren darstellt. Im Anschluss werden diverse Methoden zur Lösung der molekularen Schrödinger-Gleichung beschrieben. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Rotation vernachlässigt und sich nur auf die Schwingung fokussiert. An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass sich die ganzen Methoden für die Schwingungsstruktur sehr ähnlich zu den Methoden zur Beschreibung der Elektronenstruktur verhalten. So ist beispielsweise die in Abschnitt 2.4.2 vorgestellte selbstkonsistente Methode zur Lösung des Schwingungsproblems ganz analog zu der HF-Methode. Lediglich die Art der zu betrachtenden Teilchen[1] führt zu entscheidenden Unterschieden, die in Tabelle 2.2 dargestellt sind. Vor allem der Unterschied in der Ord-

Tabelle 2.2: Unterschiede zwischen Elektronen- und Schwingungsstrukturmethoden.

	Elektronenstruktur	Schwingungsstruktur
Teilchen	Elektronen ununterscheidbar	Kernbewegungen unterscheidbar
Basis für Wellenfunktion	Atomorbitale	Modals
Wellenfunktionsansatz	Slaterdeterminante	Hartree-Produkt
Max. Ordnung von $\hat{H}$	2	$3N-6$

[1]Die Unterscheidung zwischen Fermionen und Bosonen ist in diesem Fall nicht trivial. Da jedoch die Atome unterscheidbar sind, muss diese Unterscheidung auch nicht zwingend getroffen werden.

nung des Hamilton-Operators $\hat{H}$ führt hierbei zu sehr unterschiedlichem Verhalten bei den Methoden. Während bei den Elektronenstrukturmethoden maximal ein Zweiteilchenoperator (Elektron-Elektron-Repulsion) auftritt, ist in den Schwingungsstrukturmethoden der Kopplungsgrad der PES entscheidend. Wird die PES dabei vollständig berücksichtigt, ist dies die Anzahl der Schwingungsmoden, also $3N-6$. In Abschnitt 2.4.1 wird näher auf die Entwicklung der PES eingegangen und wie sie sinnvoll beschrieben werden kann. Dies führt dazu, dass meist nur 3- bis 4-fach gekoppelte Moden berücksichtigt werden. So wird beispielsweise in der Schwingungs-Konfigurationswechselwirkungstheorie (VCI) (siehe Abschnitt 2.4.3) die CI-Matrix deutlich größer, da die Slater-Condon Regeln von der maximalen Anzahl der gekoppelten Teilchen im Hamilton-Operator abhängt. Auch wenn also die theoretische Beschreibung der Schwingungsstrukturmethoden sehr ähnlich zu der Elektronenstrukturmethoden ist, ergeben sich bei der praktischen Ausführung erhebliche Differenzen. Da der Fokus der Arbeit auf der Verwendung und Bestimmung der Schwingungswellenfunktion liegt, werden nachfolgend nur die Schwingungstrukturmethoden vorgestellt. Der geneigte Leser kann in geeigneter Literatur[14,16,17] die ausführlichen Herleitungen der entsprechenden Elektronenstrukturmethoden besser nachvollziehen, als sie in dieser Arbeit dargestellt werden könnten.

2.4.1 Der Watson-Operator

Bei der Herleitung des Eckart-Systems (Abschnitt 2.3.2) wurde schon darauf eingegangen, dass die Rotation nicht von der Schwingung vollständig abgekoppelt werden kann. Die klassische, kinetische Energie (siehe Gl. 2.22) enthält aus diesem Grund einen Kopplungsterm ($T_{\text{rot-vib}}$) zwischen diesen beiden Bewegungsformen. Für einen quantenmechanischen Ausdruck dieser kinetischen Energie überführte Wilson[31] diesen in Normalkoordinaten und mit Hilfe des Podolsky-Tricks[32] vereinfachte Watson[30,33] ihn für den praktischen Gebrauch. Eine ausführliche Darstellung der einzelnen Schritte liefern verschiedene Literaturstellen, wie beispielsweise das Buch von Papoušek und Aliev[20] (siehe Kapitel 4 darin). Der Watson-Operator für nicht-rotierende, nicht-lineare Moleküle lautet somit:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}^{3} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta - \frac{1}{8}\sum_{\alpha}^{3} \mu_{\alpha\alpha} - \frac{1}{2}\sum_{i}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V(\vec{q}) \tag{2.34}$$

Die ersten drei Terme beschreiben dabei die kinetische Energie der Kernbewegungen, wobei die ersten beiden Terme, der *vibrational angular momentum* (VAM)-Term und der

Watson-Korrekturterm, die Kopplung zwischen Schwingung und Rotation beschreiben. Der letzte Term stellt die potentielle Energie dar, in der sich die Kerne bewegen. Die griechischen Buchstaben α, β, γ stehen hier für die x, y, z-Koordinaten des molekülfesten Koordinatensystems (im Operator nur α und β). Nachfolgend werden die verschiedene Terme einzeln vorgestellt.

VAM-Term ($\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}^{3}\hat{\pi}_\alpha\mu_{\alpha\beta}\hat{\pi}_\beta$) Dieser Term beschreibt die Kopplung zwischen dem Drehimpuls und der Schwingung des Moleküls. Der Coriolis-Kopplungsoperator $\hat{\pi}_\alpha$ ist dabei wie folgt definiert:

$$\hat{\pi}_\alpha = -\mathrm{i}\sum_{kl}^{3N-6}\zeta_{kl}^{(\alpha)}q_k\frac{\partial}{\partial q_l} \tag{2.35}$$

Er enthält zum einen die ersten Ableitungen nach den Koordinaten, zum anderen die ζ-Konstanten, welche sich aus den Koordinatenachsen $\mathbf{L}$ zusammensetzen.

$$\zeta_{kl}^{(\alpha)} = -\zeta_{lk}^{(\alpha)} = \sum_{\beta\gamma}^{3} e_{\alpha\beta\gamma}\sum_{i}^{N} l_{\beta i,k}l_{\gamma i,l} \tag{2.36}$$

Die Darstellung des Kreuzproduktes $\vec{l}_{ik}\times\vec{l}_{il}$ mittels der Elemente des Levi-Civita Tensors[m] $e_{\alpha\beta\gamma}$ ist eine gebräuchliche Darstellung, die häufig von Watson verwendet wird. Der μ-Tensor ist hingegen aus den Elementen eines inversen effektiven Trägheitstensors $\mathbf{I}'$ zusammengesetzt.

$$\mu_{\alpha\beta} = (\mathbf{I}'^{-1})_{\alpha\beta} \tag{2.37}$$

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{klm}^{3N-6}\zeta_{km}^{(\alpha)}\zeta_{lm}^{(\beta)}q_k q_l \tag{2.38}$$

Der Trägheitstensor $\mathbf{I}$ ist dabei wie folgt definiert:

$$I_{\alpha\beta} = I_{\beta\alpha} = \sum_{\gamma\delta\epsilon}^{3} e_{\alpha\gamma\epsilon}e_{\beta\delta\epsilon}\sum_{i}^{3N} m_i r_{\gamma i}r_{\delta i} \tag{2.39}$$

Wie in den Gleichungen leicht zu sehen ist, werden die VAM-Terme klein, wenn der Trägheitstensor $\mathbf{I}$ groß ist. Dies bedeutet, dass für größere Moleküle oder Moleküle mit schweren Atomkernen diese Beiträge recht klein sein sollten. Andererseits können die

[m] $e_{xyz} = e_{yzx} = e_{zxy} = 1$; $e_{xzy} = e_{yxz} = e_{zyx} = -1$; $e_{\alpha\beta\gamma} = 0$, wenn mindestens eine der Komponenten α, β oder γ doppelt vorkommt.

ζ-Konstanten groß werden, wenn verschiedene Normalkoordinaten stark gekoppelt sind, wie beispielsweise in Doppelminimumpotentialen.[34] Ähnlich wie die PES ist auch der μ-Tensor ein hochdimensionaler Tensor. Aus praktischen Gründen muss dieser auch in einer Entwicklung beschrieben werden und kann nur auf genäherte Art und Weise verwendet werden (siehe Abschnitt „Entwicklung des μ-Tensors“).

Watson-Korrekturterm ($-\frac{1}{8}\sum_{\alpha}^{3}\mu_{\alpha\alpha}$) Dieser Term hat keine klassische Bedeutung und kommt aus der direkten Anwendung des Podolsky-Tricks und somit aus der Vereinfachung des Operators von Wilson. Dieser verhält sich ähnlich zu einem Pseudopotential und kann, bei Berücksichtigung, somit mit dem Potential $V(\vec{q})$ zusammengefasst werden.

Kinetische Schwingungsenergie ($-\frac{1}{2}\sum_{i}^{3N-6}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2}$) Dieser Term stellt die reine kinetische Energie der Schwingung dar. Er enthält keine Winkelgeschwindigkeit und ist somit komplett unabhängig von der Rotation des Moleküls.

Potentielle Energie ($V(\vec{q})$) Wie bei der Herleitung der Normalkoordinaten (Abschnitt 2.3.3) schon gezeigt, muss die potentielle Energie als Entwicklung der Koordinaten dargestellt werden. Da dies von entscheidender Bedeutung für die Rechenzeit und die Genauigkeit aller weiteren Methoden ist, wird im nächsten Abschnitt genauer auf ihre Darstellung eingegangen.

Entwicklung der potentiellen Energie

Die Berechnung der PES kann sehr viel Zeit beanspruchen und die Darstellung dieser kann entscheidend die Genauigkeit der darauffolgenden Rechnungen beeinflussen. Wie im Abschnitt 2.3.3 gezeigt, muss die PES als Entwicklung dargestellt werden, um den sehr großen Rechenaufwand praktikabel zu gestalten. Um anharmonische Effekte beschreiben zu können, muss eine entsprechende Taylorentwicklung mindestens bis zur 4. Ordnung erfolgen. Dies ist ein sogenanntes *quartic force field* (QFF).[35–37] Für Schwingungsstörungstheorie (siehe Abschnitt 2.4.3) und andere nicht-wellenfunktionsbasierte Methoden ist deren Genauigkeit meist ausreichend. Wird jedoch auf wellenfunktionsbasierte Methoden, wie sie für genaue Simulationen von Photoelektronenspektren wichtig sind, gewechselt, ist die Genauigkeit eines QFF normalerweise nicht ausreichend. Die Bestimmung solcher hochdimensionaler Entwicklungen benötigt jedoch viel Speicherbedarf und vor

allem auch sehr viel Rechenzeit. Wie bei vielen quantenchemischen Problemen sind viele wichtige Beiträge noch in höheren Kopplungselementen enthalten, die durch Änderung der Darstellung in niedrigere Kopplungsterme verschoben werden können. Dies ist auch hier der Fall. So verwendeten CARTER und BOWMAN[38,39] erstmals eine Mehrmodenentwicklung um die PES zu beschreiben. Die Entwicklung erfolgt dabei nach massegewichteten Normalkoordinaten in verschiedene Dimensionen. Dabei werden die einzelnen PES-Beiträge in einer inkrementellen Darstellung verwendet. Die PES kann somit folgendermaßen geschrieben werden:

$$V(\vec{q}) = \sum_{i}^{3N-6} V_i(q_i) + \sum_{i<j}^{3N-6} V_{ij}(q_i, q_j) + \sum_{i<j<k}^{3N-6} V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) + \dots \tag{2.40}$$

mit den Differenzflächen

$$V_i(q_i) = V_i^{(el)}(q_i) - V_0 \tag{2.41}$$

$$V_{ij}(q_i, q_j) = V_{ij}^{(el)}(q_i, q_j) - \sum_{r\in(i,j)}^{3N-6} V_r(q_r) - V_0 \tag{2.42}$$

$$V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = V_{ijk}^{(el)}(q_i, q_j, q_k) - \sum_{\substack{(r,s)\in(i,j,k)\\ r>s}}^{3N-6} V_{rs}(q_r, q_s) - \sum_{r\in(i,j)}^{3N-6} V_r(q_r) - V_0 \tag{2.43}$$

$$\dots$$

In der Entwicklung der PES wird auch wieder der Term 0. Ordnung gleich Null gesetzt, da die absolute Lage der PES nicht von Bedeutung ist. Die Differenzflächen setzen sich aus den *ab initio* Energiepunkten ($V^{(el)}$) und der Differenz aus den darunter liegenden Flächen und der Energie der Gleichgewichtsstruktur (V_0) zusammen. In dieser Darstellung muss die Entwicklung für viele Moleküle nur bis zu den 3D Körpertermen geführt werden, um gute Ergebnisse zu erhalten. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die PES in einer Mehrmodenentwicklung verwendet. Diese diskrete Darstellungsform ist jedoch für manche Verfahren nicht optimal und es ist wünschenswert einen analytischen Ausdruck für die PES zu bekommen. Durch eine einfache Ausgleichsrechnung lassen sich Polynomkoeffizienten $p_a^{(i)}, p_{ab}^{(ij)}, \dots$ bestimmen und die PES in einer Polynomdarstellung darstellen.

$$V(\vec{q}) = \sum_{i}^{3N-6} \sum_{a}^{n_p} p_a^{(i)} q_i^a + \sum_{i<j}^{3N-6} \sum_{ab}^{n_p} p_{ab}^{(ij)} q_i^a q_j^b + \sum_{i<j<k}^{3N-6} \sum_{abc}^{n_p} p_{abc}^{(ijk)} q_i^a q_j^b q_k^c + \dots \tag{2.44}$$

Der Grad des Polynoms wird durch den Paramter n_p angegeben. Im Verlauf dieser Arbeit wird sich noch herausstellen, dass die analytische Darstellung viele Vorteile besitzt, die für manche Verfahren ausschlaggebend sind.

Durch Verwendung der Mehrmodenentwicklung kann die Anzahl P der zu berechnenden Gitterpunkte stark reduziert werden. Würden alle Gitterpunkte berechnet werden müssen, wären dies $P = g^{3N-6}$ Punkte mit einer Anzahl von g Gitterpunkten entlang einer Dimension. Bei der Mehrmodenentwicklung, die bis zur Dimension N_{dim} geführt wurde, reduziert sich die Anzahl auf

$$P = \sum_{i}^{N_{\text{dim}}} \binom{3N-6}{i} g^i. \tag{2.45}$$

In Tabelle 2.3 sind beispielhaft die Anzahl an Gitterpunkten für verschiedene Molekülgrößen mit 16 Gitterpunkten pro Dimension gezeigt. Dabei ist leicht zu sehen, dass selbst

Tabelle 2.3: Anzahl der Gitterpunkte innerhalb einer Mehrmodenentwicklung bis zur 3. Dimension in Abhängigkeit der Systemgröße.

Größe	1D	2D	3D	gesamt
6 Atome	192	16 896	901 120	918 208
10 Atome	384	70 656	8 290 304	8 361 344
14 Atome	576	161 280	29 245 440	29 407 296
16 Atome	672	220 416	47 022 080	47 243 168

diese Reduzierung der Gitterpunkte nicht ausreicht, da bei *nur* 6 Atomen die zu berechnenden Gitterpunkte etwa eine Million beträgt. Aufgrund dieser großen Anzahl sind weitere Näherungen innerhalb der PES nötig. Innerhalb des `SURF`-Programms in dem verwendeten *ab initio* Programmpaket MOLPRO[9] sind folgende weiteren Möglichkeiten vorhanden, die Potentialfläche möglichst effektiv zu bestimmen.

Iterative Interpolation Eine der wichtigsten Verfahren, um die zu berechnenden Gitterpunkte zu verringern, ist die iterative Interpolation. Dabei werden zunächst nur zwei Punkte pro Dimension berechnet und aus diesen plus dem Punkt am Minimum wird ein Polynom gefittet. Aus diesem Polynom können typischerweise 16 Punkte zur Repräsentation der PES erzeugt werden. Im nächsten Iterationsschritt werden zwei weitere Punkte

gerechnet und es werden über ein Polynom wieder 16 Gitterpunkte bestimmt. Dieses Verfahren wird solange fortgesetzt bis die 16 Gitterpunkte konvergiert sind. Dieses Vorgehen kann auch auf die höheren Kopplungsterme angewendet werden, indem entsprechende eindimensionale Schnitte gefittet werden. Zum einen ist dieses eindimensionale Vorgehen deutlich schneller, zum anderen sind diese eindimensionalen Ausgleichsrechnungen numerisch bedeutend stabiler als mehrdimensionale Ausgleichsrechnungen. Durch dieses Verfahren wird somit nur noch ein Bruchteil an *ab initio* Punkten gerechnet und die Fehler sind durch das iterative Verfahren sehr gering.

Symmetrie Bei der Verwendung von Normalkoordinaten kann natürlich bei der Berechnung der PES auch die Molekülsymmetrie ausgenutzt werden. Zum einen können die einzelnen Elektronenstrukturrechnungen die Symmetrie des ausgelenkten Punktes verwenden, zum anderen genügen die verschiedenen Normalkoordinaten auch einer irreduziblen Darstellung. Bei symmetrischen Auslenkungen entlang einer Dimension kann somit, bei entsprechender Symmetrie, die Hälfte der Punkte entlang dieser Dimension eingespart werden.

Vorselektion höherer Kopplungsterme Wie in Tabelle 2.3 klar zu erkennen ist, steigt die Anzahl der Punkte ab den 3D-Kopplungstermen stark an. Da die PES-Beiträge jedoch nur als Differenzen dargestellt werden und die Bedeutung der Kopplungsbeiträge mit der Dimension abnimmt, ist es sinnvoll, eine Vorselektion ab den 3D Termen zu verwenden. Dabei kann ausgenutzt werden, dass die höheren Kopplungsterme eine geringe Bedeutung haben, wenn die darunter liegenden Flächen einen geringen Beitrag haben. So kann beispielsweise anhand der 2D-Kopplungsterme entschieden werden, ob eine 3D-Kopplungsfläche einen wichtigen Beitrag liefern wird oder nicht.

multi-level Während die 1D- und 2D-Kopplungsterme auf einem sehr hohen Elektronenstrukturniveau (z. B. CC-Theorie) gerechnet werden sollten, können die höheren Kopplungsbeiträge mit einem niedrigeren Niveau gerechnet werden, da deren Einfluss nicht so groß ist. Der sogenannte *multi-level* Ansatz ermöglicht nun, dass die unterschiedlichen Kopplungsniveaus auf verschiedenen Elektronenstrukturniveaus gerechnet werden können. Dies ist möglich, da das Potential laut Gl. 2.40 nur aus Differenzen aufgebaut ist. An sich verringert dieser Ansatz nicht die Anzahl der Gitterpunkte, macht jedoch die Berechnung der einzelnen Gitterpunkte deutlich effizienter.

Modellierung höherer Kopplungsterme Durch den *multi-level* Ansatz ist es auch möglich, die höheren Kopplungsterme zu modellieren. Dafür bieten sich reparametrisierte semi-empirische Methoden an, wie sie RAUHUT und HARTKE[40] erstmals für die Berechnung einer PES vorgestellt haben oder verteilte Taylorentwicklungen von CHRISTIANSEN und Mitarbeitern[41,42] an ausgewählten Gitterpunkten. Eine weitere Möglichkeit zur Modellierung für solche PES, die erstmals innerhalb dieser Arbeit verwendet wurde, wird in Abschnitt 4.2 beschrieben.

Parallelisierung/*grid computing* Da die einzelnen Elektronenstrukturpunkte vollständig unabhängig sind, können sie mit einem hervorragenden Skalierungsverhalten trivial parallelisiert werden. Weiterhin ist es möglich, *grid computing* anzuwenden. Somit können beispielsweise mehrere tausend Prozessoren eines Höchstleistungsrechenzentrums verwendet werden, um sehr große Potentialflächen in sehr kurzer Zeit zu berechnen.

Entwicklung des μ-Tensors

Da der μ-Tensor ebenfalls von den Normalkoordinaten $\vec{q}$ abhängt, kann dieser ebenfalls, wie die PES $V(\vec{q})$, in einer Entwicklung ausgedrückt werden. Da sich für die potentielle Energie eine Mehrmodenentwicklung bewährt hat, wurde dies von NEFF[43] im Rahmen seiner Dissertation auch für die μ-Tensorflächen durchgeführt.

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{(0)} + \sum_{i}^{3N-6} \mu_{\alpha\beta}(q_i) + \sum_{i<j}^{3N-6} \mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j) + \dots \tag{2.46}$$

Die einzelnen Kopplungsbeiträge werden dabei wieder als Differenzflächen dargestellt.

$$\mu_{\alpha\beta}^{(0)} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{I_{\alpha\beta}^{(0)}} \tag{2.47}$$

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i) = \left(I'_{\alpha\beta}(q_i)\right)^{-1} - \mu_{\alpha\beta}^{(0)} \tag{2.48}$$

$$\mu_{\alpha\beta}(q_i, q_j) = \left(I'_{\alpha\beta}(q_i, q_j)\right)^{-1} - \sum_{r\in(i,j)}^{3N-6} \mu_{\alpha\beta}(q_r) - \mu_{\alpha\beta}^{(0)} \tag{2.49}$$

Mit dieser Entwicklung ist es möglich, die μ-Tensoren effizient darzustellen und den Rechenaufwand an das entsprechende Problem anzupassen. Wie schon angesprochen, sind für schwerere Moleküle die VAM-Terme nicht so bedeutend, so dass die Entwicklung der μ-Tensorflächen früh abgebrochen werden kann. Meist ist es sogar schon ausreichend, den Term 0. Ordnung zu berücksichtigen um sehr gute Ergebnisse zu erhalten.

2.4.2 Die Selbstkonsistentes-Feld Methode (VSCF)

Da nun der Watson-Operator (siehe Gl. 2.34) und das Potential (siehe Gl. 2.40) bekannt sind, kann die Schwingungswellenfunktion $\phi^{(I)}(\vec{q})$ und die Schwingungsenergien E_I über die harmonische Näherung hinaus bestimmt werden. Zu deren Bestimmung wird ein Verfahren angewandt, welches unter dem Namen Schwingungs-Selbstkonsistentes-Feld Theorie (VSCF)[38,39,44–46] bekannt ist. Es ist sehr analog zum HF-Verfahren, welches genutzt wird, um das elektronische Eigenwertproblem zu lösen. In diesem Abschnitt wird näher auf das VSCF-Verfahren eingegangen und Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten zur HF-Methode dargestellt.

Zunächst einmal muss ein geeigneter Wellenfunktionsansatz gefunden werden. Da die Normalschwingungen (Analogon zu den Elektronen im Elektronenstrukturproblem) unterscheidbar sind, kann ein einfacher Produktansatz von Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_i^{(I)}(q_i)$ verwendet werden, anstatt eine Slater-Determinante, die die Antisymmetrie bezüglich Vertauschung zweier Elektronen berücksichtigt.

$$\phi^{(I)}(\vec{q}) = \prod_{i}^{3N-6} \varphi_i^{(I)}(q_i) \tag{2.50}$$

Die Variable I beschreibt dabei den Schwingungszustand.[n] Da die VAM-Terme innerhalb der VSCF-Methode nur kleine Korrekturen liefern, ist es vollkommen ausreichend, diese nur störungstheoretisch zu berücksichtigen.[47] Die Beiträge des Watson-Korrekturterms können dabei einfach zu dem Potential $V(\vec{q})$ hinzu addiert werden. Für die theoretische Betrachtung können diese Beiträge somit ignoriert werden. Von entscheidender Wichtigkeit ist die Ordnung des Operators. Während dieser beim HF-Verfahren immer ein Zweiteilchen-Operator ist, ist dieser im Schwingungsproblem abhängig von der Entwicklung des Potentials (siehe Gl. 2.40). Der Watson-Operator lässt sich dabei wie folgt unterteilen:

$$\hat{H} = \sum_{i}^{3N-6} \hat{\mathfrak{h}}_i(q_i) + \sum_{i<j}^{3N-6} \hat{\mathfrak{h}}_{ij}(q_i, q_j) + \sum_{i<j<k}^{3N-6} \hat{\mathfrak{h}}_{ijk}(q_i, q_j, q_k) + \dots \tag{2.51}$$

[n] Der Schwingungszustand kann auch mit Hilfe eines *occupation number vector* (ONV) $\vec{n}$ beschrieben werden, welcher die Anregung jeder einzelnen Mode angibt.

mit den entsprechenden n-dimensionalen Operatoren

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

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

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

$$\dots$$

Wird das Potential dabei in einer Mehrmodenentwicklung beschrieben, ist es häufig ausreichend die Entwicklung bis zu den 3D Körpertermen zu führen. Aus diesem Grund treten meistens nur maximal Dreiteilchen-Operatoren auf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in den weiteren Betrachtungen jedoch maximal die 2D Körperterme berücksichtigt. Eine Erweiterung führt nur zu zusätzlichen Termen, wobei das grundsätzliche Prinzip durch diese Einschränkung jedoch nicht beeinträchtigt wird. Ähnlich wie im HF-Verfahren wird nun eine Möglichkeit gesucht, welche über eine Modalvariation die Energie minimiert. Dazu wird zunächst der Energieerwartungswert berechnet und Moden, die nicht im Operator enthalten sind, abgetrennt.

$$\begin{aligned} E_I =& \langle \phi^{(I)} | \hat{H} | \phi^{(I)} \rangle \qquad (2.55) \\ =& \sum_i^{3N-6} \langle \varphi_i^{(I)} | \hat{\mathfrak{h}}_i | \varphi_i^{(I)} \rangle \prod_{o \neq i}^{3N-6-1} \langle \varphi_o^{(I)} | \varphi_o^{(I)} \rangle + \\ & \sum_{i<j}^{3N-6} \langle \varphi_i^{(I)} \varphi_j^{(I)} | \hat{\mathfrak{h}}_{ij} | \varphi_i^{(I)} \varphi_j^{(I)} \rangle \prod_{o \neq i,j}^{3N-6-2} \langle \varphi_o^{(I)} | \varphi_o^{(I)} \rangle \qquad (2.56) \end{aligned}$$

Für die anschließende Minimierung wird ein Lagrange-Funktional mit der Nebenbedingung der Normalität der Modals ($\langle \varphi_i^{(I)} | \varphi_i^{(I)} \rangle = 1$) formuliert, wodurch auch die Produkte über die Modals $\varphi_i^{(I)}$ verschwinden.

$$\begin{aligned} \mathcal{L} =& E_I - \sum_i^{3N-6} \epsilon_i^{(I)} \left(\langle \varphi_i^{(I)} | \varphi_i^{(I)} \rangle - 1 \right) \qquad (2.57) \\ =& \sum_i^{3N-6} \langle \varphi_i^{(I)} | \hat{\mathfrak{h}}_i | \varphi_i^{(I)} \rangle + \sum_{i<j}^{3N-6} \langle \varphi_i^{(I)} \varphi_j^{(I)} | \hat{\mathfrak{h}}_{ij} | \varphi_i^{(I)} \varphi_j^{(I)} \rangle - \sum_i^{3N-6} \epsilon_i \left(\langle \varphi_i^{(I)} | \varphi_i^{(I)} \rangle - 1 \right) \qquad (2.58) \end{aligned}$$

Für die Minimumsuche muss die Variation dieses Funktionals nach den Modals betrachtet werden.

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{i}^{3N-6}\left[\langle\delta\varphi_i^{(I)}|\hat{\mathfrak{h}}_i|\varphi_i^{(I)}\rangle + c.c.\right] + \sum_{i<j}^{3N-6}\left[\langle\delta\varphi_i^{(I)}\varphi_j^{(I)}|\hat{\mathfrak{h}}_{ij}|\varphi_i^{(I)}\varphi_j^{(I)}\rangle + c.c.\right] + \sum_{i<j}^{3N-6}\left[\langle\varphi_i^{(I)}\delta\varphi_j^{(I)}|\hat{\mathfrak{h}}_{ij}|\varphi_i^{(I)}\varphi_j^{(I)}\rangle + c.c.\right] - \sum_{i}^{3N-6}\left[\epsilon_i^{(I)}\langle\delta\varphi_i^{(I)}|\varphi_i^{(I)}\rangle + c.c.\right] \tag{2.59}$$

In dieser Darstellung meint *c.c.* das komplex-konjugierte Gegenstück zu dem Ausdruck in demselben Klammerausdruck. Weiterhin kann ausgenutzt werden, dass der Watson-Operator $\hat{H}$ hermitesch ist und somit deren Energieeigenwerte reell. Dadurch reduziert sich der Ausdruck zu

$$\hat{\mathfrak{h}}_i|\varphi_i^{(I)}\rangle + \sum_{j}^{3N-6}\langle\varphi_j^{(I)}|\hat{\mathfrak{h}}_{ij}|\varphi_j^{(I)}\rangle = \epsilon_i^{(I)}|\varphi_i^{(I)}\rangle \tag{2.60}$$

für jede beliebige Variation $\delta\varphi_i^{(I)}$. Dieses mehrdimensionale Problem lässt sich soweit nicht mehr analytisch exakt lösen, so dass nun eine numerische Möglichkeit gefunden werden muss, mit der sich dieses Problem lösen lässt. Durch die Definition eines effektiven Potentials

$$\bar{V}_i^{(I)} = \sum_{j}^{3N-6}\langle\varphi_j^{(I)}|\hat{h}_{ij}|\varphi_j^{(I)}\rangle \tag{2.61}$$

kann der Operator in folgenden Einteilchen-Operator umformuliert werden.

$$\hat{h}_i^{(I)} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V_i(q_i) + \bar{V}_i^{(I)}(q_i) \tag{2.62}$$

Diese Gleichungen haben eine Fock-artige Struktur, wie sie auch bei der HF-Methode verwendet werden. Somit lässt sich das n-dimensionale Eigenwertproblem in Gl. 2.60 in n gekoppelte eindimensionale Eigenwertprobleme ausdrücken:

$$\hat{h}_i^{(I)}|\varphi_i^{(I)}\rangle = \epsilon_i^{(I)}|\varphi^{(I)}\rangle \tag{2.63}$$

Die Zustandsenergie $E_{\mathrm{VSCF}}^{(I)}$ ist dabei jedoch nicht einfach die Summe aus den Modalenergien $\epsilon_i^{(I)}$, sondern muss analog zum HF-Verfahren folgendermaßen berechnet werden:

$$E_{\mathrm{VSCF}}^{(I)} = \sum_{i}^{3N-6}\epsilon_i^{(I)} - \frac{1}{2}\sum_{i}^{3N-6}\langle\varphi_i^{(I)}|\bar{V}_i^{(I)}|\varphi_i^{(I)}\rangle \tag{2.64}$$

Um nun das Eigenwertproblem aus Gl. 2.63 zu lösen, können unter anderem folgende Methoden verwendet werden:

- Discrete Variablen Representation (DVR)[48,49]
- *Collocation* Methode[50]
- *Fourier-Grid-Hamiltonian* Methode[51]
- Finite Basis Representation[48]

Jedoch hängt das effektive Potential $\bar{V}_i^{(I)}$ von den Lösungen der anderen eindimensionalen Eigenwertgleichungen ab. Somit muss dieses Problem, genauso wie die HF-Gleichungen, iterativ gelöst werden. Auf einen Unterschied in den vorherigen Gleichungen zum üblichen HF-Verfahren wurde noch nicht eingegangen. Und zwar sind die meisten Größen (z. B.$\varphi_i^{(I)}, \epsilon_i^{(I)}, \ldots$) nicht nur von der Mode i abhängig, sondern auch von dem Zustand I. Dies liegt daran, dass es in nachfolgenden Rechnungen (wie beispielsweise VCI) Vorteile haben kann, zustandsspezifische Rechnungen durchzuführen. Somit müssen jedoch alle vorgestellten Gleichungen für jeden benötigten Zustand I separat gelöst werden. Da die VSCF-Rechnung jedoch nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einer anharmonischen Schwingungsfrequenzbestimmung ist, führt dies nicht zu Problemen.

Somit können die anharmonischen Schwingungswellenfunktionen $\phi^{(I)}$ bestimmt werden. Jedoch fehlt noch eine sinnvolle Darstellung der Modalwellenfunktionen $\varphi_i^{(I)}$. Im HF-Verfahren findet hier im Normalfall das sogenannte LCAO-Verfahren Anwendung. Dabei wird eine Linearkombination von Basisfunktionen eingeführt. Im Falle des Schwingungsproblems erweist es sich dabei als sehr günstig, eine modenabhängige Basis $\chi_{\mu_i}(q_i)$ zu wählen.

$$\varphi_i^{(I)} = \sum_{\mu_i}^{N_{\text{fun}}} c_{\mu_i}^{(I)} \chi_{\mu_i}(q_i) \tag{2.65}$$

Der Parameter N_{fun} gibt dabei die Anzahl der Basisfunktionen an. Für die Basisfunktionen $\chi_{\mu_i}(q_i)$ können verschiedene Arten an Funktionen verwendet werden (z. B. Gauß-Funktionen, Sinusfunktionen, harmonische Oszillatorfunktionen,...).[52] Als sehr praktikable Funktionen haben sich die verteilten Gauß-Funktionen herausgestellt.[o]

$$\chi_{\mu_i}(q_i) = \left(\frac{2A_{\mu_i}}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left\{-A_{\mu_i}(q_i - \tilde{q}_{\mu_i})^2\right\} \tag{2.66}$$

[o]Im Abschnitt 4.3.1 wird auf die Verwendung von Sinusfunktionen näher eingegangen.

Dabei stellt der Parameter A_{μ_i} die Breite der Funktion ein, während der Parameter $\tilde{q}_{\mu_i}$ den Aufhängepunkt der Funktion festlegt. Diese Parameter können beispielsweise über die harmonischen Frequenzen bestimmt werden. In Tabelle 2.4 sind die Eigenschaften von den definierten Wellenfunktionen noch einmal zusammengefasst. Wie zu erkennen

Tabelle 2.4: Eigenschaften der VSCF-Wellenfunktion und deren Bestandteile für grundzustandsbasierte Rechnungen.

Funktion	Variation von	Eigenschaft
$\Phi^{(I)}(\vec{q})$	Zustand I	orthonormal
$\phi_i^{(I)}(q_i)$	Zustand I	orthonormal
$\phi_i^{(I)}(q_i)$	Mode i	normiert
$\chi_{\mu_i}(q_i)$	Mode i	normiert
$\chi_{\mu_i}(q_i)$	Funktion μ_i	normiert

ist, sind die Modals bezüglich einer Variation der Mode i nur normiert. Dies resultiert aus der Nebenbedingung des Lagrange-Funktionals. In der HF-Theorie sind die analogen Funktionen an dieser Stelle orthonormiert. Des weiteren muss darauf geachtet werden, dass dies nur für grundzustandsbasierte Rechnungen gilt. Wird ein zustandsspezifisches Verfahren verwendet, haben die Funktionen zu unterschiedlichen Zuständen I keine direkten Eigenschaften zueinander. Dies hat direkte Auswirkungen auf die Berechnung von Photoelektronenspektren (siehe Abschnitt 4.3).

2.4.3 Die Schwingungskorrelationsmethoden

Ähnlich wie in der Elektronenstrukturtheorie bildet das *mean-field* Verfahren (HF bzw. VSCF) nur eine erste Näherung, indem die Basis optimiert wird. Für verlässliche Ergebnisse müssen noch Korrelationseffekte berücksichtigt werden. Auch hier gibt es eine Vielzahl von Methoden, welche sich in der Regel an den Pendants der entsprechenden Elektronenstrukturtheorien anlehnen. Nachfolgend werden die wichtigsten Methoden kurz vorgestellt.

Störungstheorie (VMP2)

Eine erste Verbesserung der VSCF-Ergebnisse kann mittels Störungstheorie erfolgen. JUNG und GERBER[53,54] entwickelten erstmals 1996 ein Verfahren, welches sie *correlation corrected* VSCF nannten. Durch die Analogie zur Møller-Plesset Theorie 2. Ordnung (MP2)[14] in der Elektronenstrukturtheorie, wird dieses Verfahren jedoch meist VMP2 genannt. Zunächst erfolgt die Definition des Störoperators $\hat{H}'$ über den exakten Operator $\hat{H}$ und dem VSCF-Operator $\hat{H}^{(0)}$ als ungestörten Operator.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \tag{2.67}$$

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i}^{3N-6} \left(\hat{h}_i + \bar{V}_i^{(I)} \right) \tag{2.68}$$

$$\hat{H}' = V - \sum_{i}^{3N-6} \left(V_i + \bar{V}_i^{(I)} \right) \tag{2.69}$$

Das effektive Potential $\bar{V}_i^I$ hängt dabei wieder vom Zustand I ab, wenn eine zustandsspezifische Rechnung durchgeführt wird. Der Energieausdruck und die Wellenfunktion kann durch eine Taylor-Reihe entwickelt werden und wenn die Entwicklung nach der 2. Ordnung abgebrochen wird, ergibt sich folgender Energieausdruck:

$$E_{\mathrm{VMP2}}^{(I)} = E_{\mathrm{VSCF}}^{(I)} + \sum_{\iota \neq I}^{N_{\mathrm{Konf}}} \frac{|\langle \phi^{(I)} | \hat{H}' | \phi^{(\iota)} \rangle|^2}{E_I - E_\iota} \tag{2.70}$$

Die Energieausdrücke E_I im Nenner ergeben sich als einfache Summe der Modalenergien $\epsilon_i^{(I)}$ (ungestörter Fall) und der Energieausdruck $E_{\mathrm{VSCF}}^{(I)}$ korrigiert das doppelt gezählte effektive Potential (1. Störenergie).

$$E_I = \sum_{i}^{3N-6} \epsilon_i^{(I)} \tag{2.71}$$

$$E_{\mathrm{VSCF}}^{(I)} = E_I - \frac{1}{2} \sum_{i}^{3N-6} \langle \varphi_i^{(I)} | \bar{V}_i^{(I)} | \varphi_i^{(I)} \rangle \tag{2.72}$$

Die Summe über ι läuft dabei über eine gewisse Anzahl N_{Konf} an verschiedenen Konfigurationen. Im Elektronenstrukturfall werden hier durch die Brillouin-Bedingungen und die Slater-Condon Regeln nur Zweifachanregungen berücksichtigt. Im Schwingungsstrukturfall gibt es jedoch nicht nur maximal Zweiteilchen-Operatoren, wenn die Potentialentwicklung weiter geführt wird. Dadurch müssen hier auch höhere Anregungen berücksichtigt

werden. Wie auch bei der MP2 Methode, tauchen bei der VMP2 Methode Probleme auf, wenn die Zustände energetisch nahe beieinander liegen. Der Nenner strebt dann in Gl. 2.70 gegen 0, was zu diesen Problemen führt. Dadurch, dass bei dem Schwingungsproblem die Zustandsdichte um einiges höher ist als im Elektonenstrukturfall, treten hierbei recht häufig solche Resonanzen (z. B. Fermi-Resonanzen) auf. CHRISTIANSEN[55] hat zudem noch die höheren Ordnungen dieser störungstheoretischen Beschreibung untersucht und dabei festgestellt, dass beispielsweise bei Formaldehyd die CH-Streckschwingungen divergieren. Dies kann an den beobachteten nahezu entarteten Zuständen liegen, die dabei auftauchen. Somit liefert diese Methode leider nicht immer zuverlässige Werte und bei gößeren Molekülen oder höheren Anregungen treten verstärkt Probleme auf. Vor allem der letzte Punkt ist jedoch für die Simulation von Photoelektronenspektren wichtig. Zudem verbessert die VMP2 Methode zunächst nur die Energieeigenwerte. Korrekturen der Wellenfunktionen werden meist nicht berücksichtigt.

Weitere störungstheoretische Verfahren Neben der vorgestellten VMP2-Methode werden häufig auch störungstheoretische Verfahren nach der Rayleigh-Störungstheorie[56] bzw. nach der van Vleck Methode[20] (z. B. VPT2) verwendet. Diese bauen direkt auf der harmonischen Näherung auf, verhalten sich aber grundsätzlich nicht anders als die VMP2-Theorie. Das Resonanzproblem bleibt dabei weiterhin bestehen, jedoch haben sich verschiedene Verfahren etabliert, in denen die Wechselwirkungen der gekoppelten Zustände direkt berücksichtigt werden (ähnlich zu einer kleinen CI-Matrix, welche im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt wird).[57–59] Mit solchen Verfahren lassen sich meist mit wenig Aufwand gute Schwingungsfrequenzen berechnen. Die Korrektur der Wellenfunktion steht jedoch weiterhin aus, weswegen diese Methoden i. d. R. auch nicht zu einer besseren Beschreibung von photoelektronischen Übergängen führen.

Konfigurationswechselwirkungstheorie (VCI)

Eine sehr einfache Methode zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten ist die sogenannte Konfigurationswechselwirkungstheorie (CI),[14] welche ohne weiteres auch auf das Schwingungsproblem (VCI)[38,60–63] übertragen werden kann. Die Wellenfunktion Ψ ist in diesem Ansatz über Linearkombinationen der einzelnen VSCF-Wellenfunktionen $\phi^{(I)}$

definiert.[p]

$$\Psi = \sum_{\iota=0}^{N_{\text{Konf}}} b_\iota \phi^{(\iota)} \tag{2.73}$$

Dabei ist darauf zu achten, dass bei zustandsspezifischen VSCF-Wellenfunktionen die verschiedenen Konfigurationen ι immer zum selben Zustand I gehören müssen. Die Anzahl der Konfigurationen N_{Konf} wird dabei zum einen über den Anregungsgrad der einzelnen Modals gesteuert (innerhalb MOLPRO mit der Steuervariablen `Levex`). Zum anderen muss begrenzt werden, wieviele Modals gleichzeitig angeregt werden (innerhalb MOLPRO mit der Steuervariablen `CIType`). Dies entspricht der klassischen *singles*, *doubles*,... Einteilung von Anregungen. Des weiteren ist es innerhalb von MOLPRO möglich die Summe aller Anregungen der einzelnen Modals zu begrenzen (`CISum`). Diese ganzen Anregungen werden normalerweise zum Grundzustand definiert. Bei zustandsspezifischen Rechnungen hingegen, sollten die Anregungen zum entsprechenden Zustand definiert werden. Verschiedene numerische Tests ergaben jedoch, dass dies zu schlechteren Ergebnissen führen kann.

Mit diesem Ansatz und der Nebenbedingung der Normalität der Wellenfunktion ($\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$) kann wieder über ein variationelles Verfahren der Energieeigenwert E minimiert werden und es wird folgendes Eigenwertproblem in Matrixschreibweise erhalten.

$$\mathbf{H}\,\vec{b} = \mathbf{E}\,\vec{b} \tag{2.74}$$

Wobei die Energieeigenwerte in der Diagonalmatrix $\mathbf{E}$ zusammengefasst werden und die Elemente der Matrix $\mathbf{H}$ folgendermaßen definiert sind.

$$H_{\iota\varkappa} = \langle\phi^{(\iota)}|\hat{H}|\phi^{(\varkappa)}\rangle \tag{2.75}$$

Durch die Diagonalisierung der Matrix $\mathbf{H}$ werden die VCI-Koeffizienten $\vec{b}$ erhalten. Dabei kann, wie bei der VSCF-Methode schon angemerkt, grundzustandsbasiert oder zustandsspezifisch gerechnet werden. Ersteres erlaubt orthonormierte Wellenfunktionen, wohingegen die zustandsspezifische Methode eine viel schnellere Konvergenz bezüglich des Korrelationsraums erlaubt. Dafür sind zwei Effekte verantwortlich, die beide die Größe des Konfigurationsraumes beeinflussen. Zum einen werden durch bessere Startwerte aus den zustandsspezifischen VSCF-Modals weniger Konfigurationen benötigt, um einen gewissen

[p] Im CI-Fall wird diese Linearkombination meist über Anregungs- und Vernichtungsoperatoren definiert. CHRISTIANSEN[64] definierte das VCI-Problem ebenfalls innerhalb der zweiten Quantisierung.

Zustand zu beschreiben. Zum anderen werden weniger Kopplungen für jeden einzelnen Zustand benötigt als bei einer grundzustandsbasierten Vorgehensweise, da hierbei nur ein einziger Zustand beschrieben werden muss. Eine hochliegende Kombinationsbande benötigt natürlich einen ganz anderen Konfigurationsraum als z. B. der Grundzustand. Wie auch das elektronische Konfigurationswechselwirkungstheorie (CI)-Verfahren, ist die VCI-Methode nicht größenextensiv. Da jedoch im Watson-Operator höhere Teilchenoperatoren vorkommen, muss der VCI-Raum mindestens bis zu den Vierfach-Anregungen (*quadruples*) geführt werden, damit verlässliche Ergebnisse erhalten werden. Somit spielt die Größenkonsistenz keine so große Rolle, da die Fehler durch die hohen Anregungen sehr gering werden.

Vorselektion des Konfigurationsraumes Trotz der Einschränkungen des VCI-Raumes N_{Konf} mittels der Steuervariablen `Levex`, `CIType` und `CISum` wächst die Größe des Konfigurationsraumes durch die Verwendung von mindestens *quadruples* sehr schnell bei größer werdenden Molekülen an. Dabei können schnell mehrere Millionen an Konfigurationen benötigt werden. Die Diagonalisierung einer solch großen Matrix ist dann nicht mehr ohne weiteres möglich und es müssen verschiedene Wege gefunden werden, dieses Problem zu lösen. Eine Möglichkeit bietet dabei ein iteratives Vorselektionsschema, welches den Konfigurationsraum weiter einschränkt und nur wichtige Konfigurationen in der VCI-Matrix $\mathbf{H}$ erlaubt.[65,66] Als Selektionskriterium können dabei die VMP2-Energien zwischen der VCI-Wellenfunktion des vorherigen Iterationsschrittes und den zu untersuchenden Konfigurationen dienen.[67,68] Dabei können die Probleme aus der VMP2-Theorie (Resonanzen) nur dazu führen, dass zuviele Konfigurationen selektiert werden, jedoch nicht zu wenige. Durch dieses Verfahren kann der Konfigurationsraum auf einen Bruchteil des ursprünlichen Raumes reduziert werden. Meist übersteigen die Konfigurationsräume nicht die Größe von 30 000 bis 40 000 Konfigurationen.

VAM-Terme Während der Watson-Korrekturterm im Watson-Operator (siehe Gl. 2.34) als Pseudopotential einfach zu der potentiellen Energie V hinzugefügt werden kann, gilt dies für die VAM-Terme nicht mehr und sie müssen explizit berücksichtigt werden. Eine ausführliche Herleitung der einzelnen Integrale, sowie eine vollständige Darstellung der Vorgehensweise ist in der Dissertation von Neff[43] dargestellt. Da im späteren Verlauf dieser Arbeit die sechs Schlussintegrale zur Berechnung der VAM-Beiträge wichtig werden

können, werden diese hier kurz aufgeführt.

$$\begin{aligned} \langle\varphi_i|\varphi_i\rangle \qquad & \left\langle \varphi_i \left| \frac{\partial}{\partial q_i} \right| \varphi_i \right\rangle \\ \langle\varphi_i|q_i|\varphi_i\rangle \qquad & \left\langle \varphi_i \left| \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right| \varphi_i \right\rangle \\ \langle\varphi_i|q_i^2|\varphi_i\rangle \qquad & \left\langle \varphi_i \left| q_i \frac{\partial}{\partial q_i} \right| \varphi_i \right\rangle \end{aligned} \tag{2.76}$$

In Abschnitt 4.3.2 wird eine elementare Koordinatentransformationen vorgestellt. Dabei ist auch zu beachten, unter welchen Voraussetzungen diese Integrale invariant bezüglich einer Modenrotation sind. Dieser Sachverhalt wird in Anhang A genauer diskutiert.

2.5 Photoelektronische Übergänge

In den vorherigen Abschnitten wurde sich hauptsächlich mit Schwingungsübergängen beschäftigt. Nachfolgend wird nun auf die theoretische Beschreibung von elektronischen Übergängen eingegangen, genauer gesagt auf deren Feinstrukturen. Dabei spielt es zunächst keine Rolle, ob es sich um eine Emission oder Absorption handelt. In beiden Fällen wird der Übergang zwischen zwei unterschiedlichen, elektronischen Zuständen betrachtet. In diesem Abschnitt wird kurz auf die theoretische Grundlage von der Berechnung von FCFs eingegangen. Zudem wird näher darauf eingegangen, wie solche Faktoren innerhalb der harmonischen Näherung berechnet werden können. Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Berechnung von FCFs unter Berücksichtigung von Anharmonizität. Eigene Entwicklungen und Implementationen in diesem Bereich sind aus diesem Grund in Abschnitt 4.3 aufgeführt und an dieser Stelle wird nur kurz die allgemeine, zugrundeliegende Theorie vorgestellt.

2.5.1 Das Franck-Condon Prinzip

Schon sehr früh wurde im Experiment erkannt, dass bei photoelektronischen Übergängen sich nicht nur der elektronische Zustand ändert. Franck erkannte schon 1925, also vor der Entdeckung der Schrödinger-Gleichung, einen Zusammenhang von der Änderung des elektronischen Zustandes und der Kernbewegung.[q] Er begründete dies, ähnlich wie schon

[q] Das Franck-Condon Prinzip lässt sich in jedem guten physikochemischen Lehrbuch, wie beispielsweise dem Buch von Hollas, nachlesen.[69]

in der Born-Oppenheimer Näherung, durch den großen Massenunterschied zwischen Elektronen und Kernen. Somit dürfen sich bei einer Änderung der Elektronenfreiheitsgrade

1. die Kernfreiheitsgrade *und*
2. die Kerngeschwindigkeiten

nicht ändern. Bei den Betrachtungen fehlte jedoch die Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE) und die quantenchemische Beschreibung der Schwingung. Deshalb erweiterte Condon 1928 diese Erkenntnisse mit quantenchemischen Aspekten. In Abbildung 2.4 ist

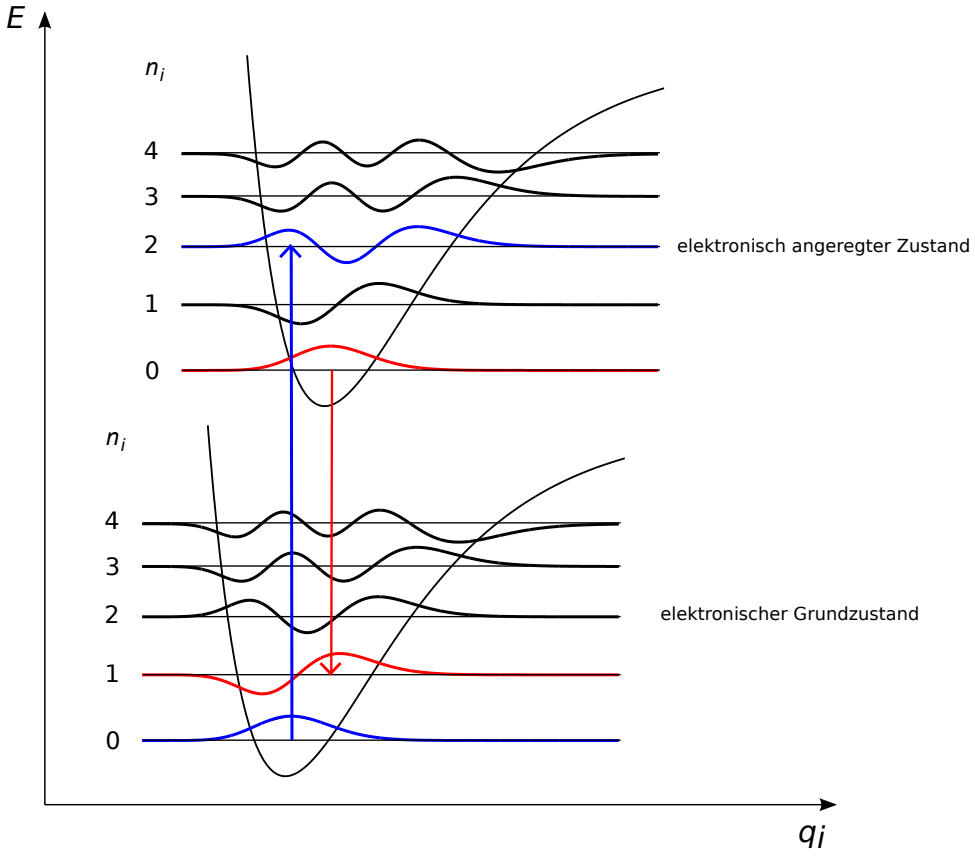

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von photoelektronischen Übergängen (blau: Absorption; rot: Emission) eines zweiatomigen Moleküls zur Veranschaulichung des Franck-Condon Prinzips.

schematisch ein photoelektronischer Übergang eines zweiatomigen Moleküls gezeigt. Alle weiteren Betrachtungen werden sich nun zunächst auf zweiatomige Moleküle beschränken. Später folgt eine Erweiterung dieser Betrachtung. Dabei ist zunächst zu sagen, dass

normalerweise bei einer elektronischen Anregung sich der Gleichgewichtsabstand r_0 vergrößert. Dies liegt daran, dass durch die Anregung bindende Elektronen in antibindende Orbitale angeregt werden. Wird nun eine Photoabsorption experimentell beobachtet, wird eine Blauverschiebung zum erwarteten Übergang beobachtet. Dies liegt daran, dass auch die Schwingung angeregt werden muss (siehe Abb. 2.4), damit die erste Bedingung erfüllt ist, also dass sich die Kernfreiheitsgrade (q_i) nicht ändern. Wie in der Abbildung leicht zu erkennen ist, geschieht dies durch einen vertikalen Strich. Aus diesem Grund wird dieser Übergang als *vertikaler Übergang* bezeichnet. Wird hingegen der theoretische Übergang von einem Energieminimum zum anderen Energieminium des anderen elektronischen Zustandes betrachtet, spricht man von einem *adiabatischen Übergang*. Weiter ist einfach zu erkennen, dass die Differenz zwischen den beiden Grundzustandsstrukturen r_0 und r_0' eine entscheidende Rolle bei der Größe dieser Blauverschiebung spielt.[r] Um die zweite Bedingung von Franck zu erfüllen, muss beim Übergang ein möglichst großes Übergangsmoment $\vec{\mu}_{\text{el-vib}}$ vorhanden sein. Dieses berechnet sich aus dem Dipolmoment $\vec{\mu}$ (in atomaren Einheiten) und der Gesamtwellenfunktion Ψ folgendermaßen:[10]

$$\vec{\mu}_{\text{el-vib}} = \langle \Psi' | \, \vec{\mu} \, | \Psi \rangle \qquad \text{mit} \tag{2.77}$$

$$\vec{\mu} = -\sum_{i}^{n} \vec{r}_i + \sum_{\eta}^{N} \tilde{z}_\eta \, \vec{R}_\eta = \vec{\mu}_{\text{el}} + \vec{\mu}_{\text{nu}} \tag{2.78}$$

In den vorherigen Überlegungen wurde schon ausgenutzt, dass sich die Elektronen sehr viel schneller als die Kerne bewegen. Aus diesem Grund kann an dieser Stelle die Born-Oppenheimer Näherung verwendet werden, um die elektronische Wellenfunktion Ψ_{el} mit der Schwingungswellenfunktion Ψ_{vib} zu faktorisieren, um die Gesamtwellenfunktion $\Psi = \Psi_{\text{el}}\Psi_{\text{vib}}$ darzustellen.[s] Somit lässt sich die Integration über die Elektronenkoordinaten separieren.

$$\vec{\mu}_{\text{el-vib}} = \langle \Psi'_{\text{el}} \Psi'_{\text{vib}} | (\vec{\mu}_{\text{el}} + \vec{\mu}_{\text{nu}}) | \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{vib}} \rangle \tag{2.79}$$

$$= \int \Psi'^{*}_{\text{vib}} \left\{ \int \Psi'^{*}_{\text{el}} \, \vec{\mu}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}} \, \mathrm{d}\tau_{\text{el}} \right\} \Psi_{\text{vib}} \, \mathrm{d}\tau_{\text{vib}} + \int \Psi'^{*}_{\text{vib}} \, \vec{\mu}_{\text{nu}} \underbrace{\left\{ \int \Psi'^{*}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}} \, \mathrm{d}\tau_{\text{el}} \right\}}_{=0} \Psi_{\text{vib}} \, \mathrm{d}\tau_{\text{vib}} \tag{2.80}$$

[r] In der gesamten weiteren Arbeit bezeichnen ungestrichene Variablen den Ausgangszustand und gestrichene Variablen ($'$) den Endzustand eines solchen Übergangs.

[s] Genaugenommen muss die gesamte Kernwellenfunktion verwendet werden, so dass auch Rotation und Translation enthalten sind. Dies wird im weiteren Verlauf vernachlässigt.

Der Klammerausdruck im zweiten Term in Gl. 2.80 ist Null, da die elektronische Wellenfunktion Ψ_{el} bezüglich den elektronischen Zuständen orthonormiert ist. Somit ist die Übergangswahrscheinlichkeit nur noch vom elektronischen Dipolmoment $\vec{\mu}_{\text{el}}$ abhängig.

$$\vec{\mu}_{\text{el-vib}} = \langle \Psi'_{\text{vib}} | \bar{\mu}_{\text{el}} | \Psi_{\text{vib}} \rangle \qquad \text{mit} \tag{2.81}$$

$$\bar{\mu}_{\text{el}} = \langle \Psi'_{\text{el}} | \, \vec{\mu}_{\text{el}} | \Psi_{\text{el}} \rangle \tag{2.82}$$

Aufgrund der Condon Näherung ist $\bar{\mu}_{\text{el}}$ nicht von den Kernkoordinaten abhängig[t] und kann somit für die Schwingung als Konstante aufgefasst werden.

$$\vec{\mu}_{\text{el-vib}} = \bar{\mu}_{\text{el}} \underbrace{\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi_{\text{vib}} \rangle}_{I} \tag{2.83}$$

Das Betragsquadrat des Integrals über die Kernwellenfunktionen I ist somit direkt proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit und somit zur Intensität eines Photoelektronenspektrums. Wegen der Bedeutung dieser Größen werden sie als Franck-Condon Faktoren (FCF $= I^2$) bezeichnet. Ein Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Berechnung von diesen Franck-Condon Faktoren (FCF). Da $\bar{\mu}_{\text{el}}$ als konstant angenommen wird, kann aus den FCF direkt das Photoelektronenspektrum simuliert werden.

Abschließend werden noch ein paar qualitative Betrachtungen an zweiatomigen Molekülen vorgenommen. Dazu wird ein Verschiebevektor $\vec{d} = \vec{r}'_0 - \vec{r}_0$ definiert, welcher die Verschiebung der Potentialminima beschreibt. Somit ergeben sich folgende Fälle:

$\vec{d} > 0$ Dies ist der normale Fall für Absorptionsspektren, dass also der Gleichgewichtsabstand vergrößert wird. Im elektronisch angeregten Zustand ist dabei der Kern-Kern Abstand geringer als in der Gleichgewichtslage und in anharmonischen Potentialen gibt es dort einen steilen Potentialanstieg. Dies bedeutet, dass bei einer kleinen Variation der Kernkoordinaten eine große Energieänderung eintritt. Dieses Verhalten hat zur Folge, dass eine lange Progression im Photoelektronenspektrum zu beobachten sein wird.

$\vec{d} < 0$ Eine Verkleinerung des Kern-Kern Abstandes wird dahingegen bei Emissionsspektren beobachtet. Dies führt bei anharmonischen Potentialen in flachere Potentialbereiche. Durch eine Variation der Kernfreiheitsgrade wird also nur eine geringe Energieänderung durchgeführt. Somit wird es kaum Progressionen im Spektrum geben und ein scharfer

[t] Condon entwickelte $\bar{\mu}_{\text{el}}$ in einer Taylor-Reihe, welche er nach dem linearen Term abbrach. Durch Wahl des Entwicklungspunktes verschwindet schließlich dieser lineare Term.

Übergang sollte zu beobachten sein. Dieser kann jedoch weiterhin eine große Abweichungen zum adiabatischen Wert haben.

$|| \vec{d} || \gg 0$ Ist die Verschiebung sehr groß, wird die Zustandsdichte immer größer. Bei zu großen Verschiebungen wird schließlich nicht mehr in konkrete Schwingungsniveaus angeregt, sondern in ein Kontinuum unter Dissoziation des Moleküls.

Diese Betrachtungen gehen von einem normalen Verhalten aus. In bestimmten Fällen kann es vorkommen, dass sich der Kern-Kern Abstand auch bei Absorptionsspektren verkleinert oder dementsprechend bei Emissionsspektren vergrößert. Daher sind diese Betrachtungen nur als ganz grober Anhaltspunkt zu verstehen. Innerhalb der harmonischen Näherung versagt diese Betrachtung natürlich völlig.

2.5.2 Harmonischer mehrdimensionaler Ansatz: Lösung nach Doktorov

Bis jetzt wurde die Berechnung von photochemischen Prozessen nur für zweiatomige Moleküle betrachtet, also für nur einen Schwingungsfreiheitsgrad. Somit ergibt sich für die Transformation zwischen den unterschiedlichen Koordinatensystemen eine einfache Verschiebung des Massenschwerpunktes $\vec{d}$. Wird nur ein Atom hinzugefügt, also ein drei atomiges Molekül, erhöht sich die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade auf Drei. Somit reicht eine einfache Verschiebung nicht aus, um zwischen den Koordinatensystemen zu wechseln. Dafür ist eine sogenannte Duschinsky-Transformation

$$\boxed{\vec{q}' = \mathbf{S}\,\vec{q} + \vec{d}} \tag{2.84}$$

nötig, welche zusätzlich zu der Verschiebung $\vec{d}$ eine unitäre Rotation ($\mathbf{S}$) der Normalmoden durchführt. Eine genaue Herleitung dieser Transformation wird in Abschnitt 4.3.2 durchgeführt. In Abb. 2.5 ist der Sachverhalt für zwei Moden graphisch dargestellt. Durch diese Linearkombination der Moden müssen schlussendlich auch die Franck-Condon Integrale I mehrdimensional berechnet werden. Eine Möglichkeit diese mehrdimensionalen Integrale, ausgehend von harmonischen Oszillatorfunktionen, analytisch zu lösen, wurde von Doktorov *et al.*[70,71] 1975 vorgestellt.[u] Der Ansatz leitet dabei eine Rekursi-

[u] Cromp *et al.*[72] entdeckten einen Tippfehler in der Originalpublikation von Doktorov *et al.*[70] in Gl. 2.8 und 2.9.

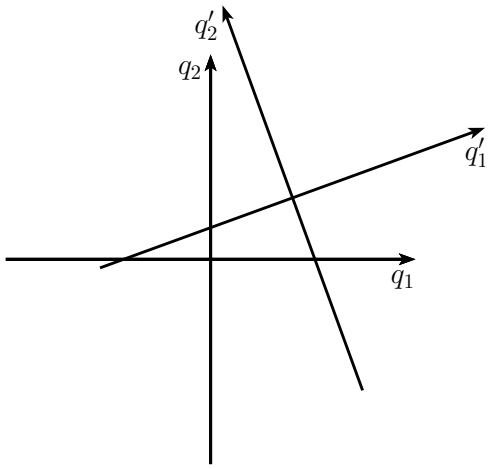

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung zweier Normalkoordinaten des Ausgangszustandes (ungestrichen) und des Endzustandes ($'$). Beide Koordinatensysteme sind dabei über die Duschinsky-Transformation verbunden.

onsformel für die verschiedenen Franck-Condon Übergänge mittels mehrdimensionaler, koheränter Zustandsfunktionen her. Eine genaue Herleitung ist in Anhang B zu finden. Nachfolgend wird die Wellenfunktion Ψ mit dem ONV $\vec{n}$ repräsentiert ($|\,\vec{n}\rangle$). Es ergeben sich dann zwei verschiedene Rekursionsformeln, eine bei einer Veränderung des Anfangszustandes und eine andere bei der Veränderung des Endzustandes:

$$\begin{aligned}\langle \vec{n}\,'|n_1,\ldots,(n_i+1),\ldots,n_{3N-6}\rangle = &-\left(\frac{2}{n_i+1}\right)^{1/2}\left(\mathbf{R}\,\vec{\delta}\right)_i \langle \vec{n}\,'|\,\vec{n}\rangle \\ &+\sum_j^{3N-6}(2\,\mathbf{Q}-\mathbf{1})_{ij}\left(\frac{n_j}{n_i+1}\right)^{1/2}\langle \vec{n}\,'|n_1,\ldots,(n_j-1),\ldots,n_{3N-6}\rangle \\ &+2\sum_k^{3N-6}(\mathbf{R})_{ik}\left(\frac{n_k'}{n_i+1}\right)^{1/2}\langle n_1',\ldots,(n_k'-1),\ldots,n_{3N-6}'|\,\vec{n}\rangle \end{aligned} \tag{2.85}$$

$$\begin{aligned}\langle n_1',\ldots,(n_i'+1),\ldots,n_{3N-6}'|\,\vec{n}\rangle = &\left(\frac{2}{n_i'+1}\right)^{1/2}\left[(\mathbf{1}-\mathbf{P})\,\vec{\delta}\right]_i \langle \vec{n}\,'|\,\vec{n}\rangle \\ &+\sum_j^{3N-6}(2\,\mathbf{P}-\mathbf{1})_{ij}\left(\frac{n_j'}{n_i'+1}\right)^{1/2}\langle n_1',\ldots,(n_j'-1),\ldots,n_{3N-6}'|\,\vec{n}\rangle \\ &+2\sum_k^{3N-6}(\mathbf{R})_{ik}\left(\frac{n_k}{n_i'+1}\right)^{1/2}\langle \vec{n}\,'|n_1,\ldots,(n_k-1),\ldots,n_{3N-6}\rangle \end{aligned} \tag{2.86}$$

Dabei wurden folgende Matrizen bzw. Vektoren definiert:

$$\mathbf{\Lambda} = \mathrm{diag}\,(\sqrt{\omega_1}, \ldots, \sqrt{\omega_{3N-6}}) \qquad \vec{\delta} = \hbar^{-1/2}\,\mathbf{\Lambda}'\,\vec{d} \qquad \mathbf{J} = \mathbf{\Lambda}'\,\mathbf{S}(\mathbf{\Lambda})^{-1}$$
$$\mathbf{Q} = (\mathbf{1} + \mathbf{J}^t\,\mathbf{J})^{-1} \qquad \mathbf{P} = \mathbf{J}\,\mathbf{Q}\,\mathbf{J}^t \qquad \mathbf{R} = \mathbf{Q}\,\mathbf{J}^t$$

Als Ausgangspunkt für die Rekursion wird der 0-0 Übergang ($\langle\vec{0}'|\,\vec{0}\rangle$) verwendet. Dieser ist explizit gegeben als:[v]

$$\langle\vec{0}'|\,\vec{0}\rangle = 2^{(3N-6)/2}\left(\prod_i^{3N-6}\frac{\omega_i'}{\omega_i}\right)^{1/4}|\det\mathbf{Q}|^{1/2}\exp\left[-\frac{1}{2}\,\vec{\delta}^t(\mathbf{1}-\mathbf{P})\,\vec{\delta}\right] \tag{2.87}$$

Dieses spezielle Integral ist von besonderer Bedeutung, da es auch für die analytische Berechnung des 0-0 Übergangs mit anharmonischen Wellenfunktionen unter gewissen Umständen verwendet werden kann (siehe Abschnitt 4.3.1). Zudem kann mit Hilfe der Rekursionsformeln jeder beliebige Übergang gerechnet werden, da schlussendlich alle Integrale auf das Integral des 0-0 Übergangs zurückzuführen sind. Da die Summen über j und k in Gl. 2.85 und 2.86 immer über alle aktiven Moden laufen, kann diese Methode sehr aufwändig werden. Dadurch muss darauf geachtet werden, dass a) die Anzahl der aktiven Moden so klein wie möglich gehalten wird und b) die Anregung jeder einzelnen Mode möglichst gering gehalten wird. Letzteres kann beispielsweise an einer maximalen Anregungsenergie gekoppelt sein. Natürlich gibt es eine Vielzahl an neueren Implementierungen, um dieses Problem zu lösen. Jankowiak *et al.*[74] entwickelte beispielsweise in diesem Zusammenhang ein spezielles Vorselektionsschema. Eine alternativ erzeugende Funktion, welche nicht über koheränte Zustände, sondern über Hermite-Polynome hergeleitet ist, stammt von Sharp und Rosenstock.[75] Dies wurde schon vor den Arbeiten von Doktorov publiziert und gilt damit als *die* Pionierarbeit in diesem Gebiet.

2.5.3 Ein besonderer anharmonischer Ansatz

Werden anharmonische Effekte bei der Berechnung von Franck-Condon Faktoren berücksichtigt, steigt der Aufwand der zu berechnenden, mehrdimensionalen Integrale erheblich. Aus diesem Grund gibt es viele verschiedene Entwicklungen auf diesem Gebiet. Die einfachste Methode ist dabei, den Duschinsky-Effekt zu vernachlässigen.[76] Andere Gruppen

[v] In der Originalpublikation[71] hat sich im Exponenten des Produkts ein Tippfehler eingeschlichen, wie verschiedene Litarturstellen[11,73,74] belegen.

verwendeten Duschinsky-rotierte harmonische Oszillatorfunktionen als Basis zur Berechnung der anharmonischen Wellenfunktionen und konnten darüber die entsprechenden Franck-Condon Integrale eindimensional lösen.[77,78] Rodriguez-Gracia *et al.* verglich dabei diese zwei Methoden.[79] Andere Gruppen[80,81] beschränken die Kopplungen zwischen den Moden, um die Anzahl der Integrale rechenbar zu halten. Da die Rotationen der Moden oft recht gering sind, können diese Ansätze gute Ergebnisse liefern. Wie vorhin schon erwähnt, kann die Gleichung für den 0-0 Übergang (siehe Gl. 2.87) leicht auf verteilte Gauß-Funktionen übertragen werden, welche als Basis für anharmonische Rechnungen dienen können. Diese Entwicklung von Huh *et al.*[82] wird in Abschnitt 4.3.1 genauer vorgestellt, da diese Methode im Rahmen dieser Arbeit in das Programmpaket Molpro implementiert und verbessert wurde und somit als Referenz zu anderen Entwicklungen dienen kann.

Alle bisher vorgestellten Methoden sind sehr verwandt und leicht zu verstehen, da immer das Überlappungsintegral I der Schwingungswellenfunktionen berechnet wird. Der Ansatz von Luis und Kirtman[83–85] bildet dabei eine Ausnahme und verfolgt einen anderen Ansatz. Aus diesem Grund wird diese Methode hier kurz vorgestellt. In deren Ansatz wird zunächst die Schrödinger-Gleichung[w]

$$\hat{H}|\psi^{(I)}\rangle = E^{(I)}|\psi^{(I)}\rangle \tag{2.88}$$

$$\hat{H}'|\psi'^{(I')}\rangle = E'^{(I')}|\psi'^{(I')}\rangle \tag{2.89}$$

entsprechend definiert. Ein Strich ($'$) kennzeichnet den Endzustand, während Größen ohne Strich den Anfangszustand deklarieren. Der Schwingungszustand wird mit dem Buchstaben $I, J, K, \ldots$ bzw. $I', J', K', \ldots$ bezeichnet. Diese Gleichungen werden von links mit $\langle\psi'^{(I')}|$ bzw. $\langle\psi^{(I)}|$ multipliziert und über den gesamten Raum integriert. Dies führt zu

$$\langle\psi'^{(I')}|\hat{H}|\psi^{(I)}\rangle = E^{(I)}\langle\psi'^{(I')}|\psi^{(I)}\rangle \tag{2.90}$$

$$\langle\psi^{(I)}|\hat{H}'|\psi'^{(I')}\rangle = E'^{(I')}\langle\psi^{(I)}|\psi'^{(I')}\rangle, \tag{2.91}$$

wobei die Überlappungsintegrale auf der rechten Seite identisch sind.

$$\langle\psi'^{(I')}|\psi^{(I)}\rangle = \langle\psi^{(I)}|\psi'^{(I')}\rangle = I_{II'} \tag{2.92}$$

Nun wird Gl. 2.91 von Gl. 2.90 subtrahiert und ausgenutzt, dass der Watson-Operator hermitesch ist.

$$\langle\psi^{(I)}|\hat{H} - \hat{H}'|\psi'^{(I')}\rangle = (E^{(I)} - E'^{(I)})I_{II'} \tag{2.93}$$

[w] In diesem Ansatz kann die Wellenfunktion *nicht* zustandsspezifisch sein.

Durch die Einführung einer vollständigen Basis des Endzustandes $\psi'^{(J')}$ kann die linke Seite von Gl. 2.93 folgendermaßen erweitert werden:

$$\langle\psi^{(I)}|\hat{H}-\hat{H}'|\psi'^{(I')}\rangle=\sum_{J'}^{\infty}I_{IJ'}\langle\psi'^{(J')}|\hat{H}-\hat{H}'|\psi'^{(I')}\rangle \tag{2.94}$$

Die Quadrate der Überlappungsintegrale $I_{IJ'}$ sind dabei die gesuchten Franck-Condon Faktoren. Die Differenz der verschiedenen Watson-Operatoren lässt sich in diesem Ansatz auf die Differenz zwischen den potentiellen Energien zusammenfassen, da die kinetische Energie invariant bezüglich einer Duschinsky-Transformation ist. Dies ist jedoch nur möglich, wenn der Watson-Korrekturterm und die VAM-Terme vernachlässigt werden ($\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}$). In Anhang A wird die Transformation für den vollständigen, kinetischen Energieoperator gezeigt. Mit der Basissatzentwicklung aus Gl. 2.94 kann die Differenz der Zustände (Gl. 2.93) somit folgendermaßen geschrieben werden:

$$\sum_{J'}^{\infty}I_{IJ'}\left[\langle\psi'^{(J')}|\hat{V}-\hat{V}'|\psi'^{(I')}\rangle+(E^{(I)}-E'^{(I')})\delta_{I'J'}\right]=0 \tag{2.95}$$

Somit können die gesuchten Integrale $I_{IJ'}$ über das gekoppelte, homogene Gleichungssystem gefunden werden. Jedoch hat das Gleichungssystem 2.95 unendlich viele Gleichungen und somit auch unendlich viele Lösungen. Somit müssen an dieser Stelle Näherungen eingeführt werden, die die Summe auf eine gewisse Zahl M an Zuständen einschränkt.

$$\sum_{J'}^{M}r_{J'K'}^{(I)}\left[\langle\psi'^{(J')}|\hat{V}-\hat{V}'|\psi'^{(I')}\rangle+(E^{(I)}-E'^{(I')})\delta_{I'J'}\right]=0 \tag{2.96}$$

Mit den Raten

$$r_{J'K'}^{(I)}=\frac{I_{IJ'}}{I_{IK'}} \tag{2.97}$$

kann die Anzahl an unbekannten Variablen um eins reduziert werden, da die Integrale $I_{IJ'}$ normiert sind und somit eine Rate immer bekannt ist. Aus dem Gleichungssystem können somit die Raten $r_{J'K'}^{(I)}$ bestimmt werden und aus diesen wiederum über die Integrale $I_{IJ'}$ die gesuchten Franck-Condon Faktoren. Werden die VAM-Terme vernachlässigt, bietet dieser Ansatz eine effiziente Methode zur Bestimmung von photoelektronischen Prozessen, da die Duschinsky-Transformation nur noch in die potentielle Energie eingeht. Wird diese beispielsweise in einer Polynomdarstellung gewählt, gestaltet sich die Transformation trivial (siehe Abschnitt 4.1).

3 Motivation und Zielsetzung

Die Auswertungen von experimentell gemessenen Photoelektronenspektren kann sehr aufwändig sein. Vor allem die Feinstruktur kann dabei sehr viele Übergänge in hochangeregten Schwingungsniveaus beinhalten. Dies führt schließlich zu einem sehr schwer interpretierbaren Spektrum. An dieser Stelle kann und muss die Theoretische Chemie helfend eingreifen, um solche Prozesse besser verstehen zu können. Leider ist es jedoch häufig so, dass die Theorie nicht mehr trivial zu handhaben ist, wenn im Experiment Probleme auftauchen. Dies ist auch hier so. Ist der adiabatische Übergang, also der Übergang vom vibratorischen Grundzustand des einen elektronischen Zustandes zum vibratorischen Grundzustand des anderen elektronischen Zustandes, sehr dominant, ist die Zustandsdichte bei den Übergängen normalerweise nicht sehr hoch und somit ist zum einen die experimentelle Auswertung, wie auch die dahinterliegende genäherte Theorie recht einfach und mit wenig Aufwand auszuwerten. Dies ändert sich schlagartig bei großen Änderungen der Gleichgewichtsstrukturen (siehe Abschnitt 2.5.1), da dabei in der Regel lange Progressionen zu erwarten sind. Da die meisten Ansätze zur Berechnung von Franck-Condon Faktoren auf der harmonischen Näherung basieren, können sie dabei keine zuverlässige Aussage mehr treffen, da die Zustandsdichte zu groß wird. Die Berücksichtigung anharmonischer Effekte ist jedoch durch die höherer Zustandsdichte mit mehr und mehr Aufwand verbunden, welcher zudem mit steigender Molekülgröße rasant wächst. Aus diesem Grund beschäftigt sich diese Arbeit damit, anharmonische Effekte effizient bei der Simulation von Photoelektronenspektren zu berücksichtigen und dabei sinnvolle Näherungen zu untersuchen und zu etablieren.

Bei der Untersuchung der Berechnung von Franck-Condon Faktoren müssen drei verschiedene Problemfelder betrachtet werden, welche schlussendlich nötig sind, um das gewünschte Spektrum zu simulieren. Diese wären:

1. Berechnung der PES
2. Bestimmung aller benötigter anharmonischer Schwingungswellenfunktionen
3. Evaluation der mehrdimensionalen Franck-Condon Integrale

Nachfolgend wird auf die einzelnen Probleme von diesen drei Punkten eingegangen.

Potentialenergiefläche Die Berechnung der PES kann sehr zeitintensiv sein, wenn nicht gewisse Näherungen berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 2.4.1). Vor allem die Berechnung der 3D bzw. 4D Terme muss mit einer Methode erfolgen, die nur sehr wenig Rechenzeit benötigt aufgrund der sehr großen Menge an zu berechnenden Punkten. Aus diesem Grund wurde eine neuartige Methode, die sogenannte *reference-geometry Harris-Foulkes* (RGHF) Methode[86] (siehe Abschnitt 4.2), in diesem Zusammenhang in Abschnitt 5.2 untersucht, da sie bei geringer Rechenzeit bei vielen Anwendungen zuverlässige Ergebnisse liefert.

Des weiteren ist bei der Untersuchung der Feinstrukturen von photoelektrischen Übergängen auch die Isotopenverteilung wichtig, da sie eine direkte Auswirkung auf die Schwingungsfrequenz hat. Dabei ist die PES an sich massenunabhängig, diese wird jedoch entlang masseabhängiger Koordinaten aufgespannt. Dies führt zu verschiedenen Darstellungen der PES für Isotopologe. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, wie die PES in Normalkoordinaten zu transformieren ist, damit diese nur einmal für Isotopologe bestimmt werden muss (siehe Abschnitt 4.1). Diese Entwicklung lässt sich natürlich auch auf die Simulation von Infrarotspektren übertragen, was in Abschnitt 5.1 gezeigt wird.

Anharmonische Wellenfunktion Gerade für hochangeregte Schwingungszustände kann die Berücksichtigung von anharmonischen Effekten sehr zeitaufwändig werden. Jedoch reicht hier auch eine simple VSCF-Rechnung nicht aus, da die Korrelationseffekte sehr wichtig werden. Somit ergeben sich hauptsächlich zwei Probleme bei der Bestimmung der anharmonischen Wellenfunktion. Erstens müssen für hochangeregte Zustände noch größere Korrelationsräume berücksichtigt werden. Zudem werden recht viele verschiedene Schwingungszustände benötigt, um ein komplettes Spektrum zu erhalten. Werden dabei grundzustandsspezifische Rechnungen durchgeführt, sind die zu berücksichtigenden Räume im Normalfall nicht handhabbar. Somit muss auf ein zustandsspezifisches Verfahren zurückgegriffen werden. Hierfür müssen jedoch die Zustände bekannt sein, welche zur Simulation eines Photoelektronenspektrums benötigt werden, um dieses möglichst vollständig darzustellen. Aus diesem Grund muss deshalb ein automatisiertes Verfahren entwickelt werden, welches die zu berechnenden Zustände festlegt (siehe Abschnitt 4.3). Zweitens kann die hohe Zustandsdichte bei VCI-Rechnungen zu sehr kleinen führenden Koeffizienten führen. Somit kann der richtige Zustand nicht mehr aus der Menge an Lösungen gefunden werden und es ist sehr wahrscheinlich, dass nicht die korrekte Wellenfunktion verwendet wird.

Franck-Condon Integralevaluation Die Anzahl der möglichen Schwingungszustände des elektronischen Endzustandes können schnell mehrere Millionen erreichen. Aus diesem Grund ist es von entscheidender Bedeutung, eine sinnvolle Beschränkung dieses Zustandsraumes durchzuführen. Eine Möglichkeit, welche erstmals in dieser Arbeit durchgeführt wurde, ist in Abschnitt 4.3.3 aufgezeigt. Dabei ist auch von entscheidender Bedeutung, welchen quantitativen Effekt die Duschinsky-Rotation auf die zu berechnenden Franck-Condon Faktoren hat. Da dem Verfasser dieser Arbeit bislang keine solche Quantifizierung bekannt ist, wird ein solcher Versuch in Abschnitt 5.3 durchgeführt und ausgewertet. Da eben diese Duschinsky-Rotation für den Großteil des Rechenaufwandes verantwortlich ist, ist diese Untersuchung von unschätzbarem Wert und kann durch geeignete Schlussfolgerungen einen sehr großen Teil der zu verwendenden Ressourcen einsparen. Schlussendlich wurden verschiedene Methoden zur Berechnung der mehrdimensionalen Franck-Condon Integrale auf Machbarkeit und Effektivität untersucht (siehe Abschnitt 4.3).

4 Implementierungen & entwickelte Methoden

In diesem Kapitel wird näher auf die Methoden eingegangen, welche im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt wurden. Falls kein expliziter Hinweis an der entsprechenden Stelle steht, wurden alle diese Methoden innerhalb dieser Arbeit in das Programmpaket MOLPRO[9] implementiert und systematisch getestet. Dabei ist dieses Kapitel in drei Abschnitte untergliedert. Zunächst wird ganz allgemein eine Koordinatentransformation beschrieben und wie sie für die Neuberechnung der Potentialenergieflächen von unterschiedlichen Isotopen verwendet werden kann. Danach wird eine effiziente Methode zur Berechnung höherer Kopplungsterme in der Potentialentwicklung dargestellt, die sogenannte *reference-geometry Harris-Foulkes* (RGHF)-Methode. Abschließend werden die unterschiedlichen Methoden zur Berechnung von Franck-Condon Faktoren genauer betrachtet.

4.1 Koordinatentransformationen

In Abschnitt 2.5.2 wurde schon angedeutet, dass für die genaue Simulation von Photoelektronenspektren die Duschinsky-Transformation benötigt wird. In diesem Abschnitt wird eben diese Transformation hergeleitet und um die Massenabhängigkeit erweitert. Die einzige dem Author bekannte Publikation, die diese Erweiterung enthält, entstand innerhalb dieser Arbeit.[87] Mit dieser Erweiterung kann die PES in den entsprechenden Normalkoordinaten aus der PES eines beliebig anderen Isotopologs erzeugt werden. Als Pionierarbeit für die Herleitung einer massenunabhängigen Transformation sei die Arbeit von ÖZKAN[88] genannt, der dies über interne Koordinaten herleitete. Dieser Umweg wird hier vermieden.

4.1.1 Die Eckart-Transformation

Um die gewünschte Transformation durchführen zu können, muss von einem Inertialsystem aus begonnen werden. Eine Übersicht der verschiedenen Koordinatensysteme ist in Abschnitt 2.3.1 gegeben. Das Inertialsystem ist in dieser Liste das raumfeste Koordinatensystem (XYZ). Für die geeignete Transformation zwischen den PES muss zunächst eine Transformation zwischen den molekülfesten Koordinatensystemen gefunden werden, die sogenannte Eckart-Transformation. Zunächst wird die Definition des molekülfesten Koordinatensystems ($\vec{r}$) innerhalb des massenschwerpunktzentrierten Koordinatensystems ($\vec{R} - \vec{R}_0$) benötigt. Der Unterschied zum raumfesten Koordinatensystem ist lediglich die Verschiebung des Massenschwerpunktes $\vec{R}_0$, die Berücksichtigung findet. Dabei ist dieser Vektor für jedes Atom η identisch.[a]

$$\vec{r}_\eta = \mathbf{O}(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z) \left(\vec{R}_\eta - \underline{\vec{R}}_0 \right) \tag{4.1}$$

$$\vec{r}'_\eta = \mathbf{O}(\varepsilon'_x, \varepsilon'_y, \varepsilon'_z) \left(\vec{R}_\eta - \underline{\vec{R}}'_0 \right) \tag{4.2}$$

In dieser Definition sind alle Vektoren dreidimensional, also für jedes Atom η separat definiert. Zudem ist darauf zu achten, dass die Struktur der orthogonalen Rotationsmatrix $\mathbf{O}$ für die zwei unterschiedlichen Systeme identisch ist, jedoch unterschiedliche Eulerwinkel ε beinhalten kann. Weiterhin ist die aktuelle Position eines Atoms $\vec{R}_\eta$ in diesem System von allem (Masse, Trägheitstensor, Gleichgewichtsstruktur,...) unabhängig. Somit entfällt bei dieser Größe die Unterscheidung zwischen den beiden Systemen (mit oder ohne $'$). Die Lage des Massenschwerpunktes $\vec{R}_0$ hingegen benötigt diese Unterscheidung. Da die momentanen Positionen $\vec{R}$ identisch sind, kann Gl. 4.1 umgestellt und in Gl. 4.2 eingesetzt werden.

$$\vec{r}'_\eta = \mathbf{O}(\varepsilon'_x, \varepsilon'_y, \varepsilon'_z)\, \mathbf{O}^{-1}(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z)\, \vec{r}_\eta + \mathbf{O}(\varepsilon'_x, \varepsilon'_y, \varepsilon'_z) \left(\underline{\vec{R}}_0 - \underline{\vec{R}}'_0 \right) \tag{4.3}$$

$$\vec{r}'_\eta = \underline{\mathbf{T}}\, \vec{r}_\eta + \underline{\vec{t}} \tag{4.4}$$

Die (3×3) Transformationsmatrix $\underline{\mathbf{T}}$ wird auch Eckart-Transformationsmatrix genannt und verbindet die zwei molekülfesten Koordinatensysteme miteinander. Diese Matrix ist für jedes Atom η identisch und somit kann diese Matrix auch als $(3N \times 3N)$ Matrix $\mathbf{T}$ geschrieben werden, indem die (3×3) Transformationsmatrizen $\underline{\mathbf{T}}$ als Diagonalblöcke verwendet werden. Die Verschiebung des Massenschwerpunktes $\vec{t}$ taucht dabei nur bei

[a] Im weiteren Verlauf werden dreidimensionale Größen, die aber auch höherdimensional definiert werden können, mit einem Unterstrich gekennzeichnet.

einer Massenänderung auf, da ansonsten die Koordinaten des Massenschwerpunktes im raumfesten Koordinatensystem identisch sind. Wird ein photoelektronischer Prozess verwendet gilt also $\vec{t} = \vec{0}$.[b] In der vollen Dimensionalität lautet die Eckart-Transformation also

$$\boxed{\vec{r}\,' = \mathbf{T}\,\vec{r} + \vec{t}.} \tag{4.5}$$

Bestimmung der Eckart-Transformationsmatrix

Im Jahr 1970 entwickelte PICKETT und STRAUSS[89] ein elegantes Verfahren, um die Eckart-Transformationsmatrix zu bestimmen. Dieses Verfahren wurde später von KUDIN und DYMARSKY[90,91] verallgemeinert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Verfahren in MOLPRO implementiert. Bei der Eckart-Transformation in Gl. 4.5 ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Eckart-Bedingungen (siehe Abschnitt 2.3.2) eingehalten werden, so dass diese auch in dem neuen Koordinatensystem erfüllt sind. Die erste Eckart-Bedingung (Erhaltung des Massenschwerpunktes) ist dabei immer erfüllt. Die Rotation hat keinen Einfluss darauf, da der Massenschwerpunkt im Ursprung liegt und falls es eine Verschiebung gibt, wird diese vom Vektor $\vec{t}$ berücksichtigt. Zudem ist die Transformationsmatrix $\mathbf{T}$ eine orthogonale Matrix. Die Erfüllung der zweiten Eckart-Bedingung muss jedoch explizit berücksichtigt werden. Diese lautet:

$$\sum_{\eta}^{N} m_\eta\, \vec{r}_{0,\eta} \times \vec{r}_\eta = \vec{0} \tag{4.6}$$

Anschließend kann $\vec{r}_\eta$ durch die Eckart-Transformation ersetzt werden.

$$\sum_{\eta}^{N} m_\eta\, \vec{r}_{0,\eta} \times \left(\underline{\mathbf{T}}^t\, \vec{r}\,'_\eta - \underline{\mathbf{T}}^t \underline{\vec{t}}\right) = \sum_{\eta}^{N} m_\eta\, \vec{r}_{0,\eta} \times \left(\underline{\mathbf{T}}^t\, \vec{r}\,'_\eta\right) - \underbrace{\sum_{\eta}^{N} m_\eta\, \vec{r}_{0,\eta} \times \left(\underline{\mathbf{T}}^t \underline{\vec{t}}\right)}_{\vec{0}} \tag{4.7}$$

Der hintere Term verschwindet dabei, da die erste Eckart-Bedingung gilt und der Vektor $\underline{\vec{t}}$ nicht vom Atom η abhängig ist. Die übrigen Vektorprodukte können über ein dyadisches Produkt in einer Matrix $\mathbf{B}$ zusammengefasst werden.

$$\mathbf{B} = \left(\sum_{\eta}^{N} m_\eta\, \vec{r}_{0,\eta} \cdot \vec{r}\,'^{t}_{\eta}\right) \underline{\mathbf{T}} = \mathbf{A}\underline{\mathbf{T}} \tag{4.8}$$

[b] Es sei darauf hingewiesen, dass bei dieser Betrachtung die gleiche Molekülstruktur in zwei unterschiedlichen Koordinatensystemen betrachtet wird und nicht der Anfangs- und Endzustand verglichen wird.

Da wiederum die Matrix $\underline{\mathbf{T}}$ unabhängig von den Atomen η ist, kann die Summe in einer Matrix $\mathbf{A}$ zusammengefasst werden. Damit nun die zweite Eckart-Bedingung aus Gl. 4.6 erfüllt ist, muss die Matrix $\mathbf{B}$ symmetrisch sein (beide Elemente aus einem Skalarproduktelement sind dann identisch und eliminieren sich gegenseitig). Durch eine einfache LU-Zerlegung der Matrix $\mathbf{A}$

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\Sigma\,\mathbf{R}^t \tag{4.9}$$

kann schließlich die Eckart-Transformationsmatrix bestimmt werden.

$$\underline{\mathbf{T}} = \mathbf{R}\,\mathbf{U}^t \tag{4.10}$$

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass es 8 verschiedene Möglichkeiten für die Eckart-Transformationsmatrix gibt. Die Drehungen um die jeweiligen Achsen können immer im Uhrzeigersinn oder gegen den Uhrzeigersinn erfolgen. Um die richtige Rotation zu finden, werden alle 8 Möglichkeiten getestet und diejenige ausgewählt, welche die kleinste Änderung der Gleichgewichtsstruktur bewirkt. Bei der Bestimmung der Eckart-Transformationsmatrix besteht jedoch das Problem, dass die Matrix $\mathbf{A}$ von der augenblicklichen Position der Atomkerne abhängt (siehe Gl. 4.8). Eine allgemein angewandte Näherung besteht darin, die Eckart-Transformationsmatrix nur an der Gleichgewichtsstruktur zu bestimmen, also

$$\mathbf{B} = \left(\sum_{\eta}^{N} m_\eta\, \vec{r}_{0,\eta} \cdot \vec{r}\,'^{t}_{0,\eta}\right) \underline{\mathbf{T}}_0 = \mathbf{A}_0 \underline{\mathbf{T}}_0. \tag{4.11}$$

Numerische Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit haben gezeigt, dass diese Näherung kaum einen Effekt auf nachfolgende Berechnungen hat. Dafür wurde eine PES von H_2O so transformiert, dass es die PES von HDO beschreibt (siehe auch Abschnitt 5.1). Die Eckart-Transformationsmatrix wurde in diesem speziellen Fall an jedem Punkt separat bestimmt, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Drehrichtung immer dieselbe ist, wie an der Gleichgewichtsstruktur. Somit fließt die Abhängigkeit der Eckart-Transformationsmatrix direkt in deren Bestimmung ein. Die resultierenden Schwingungsfrequenzen, welche mit der VCI-Methode bestimmt wurden, wichen dabei um weniger als $0.5\,\mathrm{cm}^{-1}$ von denen ab, bei welchem nur die genäherte Eckart-Transformationsmatrix $\underline{\mathbf{T}}_0$ verwendet wurde. Somit wird diese Näherung in allen weiteren Rechnungen ebenfalls verwendet.

4.1.2 Die Duschinsky-Transformation

Nachdem nun die Transformation zwischen zwei unterschiedlichen Eckart-Systemen bekannt ist (siehe Gl. 4.5), muss als nächstes die Transformation zwischen zwei Normalkoordinatensystemen gefunden werden. Dazu wird die Definition der Normalkoordinaten ($\vec{q}$) im molekülfesten Koordinatensystem ($\vec{r}$), welche im Abschnitt 2.3.3 schon eingeführt wurden, verwendet.

$$\vec{r} = \mathbf{M}^{-1/2} \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{\text{vib}} & \mathbf{L}_{\text{rot}} & \mathbf{L}_{\text{trans}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{q}_{\text{vib}} \\ \vec{q}_{\text{rot}} \\ \vec{q}_{\text{trans}} \end{pmatrix} + \vec{r}_0 \tag{4.12}$$

$$\vec{r}\,' = \mathbf{M}'^{-1/2} \begin{pmatrix} \mathbf{L}'_{\text{vib}} & \mathbf{L}'_{\text{rot}} & \mathbf{L}'_{\text{trans}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{q}\,'_{\text{vib}} \\ \vec{q}\,'_{\text{rot}} \\ \vec{q}\,'_{\text{trans}} \end{pmatrix} + \vec{r}\,'_0 \tag{4.13}$$

Mit Hilfe der Eckart-Transformation kann Gl. 4.13 folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} \vec{q}\,'_{\text{vib}} \\ \vec{q}\,'_{\text{rot}} \\ \vec{q}\,'_{\text{trans}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}'^{t}_{\text{vib}} \\ \mathbf{L}'^{t}_{\text{rot}} \\ \mathbf{L}'^{t}_{\text{trans}} \end{pmatrix} \mathbf{M}'^{-1/2} \left[\mathbf{T}\,\vec{r} + \vec{t} - \vec{r}\,'_0 \right] \tag{4.14}$$

Wird in diese Gleichung nun die Definition des anderen Koordinatensystems (Gl. 4.12) eingesetzt und wird die resultierende Gleichung umgeformt, erhält man die gewünschte Transformation.

$$\begin{pmatrix} \vec{q}\,'_{\text{vib}} \\ \vec{q}\,'_{\text{rot}} \\ \vec{q}\,'_{\text{trans}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}'^{t}_{\text{vib}} \\ \mathbf{L}'^{t}_{\text{rot}} \\ \mathbf{L}'^{t}_{\text{trans}} \end{pmatrix} \mathbf{M}'^{-1/2} \left[\mathbf{T}\,\mathbf{M}^{-1/2} \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{\text{vib}} & \mathbf{L}_{\text{rot}} & \mathbf{L}_{\text{trans}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{q}_{\text{vib}} \\ \vec{q}_{\text{rot}} \\ \vec{q}_{\text{trans}} \end{pmatrix} + \mathbf{T}\,\vec{r}_0 + \vec{t} - \vec{r}\,'_0 \right] \tag{4.15}$$

$$\begin{pmatrix} \vec{q}\,'_{\text{vib}} \\ \vec{q}\,'_{\text{rot}} \\ \vec{q}\,'_{\text{trans}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}_{\text{vib-vib}} & \mathbf{S}_{\text{vib-rot}} & \mathbf{S}_{\text{vib-trans}} \\ \mathbf{S}_{\text{rot-vib}} & \mathbf{S}_{\text{rot-rot}} & \mathbf{S}_{\text{rot-trans}} \\ \mathbf{S}_{\text{trans-vib}} & \mathbf{S}_{\text{trans-rot}} & \mathbf{S}_{\text{trans-trans}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{q}_{\text{vib}} \\ \vec{q}_{\text{rot}} \\ \vec{q}_{\text{trans}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{L}'^{t}_{\text{vib}} \\ \mathbf{L}'^{t}_{\text{rot}} \\ \mathbf{L}'^{t}_{\text{trans}} \end{pmatrix} \mathbf{M}'^{1/2} \left[\mathbf{T}\,\vec{r}_0 + \vec{t} - \vec{r}\,'_0 \right] \tag{4.16}$$

Wobei die Unterblöcke der Transformationsmatrix $\bar{\mathbf{S}}$ folgende Struktur mit den Freiheitsgraden (FG) besitzen:

$$\mathbf{S}_{\text{FG1-FG2}} = \mathbf{L}'^{t}_{\text{FG1}}\,\mathbf{M}'^{1/2}\,\mathbf{T}\,\mathbf{M}^{-1/2}\,\mathbf{L}_{\text{FG2}} \tag{4.17}$$

Diese Gleichung lässt sich schlussendlich in einer einfachen Form darstellen.

$$\boxed{\vec{\bar{q}}' = \bar{\mathbf{S}}\,\vec{\bar{q}} + \vec{\bar{d}}} \tag{4.18}$$

Normalerweise wird diese Gleichung nur über die vibratorischen Freiheitsgrade hergeleitet und wird dann Duschinsky-Transformation genannt. Der Querstrich über den Größen (z. B. $\bar{\mathbf{S}}$) soll dabei Größen kennzeichnen, die über alle $3N$ Freiheitsgrade definiert sind. Steht kein Querstrich an den Größen (z. B. $\mathbf{S}$), ist die Dimension $(3N-6)$, also die klassische Duschinsky-Transformation. Somit ist die in Gl. 4.18 vorgestellt Transformation eine verallgemeinerte Duschinsky-Transformation ohne jegliche Näherung oder Beschränkung. Für photoelektronische Prozesse, bei denen keine Masseänderung auftritt (also $\mathbf{M} = \mathbf{M}'$), hat Özkan[88] diese Transformation schon vorgestellt. Nachfolgend muss nun geklärt werden, welche Kopplungsterme in der Duschinsky-Transformationsmatrix $\bar{\mathbf{S}}$ vernachlässigt werden können und welche wichtige Beiträge liefern. Dabei soll zwischen photoelektronischen Übergängen (keine Massenänderung) und Untersuchungen an Isotopologen (reine Massenänderung) unterschieden werden.

Abtrennung der Translation

Um die Bedeutung der Translationskoordinate $\vec{q}_{\text{trans}}$ bzw. $\vec{q}'_{\text{trans}}$ zu untersuchen, muss der Watson-Operator (siehe Abschnitt 2.4.1) genauer betrachtet werden. Dabei können Terme in dem kinetischen oder in dem potentiellen Energieoperator auftauchen. Da die Translationsbewegung eine geradlinige Bewegung ist und diese Bewegungsform niemals eine Energieänderung verursacht, können dadurch keine Änderungen der potentiellen Energie verursacht werden. Des weiteren gibt es innerhalb des kinetischen Teils des Watson-Operators keinerlei Kopplung der Schwingung und der Translation. Somit können hier auch keine Beiträge entstehen. Nachfolgend wird die Transformation von $\vec{q} \rightarrow \vec{q}'$ betrachtet.[c] Dadurch spielt es keine Rolle, wenn durch die Transformation Translationsbewegungen $\vec{q}'_{\text{trans}}$ entstehen, da hieraus keine Beiträge zur Schwingung entstehen können, solange der Massenschwerpunkt im Ursprung des Koordinatensystems liegt.[33] Zudem kann die Bewegung immer so gewählt werden, dass am Anfang keine Translationsbewegung $\vec{q}_{\text{trans}}$ statt findet. Somit kann die Translation dauerhaft bei der Transformation vernachlässigt werden.

[c] Bei der Transformation $\vec{q}' \rightarrow \vec{q}$ können die gleichen Betrachtungen durchgeführt werden, wobei sich keine Unterschiede in den Aussagen ergeben.

Untersuchung des Blocks $\mathbf{S}_{\text{vib-rot}}$

Die Rotationskopplung kann nicht so leicht vernachlässigt werden wie die Translation. Zunächst wird dabei die Kopplungsmatrix $\mathbf{S}_{\text{vib-rot}}$ genauer betrachtet, also:

$$\begin{aligned}
\vec{q}'_{\text{vib}} &= \mathbf{L}'^{t}_{\text{vib}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, \mathbf{T}\, \mathbf{M}^{-1/2}\, \mathbf{L}_{\text{rot}}\, \vec{q}_{\text{rot}} && (4.19)\\
&= \mathbf{L}'^{t}_{\text{vib}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, (\mathbf{T}\, \vec{r}_{\text{rot}} - \mathbf{T}\, \vec{r}_0) && (4.20)\\
&= \mathbf{L}'^{t}_{\text{vib}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, \left(\vec{r}''_{\text{rot}} - \vec{t} - \vec{r}''_0 + \vec{t}\right) && (4.21)\\
&= \mathbf{L}'^{t}_{\text{vib}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, \underbrace{(\vec{r}''_{\text{rot}} - \vec{r}''_0)}_{\vec{r}'_{\text{rot}}} && (4.22)
\end{aligned}$$

Dabei stehen die zweifach-gestrichenen Größen für die Koordinaten des ungestrichenen Systems, welche in dem gestrichenen System dargestellt sind. Wie in der letzten Zeile dargestellt, kann diese Struktur als eine beliebige Auslenkung im gestrichenen System angesehen werden. Diese Struktur beschreibt dabei eine Auslenkung nur entlang des Rotationsfreiheitsgrades des gestrichenen Systems. Da bei der Herleitung ausgenutzt wurde, dass die ungestrichenen Strukturen im gestrichenen System die zweite Eckart-Bedingung erfüllen müssen (siehe Gl. 4.7), projiziert die Transformationsmatrix $\mathbf{L}'^{t}_{\text{vib}}$ die reine Rotationsbewegung $\vec{r}'_{\text{rot}}$ aus dem betrachteten Raum und Gl. 4.22 ergibt einen Nullvektor, also $\vec{q}'_{\text{vib}} = \vec{0}$. Zudem wird in allen Betrachtungen in dieser Arbeit die Rotationsbewegung Null gesetzt ($\vec{q}_{\text{rot}} = \vec{0}$), so dass dieser Block sowieso keinen Beitrag zur Schwingungsbewegung liefern kann. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Kopplungsblock $\mathbf{S}_{\text{vib-rot}}$ somit immer vernachlässigt werden kann.

Untersuchung des Blocks $\mathbf{S}_{\text{rot-vib}}$

Anders als im vorherigen Abschnitt muss nun geschaut werden, ob eine Schwingungsbewegung eine Rotationsbewegung im neuen System verursachen kann. Dabei gilt laut Gl. 4.16 für die neue Rotationsbewegung

$$\begin{aligned}
\vec{q}'_{\text{rot}} = {} & \mathbf{L}'^{t}_{\text{rot}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, \mathbf{T}\, \mathbf{M}^{-1/2}\, \mathbf{L}_{\text{vib}}\, \vec{q}_{\text{vib}} + \underbrace{\mathbf{L}'^{t}_{\text{rot}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, \mathbf{T}\, \mathbf{M}^{-1/2}\, \mathbf{L}_{\text{rot}}\, \vec{q}_{\text{rot}}}_{=\vec{0}} + \\
& \mathbf{L}'^{t}_{\text{rot}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, \left[\mathbf{T}\, \vec{r}_0 - \vec{r}'_0 + \vec{t}\,\right]. \qquad (4.23)
\end{aligned}$$

Wie schon davor angesprochen, ist in der Ausgangsstruktur keine Rotation vorhanden ($\vec{q}_{\text{rot}}$) und somit verschwindet der zweite Term. Weiter geben die Vektoren $\vec{r}'_0$ und $\vec{t}$ keinen

Beitrag zur Rotationsbewegung im gestrichenen System ($\vec{q}'_{\mathrm{rot}}$), da die Transformationsmatrix $\mathbf{L}'^{t}_{\mathrm{rot}}$ dessen Anteile hinausprojiziert. Mit Hilfe der Definition der Normalkoordinaten vereinfacht sich also Gl. 4.23 zu

$$\vec{q}'_{\mathrm{rot}} = \mathbf{L}'^{t}_{\mathrm{rot}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, \mathbf{T} \left[\mathbf{M}^{-1/2}\, \mathbf{L}_{\mathrm{vib}}\, \vec{q}_{\mathrm{vib}} + \vec{r}_0\right] \tag{4.24}$$

$$\vec{q}'_{\mathrm{rot}} = \mathbf{L}'^{t}_{\mathrm{rot}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, \mathbf{T}\, \vec{r}. \tag{4.25}$$

Mit Hilfe der Definition der Transformationsmatrix $\mathbf{L}'_{\mathrm{rot}}$ und der Forderung nach $\vec{q}'_{\mathrm{rot}} \stackrel{!}{=} \vec{0}$, ergibt sich folgende Gleichung:

$$\vec{0} = \sum_{\eta}^{N} m'_{\eta}\, \vec{r}'_{0,\eta} \times (\underline{\mathbf{T}}\, \vec{r}_{\eta}) \tag{4.26}$$

$$\vec{0} = \sum_{\eta}^{N} m'_{\eta}\, \vec{r}'_{0,\eta} \times \vec{r}'_{\eta} \tag{4.27}$$

Gleichung 4.27 ist genau die 2. Eckart-Bedingung des gestrichenen Systems. Bei der Herleitung der Eckart-Transformation wurde gefordert, dass die 2. Eckart-Bedingung gilt, jedoch innerhalb des ungestrichenen Systems (siehe Gl. 4.7). Sind dabei die Massen identisch ($\mathbf{M} = \mathbf{M}'$), macht dies keinen Unterschied und der Transformationsblock $\mathbf{S}_{\text{rot-vib}}$ kann vernachlässigt werden. Bei einer Änderung der Masse kann diese Forderung jedoch nicht erfüllt werden, wenn gleichzeitig die 2. Eckart-Bedingung im ungestrichenen System erfüllt sein soll. Infolgedessen kann in diesem Fall dieser Block nicht vernachlässigt werden und es ergibt sich eine Bewegung entlang der Rotationskoordinate im neuen System ($\vec{q}'_{\mathrm{rot}} \neq \vec{0}$).

4.1.3 Spezielle Anwendung: Isotopenverschiebungen

Eine besondere Anwendung der erweiterten Duschinsky-Transformation aus Gl. 4.18 ergibt sich bei der Berechnung von Isotopenverschiebungen innerhalb der anharmonischen Frequenzrechnung.[d] Unter Anwendung der Erkenntnisse aus den vorherigen Abschnitten über die Transformation und der Tatsache, dass die beiden Gleichgewichtsstrukturen

[d] In diesem Fall ist die Transformationsmatrix $\bar{\mathbf{S}}$ keine unitäre Matrix mehr, da auch Steckungen bzw. Stauchungen auftreten.

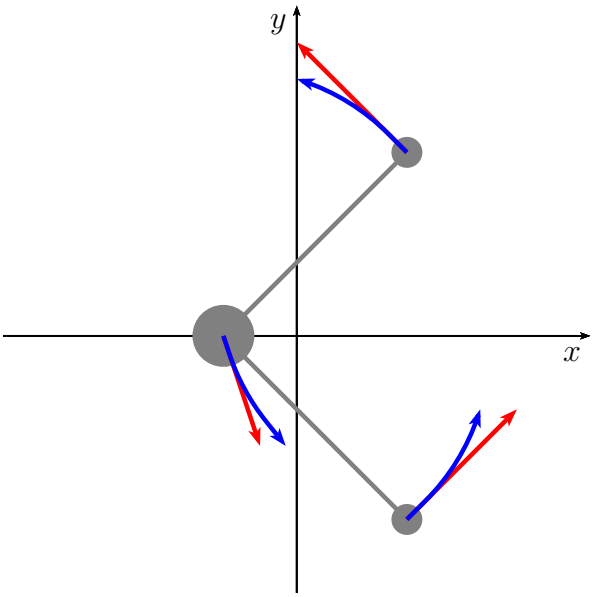

Abbildung 4.1: Vergleich einer Rotationsbewegung eines dreiatomigen Moleküls wie Wasser mit geradlinigen (rot) und krummlinigen (blau) Koordinaten.

nach der Eckart-Transformation identisch sind, ergibt sich somit folgende vereinfachte Transformation:

$$\begin{pmatrix} \vec{q}'_{\text{vib}} \\ \vec{q}'_{\text{rot}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}'^{t}_{\text{vib}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, \mathbf{T}\, \mathbf{M}^{-1/2}\, \mathbf{L}_{\text{vib}} \\ \mathbf{L}'^{t}_{\text{rot}}\, \mathbf{M}'^{1/2}\, \mathbf{T}\, \mathbf{M}^{-1/2}\, \mathbf{L}_{\text{vib}} \end{pmatrix} \vec{q}_{\text{vib}} \tag{4.28}$$

Diese Transformation wird dafür benötigt, die potentielle Energie $V(\vec{q})$ in eine Darstellung zu überführen, welche die optimalen Normalkoordinaten für das jeweilige Isotopolog darstellen. Dabei ergeben natürlich reine Rotationsbewegungen *keine* Änderung der potentiellen Energie, jedoch kann eine Rotationsbewegung innerhalb von geradlinigen Koordinaten, wie es die Normalkoordinaten sind, nur bei infinitesimalen Änderungen beschrieben werden (siehe Abb. 4.1). Somit können endliche Bewegungen der Rotationskoordinaten $\vec{q}'_{\text{rot}}$ eine Änderung der potentiellen Energie verursachen und müssen somit bei der Transformation beachtet werden. Als Beispiel ist in Abb. 4.2 ein Vergleich des Rotations-Kopplungspotentials einer Schwingungs- und einer Rotationskoordinate von H_2O bzw. HDO gezeigt. Dabei ist leicht zu erkennen, dass entlang der Rotationskoordinate q_4 das Potential sehr flach ist, da es eben für infinitesimalen Änderungen keine Energieänderung geben darf. Weiter ist zu erkennen, dass das Kopplungsverhalten dieser VRC für die Isotopologe völlig unterschiedlich ist. Für eine Beschreibung einer Potentialfläche in einem anderen Koordinatensystem wird zunächst eine analytische Darstellung

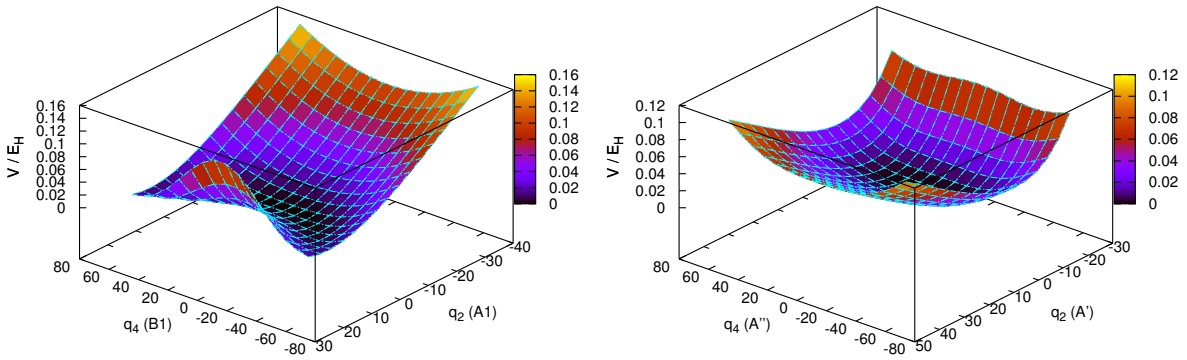

Abbildung 4.2: Schwingungs-Rotations-Kopplungsflächen (VRCs) von H_2O (links) und HDO (rechts).

davon benötigt. Dafür wird die PES in einer Polynomdarstellung beschrieben (siehe auch Abschnitt 2.4.1).

$$V(\vec{q}) = \sum_{i}^{3N-6} \sum_{a}^{n_p} p_a^{(i)} q_i^a + \sum_{i<j}^{3N-6} \sum_{ab}^{n_p} p_{ab}^{(ij)} q_i^a q_j^b + \sum_{i<j<k}^{3N-6} \sum_{a,b,c}^{n_p} p_{abc}^{(ijk)} q_i^a q_j^b q_k^c + \dots \tag{4.29}$$

Dieses Potential kann nun mit der Transformation aus Gl. 4.28 in jedes beliebige Koordinatensystem eines anderen Isotopologs dargestellt werden.

$$V(\vec{q}) = V'(\vec{q}') \tag{4.30}$$

$$= V_0' + \sum_{i}^{3N-6} \sum_{r}^{n_p} p_r'^{(i)} q_i'^r + \sum_{i<j}^{3N-6} \sum_{r,s}^{n_p} p_{rs}'^{(ij)} q_i'^r q_j'^s + \dots \tag{4.31}$$

$$= V_0' + \sum_{i}^{3N-6} \sum_{r}^{n_p} p_r'^{(i)} \Bigg(\underbrace{\sum_{a}^{3N-3} \bar{s}_{ia} q_a}_{q_i'} \Bigg)^r + \sum_{i<j}^{3N-6} \sum_{r,s}^{n_p} p_{rs}'^{(ij)} \Bigg(\underbrace{\sum_{a}^{3N-3} \bar{s}_{ia} q_a}_{q_i'} \Bigg)^r \Bigg(\underbrace{\sum_{a}^{3N-3} \bar{s}_{ja} q_a}_{q_j'} \Bigg)^s + \dots \tag{4.32}$$

Dabei könnten die Polynomkoeffizienten p analytisch transformiert werden, jedoch müssten dann die mehrdimensionalen Klammerausdrücke aufgelöst werden. Um dies zu vermeiden, wird mit dieser Beziehung einfach ein Gitter des Potentials bestimmt. Dieses kann durch eine einfache Ausgleichsrechnung wieder in eine Polynomdarstellung überführt werden, falls dies benötigt wird. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden in Abschnitt 5.1 ausführlich dargestellt.

Das Potential bleibt bei einer Isotopenänderung an sich gleich ($V(\vec{q}) = V'(\vec{q}')$), jedoch gilt dies nur für ein vollständiges Potential. YAGI *et al.*[92] zeigten dabei, dass, im Gegensatz zu einer Taylor-Entwicklung, eine Mehrmodenentwicklung die Ordnung des Polynoms bei der Transformation nicht beibehält. Als einfaches Beispiel wird eine unitäre Transformation betrachtet

$$\vec{q}' = \mathbf{U}\,\vec{q} \tag{4.33}$$

und der 1D Potentialbeitrag einer Mehrmodenentwicklung

$$V(\vec{q}') = \sum_{i}^{3N-6} \sum_{r}^{n_p} p_r'^{(i)} q_i'^{r}. \tag{4.34}$$

Wird in diese Entwicklung die Transformation aus Gl. 4.33 eingesetzt und aus Gründen der Darstellbarkeit die maximale Ordnung des Polynoms auf 2 gesetzt ($n_p = 2$), ergibt sich folgende Darstellung des Potentials:

$$V(\vec{q}) = \sum_{i}^{3N-6} \sum_{r}^{2} p_r'^{(i)} \left(\sum_{a}^{3N-6} u_{ia} q_a \right)^r \tag{4.35}$$

$$= \sum_{a}^{3N-6} \sum_{i}^{3N-6} p_1'^{(i)} u_{ia} q_a + \sum_{ab}^{3N-6} \sum_{i}^{3N} p_2'^{(i)} u_{ia} u_{ib} q_a q_b \tag{4.36}$$

$$= \sum_{a}^{3N-6} p_1^{(a)} q_a + \sum_{ab}^{3N-6} p_2^{(ab)} q_a q_b \tag{4.37}$$

Der zweite Term in Gl. 4.37 ist dabei ein 2D-Kopplungsterm. Da die Transformation jedoch von einem reinen 1D Potentialbeitrag begonnen wurde, wird also die Ordnung der Kopplungsbeiträge bei der Transformation nicht beibehalten. Es werden immer höhere, aber auch niedrigere Kopplungen erzeugt. So kann beispielsweise ein 1D Potentialbeitrag einen 4D Kopplungsbeitrag beinhalten und umgekehrt. Aus diesem Grund ist es nötig, eine Analyse der erweiterten Duschinsky-Transformation durchzuführen, um zu erkennen, wann VRCs und höhere Kopplungen des Potentials benötigt werden, um das neue Potential ausreichend darstellen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die vorgestellten Transformationen und die Berechnung der VRCs in das Programmpaket MOLPRO implementiert. Daher folgen nun noch ein paar technische Aspekte der Implementation. Die Analyse der erweiterten Duschinsky-Transformation erfolgt dabei folgendermaßen. Zunächst wird das größte Element der Duschinsky-Matrix $\bar{s}_{ab}^{\max}$ gesucht. Dies ist nötig, da bei einer Massenänderung die Determinante der Matrix $\bar{\mathbf{S}}$ ungleich Eins ist. Um zu entscheiden, ob VRCs benötigt werden

oder nicht, kann die Quadratwurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung (RMSD) des Rotations-Schwingungsblocks $\bar{\mathbf{S}}_{\text{rot-vib}}$ berechnet werden. Ist dieser Wert größer als 20% von $\bar{s}_{ab}^{\max}$, sollten die VRC-Potentialbeiträge bei der Transformation berücksichtigt werden, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten. Des weiteren kann bestimmt werden, bis zu welchem Kopplungsgrad n_{Dim} die ursprünliche PES geführt werden muss, um in der neuen Darstellung eine n'_{Dim}-dimensionale Kopplungsfläche darzustellen. Diese Analyse ist sehr wichtig, da die Ordnung bei der Transformation nicht erhalten bleibt. Dafür wird zunächst die ganze Zahl $\xi_{i'}^{i,j,\ldots,n_{\text{Dim}}}$ bestimmt, die angibt, ob die Kopplung zwischen den Moden $i, j, k, \ldots, n_{\text{Dim}}$ im alten Koordinatensystem zur Mode i' im neuen Koordinatensystem beiträgt ($\xi_{i'}^{i,j,\ldots,n_{\text{Dim}}} > 0$) oder nicht ($\xi_{i'}^{i,j,\ldots,n_{\text{Dim}}} = 0$). Dabei wird die ganze Zahl folgendermaßen bestimmt:

$$\xi_{i'}^{i,j,\ldots,n_{\text{Dim}}} = \sum_{l \in \{i,j,\ldots,n_{\text{Dim}}\}}^{3N-6} \text{Int}\left(\frac{|\bar{s}_{i'l}|}{r_{\text{th}} \cdot \bar{s}_{ab}^{\max}}\right) \tag{4.38}$$

Über den Schwellwert r_{th} lässt sich diese Analyse steuern. Als sinnvollen Wert, wird hier standardmäßig 30% verwendet. Anschließend muss noch über die Anzahl der neuen Kopplungen n'_{Dim} summiert werden, um eine Anzahl der benötigten Kopplungen im alten System $\Xi_{i,j,\ldots,n_{\text{Dim}}}^{n'_{\text{Dim}}}$ zu erhalten.

$$\Xi_{i,j,\ldots,n_{\text{Dim}}}^{n'_{\text{Dim}}} = \sum_{l' \in \{i',j',\ldots,n'_{\text{Dim}}\}}^{n'_{\text{Dim}}} \min\left(1, \xi_{i'}^{i,j,\ldots,n_{\text{Dim}}}\right) \tag{4.39}$$

Mit dieser Analyse kann nun, bevor auch nur ein einziger *ab initio* Punkt für die PES gerechnet wird, entschieden werden, ob VRCs wichtig sind und wie hoch die Kopplungen berechnet werden müssten. Andererseits kann damit auch vorhergesagt werden, ob eine schon gerechnete PES die nötigen Voraussetzungen erfüllt, um in einer benötigten Transformation als Ausgangspunkt zu dienen.
Weiter ist leicht zu erkennen, dass die Transformation in Gl. 4.32 aufwändig werden kann, da immer über alle Moden und Polynomordnungen summiert werden muss. Da viele transformierte Koordinaten q'_i jedoch Nullelemente sind (durch ein kleines Kopplungselement $\bar{s}_{ia}$), kann hier ein sinnvoller Schwellwert verwendet werden, ab wann die Koordinate q'_i vernachlässigt wird und somit ein Element der Schleife $\sum_i^{3N-6}$ übersprungen werden kann. Ist konkret die neue Koordinate q'_i kleiner als 10^{-8}, wird sie in der Berechnung des neuen Potentials vernachlässigt.

4.2 Modellierung höherer Kopplungsflächen

In diesem Abschnitt wird das Problem der Berechnung höherer Kopplungsflächen näher betrachtet, welche bei einer Berücksichtigung der VRCs benötigt werden könnten. Verschiedene Näherungen wurden dabei schon in Abschnitt 2.4.1 beschrieben. An dieser Stelle wird die *reference-geometry Harris-Foulkes* (RGHF)-Methode genauer vorgestellt, welche in diesem Kontext zum ersten Mal innerhalb dieser Arbeit verwendet wurde. Um den Rahmen für diese Theorie zu schaffen, muss zunächst auf die Dichtefunktionaltheorie näher eingegangen werden, was im folgenden Abschnitt in einem Exkurs erfolgt.[e]

4.2.1 Exkurs: Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Ausgangspunkt für die Dichtefunktionaltheorie (DFT), wie sie heute Anwendung findet, ist das Theorem von Hohenberg und Kohn. Die zentrale Aussage davon ist, dass die Grundzustandsenergie komplett durch die Elektronendichte beschrieben werden kann.[94] Eine „intuitive“ Erklärung dafür lieferte Wilson:[14]

- Das Integral der Elektronendichte über den gesamten Raum gibt die Anzahl der Elektronen wieder.
- Die Position der Kerne können durch die Spitzen (*cusp*) in der Elektronendichte bestimmt werden.
- Der *cusp* gibt weiterhin Aufschluss über die Ladung des entsprechenden Kerns.

Somit enthält die Elektronendichte alle Informationen, die für die Bestimmung der Gesamtenergie benötigt werden. Der entscheidende Vorteil dieses Vorgehens gegenüber wellenfunktionsbasierten Methoden ist die Anzahl an Freiheitsgraden. Um die Elektronendichte beschreiben zu können, reichen die drei Raumrichtungen vollkommen aus, während die Wellenfunktion immer von der Anzahl der Elektronen, also $3N$, abhängt.[f] Leider ist bislang der exakte Zusammenhang zwischen der Elektronendichte und der Energie des Systems nicht bekannt. Jedoch sind Funktionale bekannt, die diesen Zusammenhang mit unterschiedlicher Genauigkeit verbinden. Weiterhin wird jedoch angenommen, dass es für den exakten Zusammenhang ein Funktional existieren muss, es aber bislang noch nicht gefunden wurde.[95–100]

[e] Der Abschnitt über DFT orientiert sich dabei an der Darstellung aus der Diplomarbeit[93] des Verfassers.
[f] Der Spin wird dabei weiterhin vernachlässigt.

Kohn-Sham-Theorie

Frühe Versuche, die Energie als Funktional der Elektronendichte auszudrücken, lieferten keine guten Ergebnisse. Auch Optimierungsvorschläge durch Reihenentwicklungen der kinetischen und der Austauschenergie konnten das Problem nicht lösen. Die große Schwierigkeit bei diesen orbitalfreien Methoden ist die schlechte Beschreibung der kinetischen Energie. Somit spalteten 1965 KOHN und SHAM die kinetische Energie in zwei Teile auf. Der Großteil der kinetischen Energie soll dabei exakt beschreibbar sein, während der zweite Teil lediglich eine kleine Korrektur zur kinetischen Energie darstellt. Um den exakten Teil der kinetischen Energie berechnen zu können, führten sie Orbitale ein. Zum einen müssen nun wieder $3N$ Freiheitsgrade bei der Berechnung berücksichtigt werden. Zum anderen muss die Elektronenkorrelation separat berechnet werden.[101] Analog zur Hartree-Fock Theorie wird ein Referenzsystem definiert, welches keine direkte Wechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigt. Dieser Hamilton-Operator ist wie folgt definiert:

$$\hat{H}_S = -\sum_{i}^{N} \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i}^{N} V^{(\mathrm{ext})}(\vec{r}_i) \tag{4.40}$$

Dabei beschreibt das externe Potential $V^{(\mathrm{ext})}$ genähert die Wechselwirkung der Elektronen. Somit kann die Schrödinger-Gleichung mit Hilfe einer Slater-Determinante gelöst werden und die kinetische Energie kann mit dieser Wellenfunktion exakt ausgerechnet werden.

$$T_{\mathrm{S}} = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_i \middle| -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \middle| \phi_i \right\rangle \tag{4.41}$$

Durch die Vernachlässigung der direkten Elektron-Elektron Wechselwirkung muss jedoch der Gesamtenergie noch ein Zusatzterm hinzugefügt werden, das sogenannte Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$.

$$E_{\mathrm{KS}}[\rho] = T_{\mathrm{S}}[\rho] + E_{\mathrm{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\mathrm{xc}}[\rho] \tag{4.42}$$

$$E_{\mathrm{xc}}[\rho] = \underbrace{T[\rho] - T_{\mathrm{S}}[\rho]}_{\Delta T} + \underbrace{E_{\mathrm{ee}}[\rho] - J[\rho]}_{\Delta E_{\mathrm{ee}}} \tag{4.43}$$

Dieses Funktional entält also die Korrektur zur kinetischen Energie $T_{\mathrm{S}}[\rho]$ und zur Coulombenergie $J[\rho]$. Bis zu diesem Punkt wurde noch keine Näherung eingeführt und die Berechnung der Energie E_{KS} ist exakt. Jedoch stehen dem zwei Probleme gegenüber.

Zum einen muss für die Beschreibung der Wellenfunktion eine endliche Basis eingeführt werden, zum anderen ist das Funktional $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$ nicht bekannt (siehe nächster Abschnitt). In dieser Methode müssen also Näherungen bei der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation verwendet werden. Da die Korrelation im Normalfall nicht mehr als 10% der Gesamtenergie ausmacht, können gute Näherungen sehr gute Ergebnisse liefern. Im Vergleich dazu müssen orbitalfreie Methoden Näherungen bei der Berechnung der kinetischen Energie einführen, was zu viel größeren Fehlern führt. Zusammengefasst kann also gesagt werden, dass die Kohn-Sham Methode trotz der Erhöhung von 3 auf $3N$ Freiheitsgrade effizienter genutzt werden kann.

Ansätze für das Austausch-Korrelations-Funktional

Die Entwicklung von konkreten Austausch-Korrelations-Funktionalen $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$ erweist sich als schwierig, da nicht genau bekannt ist, wie dieses Funktional auszusehen hat. Es wurden wohl schon einige Eigenschaften abgeleitet, die das Funktional erfüllen muss, jedoch sind dies eher Bruchstücke als ein Gesamtbild.[102] Dadurch ist es auch nicht möglich, die Wahl des Funktionals durch Veränderung eines bestimmten Parameters kontinuierlich zu verbessern, wie es in wellenfunktionsbasierten Methoden normalerweise der Fall ist. Ein Versuch trotz dieser Unkenntnis eine Hierarchie aufzustellen, stellt die Jacobs-Leiter[103,104] dar (siehe Tabelle 4.1). Dabei wird einfach nach der Anzahl an Variablen sortiert, welche in die Berechnung des Funktionals einfließen. Dies spiegelt jedoch nicht immer die

Tabelle 4.1: Jacobs-Leiter für Austausch-Korrelations-Funktionale nach Perdew.

Stufe	Name	Variablen	Beispiele
1	Lokale Dichte	ρ	LDA, LSDA, X_α
2	GGA	ρ, $\nabla\rho$	BLYP, OPTX, OLYP, PW86, PW91, PBE
3	Meta-GGA	ρ, $\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$ oder τ	BR, B95, PKZB
4	Hyper-GGA	ρ, $\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$ oder τ, *HF*-Austausch	ACM, B3LYP, B3PW91, PBE0
5	verallgemeinerte RPA	ρ, $\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$ oder τ, *HF*-Austausch, virtuelle Orbitale	OEP2

Genauigkeit des Funktionals wider. Für eine nährere Beschreibung der einzelnen Stufen wird auf das Lehrbuch von JENSEN[14] verwiesen.

4.2.2 *Reference-geometry Harris-Foulkes* (RGHF)

Die Kohn-Sham (KS)-Methode benötigt in etwa den gleichen Rechenaufwand wie HF.[g] Durch Modellierungen innerhalb des KS-Verfahrens kann dieser Aufwand verringert werden, wie beispielsweise durch nicht-selbstkonsistente DFT-Verfahren. Dabei werden nur einzelne Energieberechnungen mit einer modellierten Elektronendichte durchgeführt.[105–109] Innerhalb des KS-Verfahrens werden zwei unterschiedliche Elektronendichten verwendet. Zum einen eine *input* Dichte ρ^{in}, welche für die Generierung des effektiven Potentials v_{eff} verwendet wird. Zum anderen wird eine *output* Dichte, welche die KS-Gleichung diagonalisiert, verwendet. Dabei besitzt das KS-Verfahren folgende Residualgleichung mit der bestmöglich konvergierten Elektronendichte ρ^{KS}.

$$\Delta\rho^{\text{out}} = \rho^{\text{out}} - \rho^{\text{KS}} \tag{4.44}$$

Wird nun auf die Selbstkonsistenz verzichtet, können die Iterationsschritte eingespart werden (i. d. R. 10 Iterationen bis zur Konvergenz). HARRIS[110] und FOULKES *et al.*[111] entwickelten unabhängig voneinander einen zur KS-Theorie ähnlichen Energieausdruck $E_{\text{H,F}}$. Dessen Residualgleichung ergibt sich dabei zu

$$\Delta\rho^{\text{in}} = \rho^{\text{in}} - \rho^{\text{KS}}. \tag{4.45}$$

Da das Harris-Foulkes-Verfahren nicht variationell ist, muss die Energie keine obere Schranke darstellen. Meist ist sie sogar niedriger als die exakte Energie.[111] Mit dieser *input* Dichte ρ^{in} kann nun der Energieausdruck des Harris-Foulkes-Verfahrens ausgedrückt werden:

$$E_{\text{H,F}}[\rho^{\text{in}}] = \sum_{i}^{n} \epsilon_i - \frac{1}{2}\int \rho^{\text{in}}(\vec{r}) v_J^{\text{in}}(\vec{r})\,\mathrm{d}\,\vec{r} - \int \rho^{\text{in}}(\vec{r}) v_{\text{xc}}^{\text{in}}(\vec{r})\,\mathrm{d}\,\vec{r} + E_{\text{xc}}[\rho^{\text{in}}] \tag{4.46}$$

In dieser Gleichung wird das Coulombpotential v_J^{in} und das Austausch-Korrelations-Potential $v_{\text{xc}}^{\text{in}}$ über die *input* Dichte ρ^{in} bestimmt. Die Eigenwerte ϵ_i sind dabei die Lösungen der KS-Gleichungen, wobei das effektive Potential $v_{\text{eff}} = v_{\text{eff}}[\rho^{\text{in}}] = v_{\text{ext}} + v_J^{\text{in}} + v_{\text{xc}}^{\text{in}}$ so definiert ist, dass die Orbitale ψ_i mit der *output* Dichte ρ^{out} korrespondieren. Um einen

[g] Dies ist natürlich vom verwendeten Austausch-Korrelations-Funktional abhängig.

direkten Vergleich des KS-Verfahrens zum Harris-Foulkes-Verfahren zu erhalten, sollte folgende Betrachtung vorgenommen werden. Die Energie $E_{\mathrm{H,F}}$ ist als Funktional der Dichte ρ^{in} definiert, welche das effektive Potential v_{eff} aufbaut, wohingegen die Energie E_{KS} ein Funktional der Dichte ρ^{out} ist, welche aus dem effektiven Potential v_{eff} aufgebaut wird. Mit diesen Überlegungen kann eine quantitative Analyse der Fehler des Harris-Foulkes-Verfahrens durchgeführt werden. Diese Analyse, sowie eine Herleitung der Gleichung 4.46, ist in der Arbeit von FOULKES und HAYDOCK[111] zu finden.

Vor nicht allzu langer Zeit entwickelte BELLCHAMBERS und MANBY diese Methode weiter und verwendeten diese Näherung, um aus einer Referenzstruktur die Energie ähnlicher Strukturen zu berechnen, die sogenannte *reference-geometry Harris-Foulkes* (RGHF)-Methode[86] und implementierten diese in das Programmpaket MOLPRO. Dazu wird zunächst die Referenzdichte ρ^{ref} an einer beliebigen Struktur[h] bestimmt, indem eine vollständige KS-Rechnung an diesem Punkt durchgeführt wird. Um nun verschieden ausgelenkte Strukturen berechnen zu können, wird diese Referenzdichte in atomare Anteile zerlegt.

$$\rho^{\mathrm{ref}} = \sum_{\eta}^{N} \rho_{\eta}^{\mathrm{ref}} \tag{4.47}$$

Um diese Dichten für jedes Atom η zu bestimmen, können zum Beispiel sphärische Atomorbitale oder *stockholder* Atome[112] verwendet werden. In dieser Arbeit werden ausschließlich erstere verwendet. Aus diesen Dichteanteilen $\rho_{\eta}^{\mathrm{ref}}$ kann nun für eine beliebig ausgelenkte Struktur eine genäherte Dichte $\tilde{\rho}$ bestimmt werden. Für kleine Auslenkungen, wie sie bei der Bestimmung der PES verwendet werden, sollte sich die Dichte an den Atomen nicht wesentlich ändern und die RGHF-Methode liefert Energien nahe einer entsprechenden KS-Energie (diese Energie stellt immer das Limit der RGHF-Näherung dar). Andererseits sollte bei großen Dichteänderungen, also großen Polarisierbarkeiten, während der Auslenkung diese Näherung versagen. BELLCHAMBERS und MANBY zeigten für einen kleinen Testsatz, dass diese Methode einen typischen Fehler für Biege-, Streck- und Torsionsschwingungen um die 8 kJ/mol besitzt. Da bei der Berechnung von Potentialflächen sehr viele Punkte bestimmt werden müssen (siehe 2.4.1), bietet die RGHF-Methode einen entscheidenden Vorteil. Die Elektronendichte muss dabei nur ein einziges Mal für die Referenzdichte ρ^{ref} konvergiert werden und somit kann die große Anzahl an Gitterpunkten zur PES-Beschreibung sinnvoll modelliert werden. Ein ausführlicher Test dieser Methode ist in Abschnitt 5.2 zu finden.

[h] Bei der PES-Bestimmung bietet sich dabei die Gleichgewichtsstruktur an.

Mittelung der Dichte

Bei Untersuchungen von Bellchambers und Manby von harmonischen Streck- und Biegeschwingungen stellten sie fest, dass die Fehler stark von der Art der Schwingung abhängen. So wird eine asymmetrische Streckschwingung deutlich besser beschrieben, als die symmetrische. Dies ist auch einfach zu verstehen, wenn man sich überlegt, wie die neuen Dichten berechnet werden. Dabei wird bei einer Auslenkung die Dichte an einem Atomzentrum *nicht* verändert, sondern nur die Position des Dichtebeitrags zur Gesamtdichte. Somit kann sich z. B. die Partialladung an einem Atom während der Auslenkung nicht ändern. Dies stimmt auch näherungsweise für die asymmetrische Streckschwingung im Vergleich zur symmetrischen. Als Konsequenz dieser Überlegung ist auch verständlich, warum die Rotationsbarriere der OH-Gruppe an einem Phenolmolekül nur mit einem Fehler von ca. 2 kJ/mol genau beschrieben werden kann. Um diesen Fehler zu verringern, wurde von den Autoren ein Konzept erstellt, welches eine verbesserte Referenzdichte ρ^{ref} erzeugt. Dazu wurden 8 Referenzdichten erzeugt, in dem die OH-Gruppe jeweils um 45° gedreht wurde. Diese 8 Dichten können zu einer gemittelten Referenzdichte $\tilde{\rho}^{\text{ref}}$ zusammengefasst werden und in dieser *multi-reference-geometry Harris-Foulkes* (mRGHF)-Methode konnte der Fehler der Rotationsbarriere auf unter 0.5 kJ/mol reduziert werden.

Da diese *multi-reference-geometry Harris-Foulkes* (mRGHF)-Methode das Problem mit den statischen Ladungen reduzieren kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob eine solche Mittelung von verschiedenen Dichten auch bei der Berechnung von PES verwendet werden kann. Dazu wurden zwei verschiedene Ansätze untersucht, welche in Abb. 4.3 für eine 2D Kopplungsfläche graphisch dargestellt sind. Im ersten Ansatz (Methode 1) werden zwei weitere Referenzdichten pro Mode bestimmt, eine auf der positiven Achse und die zweite bei dem selben Wert auf der negativen Achse. Somit gibt es für einen 2D Punkt drei verschiedene Referenzdichten in jedem Quadranten (siehe Abb. 4.3, links). Der Faktor λ gibt dabei den Prozentwert zwischen der Referenzdichte der Gleichgewichtsstruktur ρ_0^{ref} und der zusätzlichen Referenzdichte ρ_i^1 entlang der Auslenkung q_i an. Dasselbe gilt für den Faktor μ entlang der Auslenkung q_j. Zur Erhaltung der Norm werden die Faktoren auf Werte zwischen 0 und 1 beschränkt. Mit diesen beiden Faktoren kann nun eine gemittelte Dichte $\tilde{\rho}_{ij}^{\lambda\mu}$ für den entsprechenden 2D Punkt konstruiert werden und für die mRGHF-Rechnung verwendet werden. Dabei wird die gemittelte Referenz-

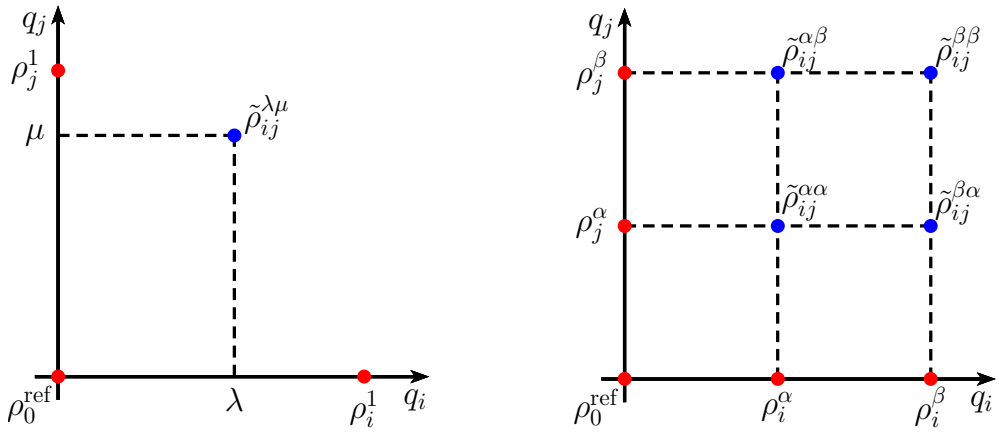

Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der mRGHF-Methode für PES. Links: Methode 1 mit zwei Referenzdichten pro Mode. Rechts: Methode 2 mit verschiedenen Referenzdichten, welche an jeder Auslenkungsstruktur entlang des 1D Potentials bestimmt wurden. Die roten Punkte stellen dabei die unterschiedlichen Referenzpunkte dar, während die blauen Punkte die gemittelten Dichten darstellen.

dichte folgendermaßen konstruiert:

$$\tilde{\rho}_{ij}^{\lambda\mu} = (1-\lambda)(1-\mu)\rho_0^{\mathrm{ref}} + \left(\lambda - \frac{1}{2}\lambda\mu\right)\rho_i^1 + \left(\mu - \frac{1}{2}\lambda\mu\right)\rho_j^1 \tag{4.48}$$

Diese Mittelung kann einfach auf 3D Kopplungsflächen erweitert werden (siehe Anhang C). Bei dem zweiten Ansatz (Methode 2) wird bei jedem gerechneten 1D Gitterpunkt α auch eine Referenzdichte ρ_i^α bestimmt. Somit kann für jeden höheren Kopplungbeitrag eine eigene Referenzdichte

$$\tilde{\rho}_{ij}^{\alpha\beta} = \omega_\alpha \rho_i^\alpha + \omega_\beta \rho_j^\beta \tag{4.49}$$

mit den beiden Faktoren

$$\omega_\alpha = \frac{(q_i^\alpha)^2}{(q_i^\alpha)^2 + (q_j^\beta)^2} \qquad \text{und} \qquad \omega_\beta = \frac{(q_j^\beta)^2}{(q_i^\alpha)^2 + (q_j^\beta)^2}$$

erzeugt werden.[i] Auch diese Methode kann ohne weiteres auf 3D Kopplungsflächen erweitert werden (siehe Anhang C). An dieser Stelle sei schon vorweggenommen, dass der

[i] Eine ähnliche Mittelung im Rahmen von PES-Berechnungen führte Matito *et al.* im Zusamenhang mit Taylorentwicklungen durch.[41]

mRGHF-Ansatz für die PES-Bestimmung nicht adäquat funktioniert und leider schlechtere Ergebnisse liefert, als die entsprechende Referenzrechnung, bei welcher nur die Referenzdichte der Gleichgewichtsstruktur verwendet wurde. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Abschnitt 5.2 vorgestellt.

4.3 Photoelektronenspektren

In Abschnitt 2.5 wurden schon verschiedene harmonische und anharmonische Methoden vorgestellt, um Franck-Condon Faktoren (FCFs) zu bestimmen, welche die Grundlage zur Simulation eines Photoelektronenspektrum bilden. In diesem Kapitel wird zunächst eine Methode vorgestellt, welche die Überlappungsintegrale mehrdimensional berechnet. Da dies jedoch nur für dreiatomige Moleküle sinnvoll ist, wird als nächstes dargestellt, wie ohne viel Aufwand die Überlappungsintegrale eindimensional berechnet werden können. Abschließend wird gezeigt, wie man eine gute Vorauswahl an zu berechnenden FCFs treffen kann.

4.3.1 Mehrdimensionale Bestimmung von FCF

Lösung nach Doktorov

Wenn eine verallgemeinerte Beschreibung der Normalkoordinaten verwendet wird, sind die Koordinaten zwischen zwei unterschiedlichen elektronischen Koordinaten in der Regel nicht parallel.[j] Für eine exakte Beschreibung der Überlappungsintegrale muss dann die Duschinsky-Transformation beachtet werden. Da bei photochemischen Prozessen die Masse der Atome näherungsweise erhalten bleibt, ist der Rotations-Schwingungsblock $\mathbf{S}_{\text{rot-vib}}$ und die Verschiebung des Schwerpunktes $\vec{t}$ gleich Null und die erweiterte Duschinsky-Transformation (Gl. 4.16) reduziert sich zur literaturbekannten Duschinsky-Transformation

$$\vec{q}'_{\text{vib}} = \mathbf{L}^{t}_{\text{vib}}\,\mathbf{M}^{1/2}\,\mathbf{T}_0\,\mathbf{M}^{-1/2}\,\mathbf{L}_{\text{vib}}\,\vec{q}_{\text{vib}} + \mathbf{L}'^{t}_{\text{vib}}\,\mathbf{M}^{1/2}\,[\mathbf{T}_0\,\vec{r}_0 - \vec{r}\,'_0] \tag{4.50}$$

$$\vec{q}' = \mathbf{S}\,\vec{q} + \vec{d}. \tag{4.51}$$

[j] Bei gewissen Übergängen, wie z. B. bei $CF_3 \rightarrow CF_3^+$, kann von dieser Regel abgewichen werden.[76]

Diese Gleichung wurde schon in Abschnitt 2.5.2 verwendet, um im Rahmen der harmonischen Lösung nach DOKTOROV *et al.*[70,71] die Transformation zwischen den Koordinatensystemen zu berücksichtigen. Dieser Ansatz wurde von HUH *et al.*[82] auf anharmonische Wellenfunktionen übertragen. Dabei ergibt sich das zu lösende Franck-Condon Integral für VCI-Wellenfunktionen Ψ zu

$$\langle \Psi' | \Psi \rangle = \sum_{\iota'}^{N'_{\mathrm{Konf}}} \sum_{\iota}^{N_{\mathrm{Konf}}} b'_{\iota'} b_{\iota} \left\langle \phi'^{(\iota')} \middle| \phi^{(\iota)} \right\rangle \tag{4.52}$$

mit dem Überlappungsintegral der VSCF-Wellenfunktionen

$$\left\langle \phi'^{(\iota')} \middle| \phi^{(\iota)} \right\rangle = \sum_{\vec{\mu}',\vec{\mu}}^{N_{\mathrm{fun}}^{(3N-6)}} \left(c_{\mu'_i}^{\prime(\iota')} c_{\mu_i}^{(\iota)} \right) \left\langle \chi_{\mu'_i}^{(\iota')} \middle| \chi_{\mu_i}^{(\iota)} \right\rangle . \tag{4.53}$$

Werden als Basisfunktionen χ_{μ_i} verteilte Gauß-Funktionen verwendet, kann das Integral von DOKTOROV *et al.* für den 0-0 Übergang verwendet werden, um das Überlappungsintegral zwischen den Basisfunktionen $\left\langle \chi_{\mu'_i}^{(\iota')} \middle| \chi_{\mu_i}^{(\iota)} \right\rangle$ zu berechnen, da Gauß-Funktionen eine vergleichbare Form zu harmonischen Oszillatorfunktionen besitzen.

$$\left\langle \chi_{\mu'_i}^{(\iota')} \middle| \chi_{\mu_i}^{(\iota)} \right\rangle = 2^{(3N-6)/2} |\det(\mathbf{R})|^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{2} \vec{\delta}^{\,t} (\mathbf{1} - \mathbf{P}) \, \vec{\delta} \right] \tag{4.54}$$

mit

$$\mathbf{\Omega} = \mathrm{diag}(2A_{\mu_i}, \ldots, 2A_{\mu_{3N-6}})^{1/2} \tag{4.55}$$

$$\mathbf{R} = (\mathbf{1} + \mathbf{J}^t \, \mathbf{J})^{-1} \, \mathbf{J}^t \tag{4.56}$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{J} (\mathbf{1} + \mathbf{J}^t \, \mathbf{J})^{-1} \, \mathbf{J}^t \tag{4.57}$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{\Omega}' \, \mathbf{S} \, \mathbf{\Omega}^{-1} \tag{4.58}$$

$$\vec{\delta} = \mathbf{\Omega} \, \vec{d} \tag{4.59}$$

Da die Anregung der Schwingungswellenfunktion einfach über die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten b_ι bzw. $c_{\mu_i}^{(\iota)}$ geschieht, muss an dieser Stelle keine Rekursion vorgenommen werden und es reicht vollkommen aus, die Integrale über die Basisfunktionen zu berechnen. Somit erscheint es zunächst, als ob die Berechnung der Franck-Condon Integrale einfacher ist im Vergleich zur harmonischen Näherung. Dieser Eindruck trügt jedoch. Da die Überlappungsintegrale zwischen *allen* Basisfunktionen berechnet werden müssen ($\sum_{\vec{\mu}',\vec{\mu}}^{N_{\mathrm{fun}}^{(3N-6)}}$), ist die Anzahl der zu lösenden Integrale sehr, sehr groß.[k] Es ist üblich, 20

[k] Die Darstellung der Summe mit dem Laufindex $\vec{\mu}$ meint dabei eine Summe über alle möglichen Kombinationsmöglichkeiten der Basisfunktionen.

solcher Basisfunktionen pro Mode zu verwenden. Somit ergeben sich für ein dreiatomiges Molekül schon $20^{(2\cdot3)} = 64\,000\,000$ Integrale und für ein vieratomiges Moleküle unlösbare $20^{(2\cdot6)} = 4096 \cdot 10^{12}$ Integrale. Diese Anzahl kann zum einen durch ein von Huh *et al.*[82] entwickeltes δ-Kriterium verringern werden und zum anderen können Basisfunktionen am Rand der Wellenfunktionen vernachlässigt werden.[113] Das δ-Kriterium

$$\left\langle \chi_{\mu_i'}^{(\iota')} \middle| \chi_{\mu_i}^{(\iota)} \right\rangle \leqslant \exp\left[-\frac{1}{4}||\,\vec{\delta}||^2\right] \tag{4.60}$$

nutzt dabei den lokalen Charakter und die Normierung der verteilten Gauß-Funktionen aus, da der δ Vektor die Verschiebung zwischen den Basisfunktionen χ_{μ_i} enthält. Der zweite Aspekt nutzt aus, dass die Wellenfunktionen am Rand gegen Null streben müssen. Vor allem die Grundzustandswellenfunktion fällt dabei sehr schnell auf Null zurück. Somit kann hier auch der lokale Charakter der verteilten Gauß-Funktionen ausgenutzt werden, um eine gewisse Anzahl von Randfunktionen zu vernachlässigen (siehe Abb. 4.4). Als

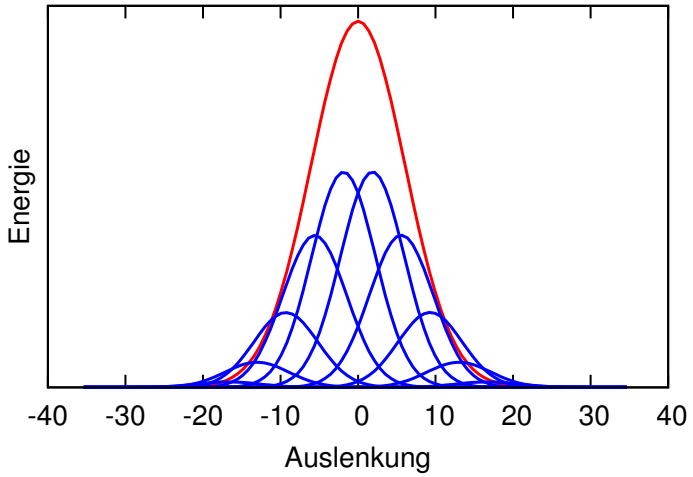

Abbildung 4.4: Modal $\varphi_i^{(I)}$ (rot) eines Grundzustandes dargestellt mit der verteilten Gauß-Basis χ_{μ_i} (blau), welche mit den VSCF-Koeffizienten $c_{\mu_i}^{(I)}$ gewichtet wurden. Dabei wurden 20 verteilte Gauß-Funktionen χ_{μ_i} verwendet.

einfaches Kriterium für diese Vernachlässigung werden die Betragsquadrate der VSCF-Koeffizienten $|c_{\mu_i}^{(I)}|^2$ verwendet. Doch selbst mit diesen Näherungen kann die enorme Zahl an Integralen kaum verringert werden. Jedoch kann diese Methode verwendet werden, um als Referenz zu dienen. Da die Methode nach Doktorov die Duschinsky-Transformation vollständig berücksichtigt, ist diese Methode eine sehr genaue Methode.

Der Trick des Winkeladditionstheorems

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach anderen Methoden gesucht, welche die mehrdimensionalen Integrale lösen kann. Die problematische Stelle bei den Gauß-Funktionen ist die quadratische Abhängigkeit der Normalkoordinaten $\vec{q}'$ im Exponenten, weswegen die Integrale immer simultan gelöst werden müssen.

$$\exp\left\{-A'_{\mu'_i}\left(q'_i - \tilde{q}'_{\mu'_i}\right)^2\right\} = \exp\left\{-A'_{\mu'_i}\left(\sum_j^{3N-6} s_{ij}q_j - \tilde{q}'_{\mu'_i} + d_i\right)^2\right\} \tag{4.61}$$

Um dieses Problem zu umgehen, können Sinusfunktionen als Basisfunktionen verwendet werden.

$$\chi_{\mu_i} = \left(\frac{2}{L_i}\right)^{1/2} \sin\left[\frac{\pi\mu_i}{L_i}\left(q_i - a_i\right)\right] \tag{4.62}$$

Da die Sinusfunktion jedoch eine periodische Funktion ist, muss diese Funktion abschnittsweise definiert werden. Dies geschieht über die linke Grenze a_i und die rechte Grenze b_i, welche bei 20% über den äußersten Punkten des Potentials festgesetzt sind. Diese Verschiebung der Randpunkte ist nötig, da die Wellenfunktion an diesen Punkten jeweils Null ist. Bei Gauß-Funktionen ist dies aufgrund ihres Verlaufs nicht der Fall. Der Wert von 20% wurde dabei durch verschiedene numerische Tests bestimmt, in dem die Wellenfunktion mittels Gauß-Funktionen reproduziert wurden. Bei der mehrdimensionalen Integration hat diese Funktion den Vorteil, dass die einzelnen Koordinaten q_j der Summe in dem Argument der Sinusfunktion

$$\sin\left[\frac{\pi\mu'_i}{L'_i}\left(q'_i - a'_i)\right)\right] = \sin\left[\frac{\pi\mu'_i}{L'_i}\left(\sum_j^{(3N-6)} s_{ij}q'_j - a'_i + d_i)\right)\right] \tag{4.63}$$

einfach über die Winkeladditionstheoreme

$$\sin(x \pm y) = \sin x \cos y \pm \cos x \sin y \tag{4.64}$$

$$\cos(x \pm y) = \cos x \cos y \mp \sin x \sin y \tag{4.65}$$

getrennt werden können. Somit können die mehrdimensionalen Integrale $\left\langle \chi^{(\iota')}_{\mu'_i} \middle| \chi^{(\iota)}_{\mu_i} \right\rangle$ einfach gelöst werden, jedoch besteht weiterhin das Problem, dass zwischen allen verwendeten Basisfunktionen die Integrale berechnet werden müssen. Und da Sinusfunktionen für höhere Schwingungsmoden mehr Basisfunktionen benötigen als verteilte Gauß-Funktionen, müssen somit noch mehr Integrale berechnet werden, was zu einem deutlich

erhöhten Rechenaufwand im Vergleich zu den verteilten Gauß-Funktionen führt. Im Anhang D sind alle benötigten Schritte dargestellt, welche für die mehrdimensionale Berechnung der Franck-Condon Integrale benötigt werden. Zudem werden auch die speziellen Integrale für die Berechnung der VAM-Terme gezeigt, wenn Sinusfunktionen als Basisfunktionen verwendet werden. Auf Grund des erhöhten Aufwandes im Vergleich zu den verteilten Gauß-Funktionen musste dieser Ansatz aber wieder verworfen werden.

4.3.2 Eindimensionale Bestimmung von FCF

Da die mehrdimensionale Berechnung der Überlappungsintegrale nur für kleine Moleküle möglich ist, muss ein anderer Weg gefunden werden, dieses Problem zu lösen. Die einfachste Möglichkeit ist dabei, Produkte von eindimensionalen Integralen zu berechnen. Dabei muss jedoch gewährleistet sein, dass die zwei verschiedenen Sätze an Normalkoordinaten parallel ausgerichtet sind. Wird dies nicht gemacht, also die Duschinsky-Rotation vernachlässigt, ist dies die einfachste nur denkbare Näherung. Diese kann qualitativ gute Ergebnisse liefern, da die Duschinsky-Rotation meist nur eine kleine Rotation der Koordinaten bewirkt. Vor allem da meist die Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand erfolgt, kann diese Näherung den Übergang recht passabel beschreiben, wenn die komplette Rechnung in den Koordinaten des elektronischen Endzustandes erfolgt. Eine qualitative Analyse dieses Effektes wurde vor kurzem von Koziol *et al.*[114] vorgestellt

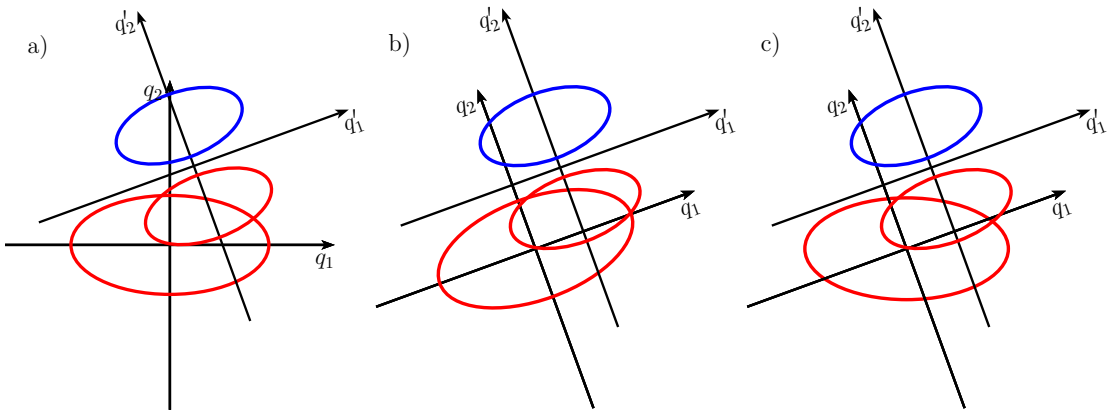

Abbildung 4.5: Schematische Betrachtung der Franck-Condon Integrale. Dabei ist in Abb. a) der korrekte Sachverhalt dargestellt, der mehrdimensional behandelt werden muss. In Abb. b) wird näherungsweise die Duschinsky-Rotation vernachlässigt, während Abb. c) den elektr. Anfangszustand in den Koordinaten des elektr. Endzustandes darstellt.

(siehe Abb. 4.5). Die erste Abb. 4.5a zeigt dabei den Sachverhalt, wie er mehrdimensional gelöst wird. Bei der zweiten Abb. 4.5b werden jeweils die richtigen Sätze an Normalkoordinaten verwendet, jedoch die Duschinsky-Rotation vernachlässigt.[1] Dadurch vereinfachen sich die Franck-Condon Integrale aus Gleichung 4.53 folgendermaßen:

$$\left\langle \phi'^{(\iota')} \middle| \phi^{(\iota)} \right\rangle = \prod_{i}^{3N-6} \sum_{\mu'_i,\mu_i}^{N_{\text{fun}}} c'^{(\iota')}_{\mu'_i} c^{(\iota)}_{\mu_i} \int \chi'_{\mu'_i} \chi_{\mu_i} \mathrm{d}q \tag{4.66}$$

Somit ist das Problem der Summe über alle Basisfunktionen und das Problem der mehrdimensionalen Integrale gelöst und die Franck-Condon Faktoren lassen sich sehr einfach bestimmen. Die eindimensionalen Integrale über die verteilten Gauß-Funktionen lassen sich nach Hamilton und Light[115] folgendermaßen lösen:

$$\int \chi'_{\mu'_i} \chi_{\mu_i} \mathrm{d}q = \sqrt{\pi} \left(A_{\mu'_i\mu_i} / B_{\mu'_i\mu_i} \right) \exp\left\{ -C_{\mu'_i\mu_i} \right\} \tag{4.67}$$

$$A_{\mu'_i\mu_i} = \left(4 A'_{\mu'_i} A_{\mu_i} / \pi^2 \right)^{1/4} \tag{4.68}$$

$$B_{\mu'_i\mu_i} = \left(A'_{\mu'_i} + A_{\mu_i} \right)^{1/2} \tag{4.69}$$

$$C_{\mu'_i\mu_i} = \left(A'_{\mu'_i} A_{\mu_i} / B^2_{\mu'_i\mu_i} \right) \left(\tilde{q}'_{\mu'_i} - \tilde{q}_{\mu_i} \right) \tag{4.70}$$

Bei diesem Vorgehen gibt es jedoch durch die nicht-Beachtung der Rotation gewisse Fehler. Dabei wird der Fehler jedoch nicht mehrere Größenordnungen betragen, wie in Abb. 4.5b leicht zu erkennen ist und qualitativ werden richtige Ergebnisse erhalten. Dies wird später ausgenutzt, um eine sinnvolle Vorselektion der FCFs zu gewährleisten (siehe Abschnitt 4.3.3).

Eine weitere wichtige Möglichkeit, eindimensionale Integrale berechnen zu können, dabei jedoch die Rotation zu berücksichtigen, ist in Abb. 4.5c dargestellt. Dabei werden beide PES in den Koordinaten des elektronischen Endzustandes berechnet. Prinzipiell könnten auch die Koordinaten des elektronischen Anfangszustandes verwendet werden, jedoch müssen dann größere Fehler in Kauf genommen werden. Da die Ausdehnung der Wellenfunktion von angeregten Schwingungszuständen normalerweise größer ist, als von Schwingungsgrundzuständen, wirken sich Fehler in den Randbereichen der PES stärker aus. Durch die falsche Wahl der Normalkoordinaten entstehen jedoch in diesen Randbereichen größere Fehler. Hauptsächlich liegt dies daran, dass bei einer nicht optimalen Wahl der Normalkoordinaten sich wichtige Potentialbeiträge in höhere Kopplungsterme verschieben, die in der Regel bei der Entwicklung vernachlässigt werden. Da für

[1] Die Verschiebungsvektor $\vec{d}$ wird dabei weiterhin berücksichtigt.

den elektronischen Anfangszustand jedoch nur die Schwingungswellenfunktion für den Grundzustand benötigt wird, kann hier die Entwicklung früher abgebrochen werden als bei angeregten Schwingungszuständen. Ist also die Entwicklung der PES *und* der Konfigurationsraum der VCI-Rechnung konvergiert, ist diese Methode ebenfalls exakt. Bei diesem Vorgehen gibt es jedoch zwei entscheidende Nachteile:

- Die PES muss für jeden elektronischen Übergang neu gerechnet werden.
- Es kann nicht abgeschätzt werden, ob die Entwicklung der PES ausreichend ist oder ob durch die anderen Normalkoordinaten große Fehler entstehen.

In Abschnitt 4.1.3 wurde eine Methode vorgestellt, bei der die PES in ein beliebiges Koordinatensystem gedreht werden kann. Somit können beide Probleme gelöst werden. Zunächst kann der elektronische Anfangszustand in den dafür optimierten Normalkoordinaten gerechnet werden und es können damit Referenzrechnungen für den Grundzustand durchgeführt werden. Anschließend kann die PES in das Koordinatensystem gedreht werden, welches für den Übergang benötigt wird. Die entsprechende Berechnung des Grundzustandes kann nun mit der in den anderen Koordinaten verglichen werden und somit kann sichergestellt werden, dass die darauf folgende Simulation des Photoelektronenspektrums verlässliche Ergebnisse liefert. Somit ist dieses Vorgehen eines der effektivsten Mittel, um Photoelektronenspektren anharmonisch zu simulieren. Dies ist jedoch erst durch die verallgemeinerte Koordinatentransformation, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, möglich geworden.

4.3.3 Vorauswahl der FCF

Da nun die Berechnung der einzelnen FCFs kein Problem mehr darstellt (siehe letzter Abschnitt), bleibt jedoch weiterhin das Problem der enormen Anzahl der zu berechnenden Faktoren bestehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde somit nach einer Möglichkeit gesucht, nur die wichtigen Übergänge berechnen zu müssen. Eine Möglichkeit für harmonische Schwingungswellenfunktionen bietet ein Verfahren von Jankowiak *et al.*,[74] welches über Summenregeln mit Hilfe der Rekursionsformel von Doktorov *et al.*[70,71] funktioniert. Da die harmonische Näherung jedoch höhere Anregungen oftmals nicht korrekt beschreiben kann, sollte ein anharmonisches Verfahren verwendet werden. Die einfachste Methode, anharmonische Effekte zu berücksichtigen, bietet die VSCF-Methode. Sie berechnet sehr

schnell die entsprechende Wellenfunktion[m] und auch die Berechnung der FCFs lässt sich eindimensional sehr effizient durchführen. Bei der Bestimmung von Franck-Condon Faktoren mit Hilfe von VSCF-Wellenfunktionen kann jedoch die PES nicht in ein anderes Koordinatensystem transformiert werden. Da die VSCF-Lösung keine Korrelation berücksichtigt, wird immer nur die Schwingung entlang der Normalkoordinate beschrieben. Somit verändert eine Transformation entscheidend den Charakter der Schwingung und die Ergebnisse wären unbrauchbar. In Abb. 4.5b ist jedoch gezeigt, dass selbst ohne Berücksichtigung der Duschinsky-Rotation die Ergebnisse qualitativ stimmen. Vor allem ist sehr häufig die Duschinsky-Rotation sehr gering, so dass sehr gute Ergebnisse zu erwarten sind. Somit können in kurzer Zeit eine große Menge an FCFs berechnet und analysiert werden. Dazu werden sie der Größe nach sortiert und typischerweise die 100 größten Werte werden automatisiert ausgewählt. Für diese Übergänge werden anschließend zustandsspezifische VCI-Rechnungen in den Duschinsky-transformierten Koordinaten durchgeführt mit denen dann das entsprechende Photoelektronenspektrum entsprechend genau simuliert werden kann. Da die Vorauswahl der FCFs ein entscheidender Schritt bei der Simulation von Photoelektronenspektren ist, sind die Fehler, welche bei der eindimensionalen Berechnung der FCFs *ohne* Berücksichtigung der Rotation entstehen, für das weitere Vorgehen wichtig. Aus diesem Grund wird in Abschnitt 5.3.3 eine quantitative Analyse der Auswirkung eine Duschinsky-Rotation auf ein entsprechendes Überlappungsintegral durchgeführt und ausgewertet. Dieser Test wird zeigen, dass die Rotation für den Grundzustand nur geringe Auswirkungen hat und somit das soeben beschriebene Verfahren zur Vorselektion sehr gute Ergebnisse liefert.

[m] Dabei werden die entsprechenden Rechnungen grundzustandsspezifisch durchgeführt.

5 Ergebnisse & Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dargestellt, welche zur Verifizierung der Implementierungen aus dem vorherigen Kapitel dienten. Dabei werden in jedem Abschnitt die verwendeten Methoden genannt, die für die Bestimmung der PES verwendet wurden. Bei *multi-level* Potentialen wird für jede Ordnung der PES (*level*) das Elektronenstrukturniveau explizit angegeben. Dabei werden zunächst die Ergebnisse für Isotopenverschiebungen dargestellt. Anschließend werden die Ergebnisse der Modellierungsmethode RGHF für höhere Kopplungsmoden gezeigt. Im letzten Abschnitt in diesem Kaptitel werden die Ergebnisse der Simulationen verschiedener Photoelektronenspektren gezeigt. Dabei wird an elementaren Untersuchungen mit der Duschinsky-Transformation begonnen, um die Methode der Wahl für die darauffolgenden Fallstudien zu verifizieren.

5.1 Isotopenverschiebungen

5.1.1 Verwendete Rechenmethoden

Die Durchführung aller nachfolgenden Rechnungen erfolgte mit einer Entwicklungsversion des Programmpakets MOLPRO.[9] Für die Bestimmung der Gleichgewichtsstrukturen wurde die CCSD(T)-F12a Methode und der Basissatz cc-pVTZ-F12 verwendet.[6,116] Als erster Schritt in der explizit-korrelierten Rechnung wird eine MP2-F12 Rechnung mit der MP2-F12/**3**C(`FIX`) Methode[117,118] durchgeführt. Als Auxiliarbasis wurden die Basissätze aug-cc-pVnZ/MP2FIT mit der Kardinalzahl n und als AO und RI Basissätze für die Lösung der Fock-Matrix die Basissätze cc-pVnZ/JKFIT genutzt.[119] Die Bestimmung der harmonischen Frequenzen und speziell der Normalkoordinaten, welche für die PES-Bestimmung benötigt werden, geschieht ebenfalls auf diesem Elektronenstrukturniveau (CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12).

Die entsprechenden Potentialhyperflächen wurden dabei, wenn nicht anders vermerkt, mittels eines *multi-level* Ansatzes (siehe Abschnitt 2.4.1) berechnet, wobei für die entsprechenden 1D Kopplungsterme wieder das CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 Niveau verwendet wurde und für die restlichen Kopplungsterme das CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12

Niveau. Die Potentialentwicklung beinhaltete dabei mindestens 3D Kopplungsterme. Die Berücksichtigung von 4D Kopplungen fand in bestimmten Fällen statt. Die Potentialfläche wurde dabei entlang jeder Normalkoordinate durch 16 Gitterpunkte repräsentiert. Aus dieser Gitterrepräsentation wurde eine Polynomdarstellung erzeugt, bei welcher Polynome bis zur 10. Ordnung Verwendung fanden. Die darauffolgenden, zustandsspezifischen VSCF-Rechnungen wurden mit 20 verteilten Gauß-Funktionen durchgeführt und dienten als Ausgangspunkt für zustandsspezifische VCI-Rechnungen, welche bis zu Vierfach-Anregungen (*quadruples*) verwendeten. Dabei fand der vollständige Watson-Operator (siehe Abschnitt 2.4.1) mit den VAM-Termen, welche einen konstanten μ-Tensor beinhalteten, Anwendung.

5.1.2 Verifizierung der Implementierung

In einem ersten Schritt wird versucht, die Implementierung der Potentialtransformation aus Abschnitt 4.1 zu verifizieren. Dabei wurden die neuen Gitterpunkte der PES, welche sich aus der Transformation ergeben, durch Elektronenstrukturrechnungen (CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12) an diesen Stellen erzeugt und nicht aus dem vorhandenen Potential (also *nicht* nach Gl. 4.32). Somit können Fehler aus dem zuvor bestimmten Potential ausgeschlossen werden und nur Fehler aus der Transformation selbst können auftreten. Um Fehler aus der Beschränkung des Raums auszuschließen, fand die erweiterte Duschinsky-Transformation (also $3N-3$ Koordinaten) Anwendung. Als Testsystem wurde Wasser (siehe später Tabelle 5.1) verwendet, bei dem die Potentialentwicklung mit 3D Kopplungstermen vollständig ist, wenn nur die vibratorischen Freiheitsgrade beachtet werden. Dabei ist die Beschränkung des Raums hier unproblematisch, da nur bei der Erzeugung der Strukturen der erweiterte Raum verwendet werden muss und für die Schwingungsfrequenzberechnung ist der $(3N-6)$-Raum vollständig. Somit liefern die entsprechenden VCI-Rechnungen immer das gleiche Ergebnis, falls die Potentialflächen identisch sind. Für die Transformation von Wasser trifft dies auch zu. Die maximale Abweichung von $0.06\,\mathrm{cm}^{-1}$ und die mittlere, absolute Abweichung von $0.04\,\mathrm{cm}^{-1}$ wird unter diesen Umständen numerischem Rauschen zugeschrieben. Kleinere Fehler könnten noch durch die genäherte Eckart-Transformationsmatrix $\mathbf{T}_0$ verursacht werden (siehe Abschnitt 4.1.1). Als bessere Indikatoren für die Genauigkeit können die Polynomkoeffizienten der PES oder die VSCF-Ergebnisse zwischen der transformierten PES und einer entsprechenden Referenzrechnung verwendet werden. Die Abweichung der Polynomkoeffizienten ist

höchsten 10^{-5} und die entsprechenden VSCF-Zustandsenergien liegen maximal $0.1\,\mathrm{cm}^{-1}$ auseinander, wobei die Absolutenergien maximal um $0.4\,\mathrm{cm}^{-1}$ abweichen. Alle diese Ergebnisse zeigen, dass die vorgestellte Transformation kaum Fehler verursacht, falls VRCs Berücksichtigung finden.

5.1.3 Ergebnisse ohne VRCs

Alle nachfolgenden Ergebnisse (siehe Tabellen 5.1 bis 5.5 und Anhang E) zeigen, dass die harmonische Abschätzung der Isotopenverschiebung i. d. R. mindestens eine Größenordnung größer ist, als die Ergebnissen der transformierten PES ohne Berücksichtigung der VRCs. Dabei sind Abweichungen bis zu $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu beobachten, was die harmonische Näherung völlig unbrauchbar macht und somit nicht weiter beachtet wird. Zudem ist er-

Tabelle 5.1: *Wasser.* Übersicht der maximalen (MAX) und der mittleren, absoluten Fehler (MAD) in cm^{-1} der Fundamentalbanden von Wasser und deren Isotopologe im Vergleich zu unabhängigen Referenzrechnungen. Für die PES wurde der *multi-level* Ansatz verwendet.

			mit VRCs		ohne VRCs
		Harm.	4D → 3D	3D → 3D	3D → 3D
$H_2O \rightarrow HDO$	MAD	31.18	1.47	15.69	8.28
	MAX	75.10	3.04	22.28	23.35
$H_2O \rightarrow D_2O$	MAD	65.39	0.27	0.40	0.79
	MAX	86.34	0.54	0.67	1.19
$HDO \rightarrow H_2O$	MAD	31.18	0.74	2.09	3.44
	MAX	75.10	1.37	4.31	5.39
$HDO \rightarrow D_2O$	MAD	34.21	0.25	1.04	1.79
	MAX	79.74	0.57	1.79	2.65
$D_2O \rightarrow H_2O$	MAD	65.39	0.20	0.17	1.31
	MAX	86.34	0.34	0.36	2.56
$D_2O \rightarrow HDO$	MAD	34.21	1.14	15.99	8.89
	MAX	79.74	2.58	23.31	23.38
total	MAD	43.59	0.68	5.89	4.08
total	MAX	86.34	3.04	23.31	23.38

kennbar, dass die Dimension des Ausgangs- bzw. Endpotentials kaum einen Einfluss auf die mittlere, absolute Abweichung (MAD) hat. Insgesamt lässt sich sagen, dass sich die MADs zwischen 2 und 6 cm^{-1} bewegen und sich somit deutlich von der harmonischen Näherung abgrenzen. Die größten Fehler werden bei der nicht-symmetrieerhaltenden Transformation von H_2O zu HDO bzw. D_2O zu HDO erhalten. Da bei größeren Molekülen bzw. schwereren Atomen die Isotopenverschiebungen deutlich geringer sind, ist auch zu erwarten, dass die Transformation von Wasser sehr große Fehler beinhalten werden. Zudem wird erwartet, dass es bei der Transformation i. d. R. keine größeren Fehler geben wird, als bei der problematischen nicht-symmetrieerhaltenden Substitution an Wasser. Aus diesem Grund wird auch als größtes System ein 5-atomiges Molekül verwendet. Bei größeren Systemen wird erwartet, dass der zu beobachtende Fehler immer geringer wird. Dieses Verhalten ist schon bei den wenigen nachfolgend untersuchten Systemen deutlich zu erkennen. Bei den problematischen Transformationen, bei denen sich der Trägheitstensor stark ändert, sind maximale Fehler über 10 cm^{-1} häufig zu beobachten. Auch die in Abschnitt 4.1.3 vorgestellte Analyse der Transformationsmatrix $\bar{\mathbf{S}}$ zeigt, dass die durchgeführten Transformationen ohne Beachtung der VRCs schlechte Ergebnisse liefern. Als Beispiel sei hier erstens die Transformation von H_2O zu HDO und zweitens die Transformation von H_2O zu D_2O genannt. Die Transformationsmatrix für die erste Transformation ergibt sich zu:

$$\bar{\mathbf{S}} = \left(\begin{array}{c|c} \text{vib-vib} & \text{vib-rot} \\ \hline \text{rot-vib} & \text{rot-rot} \end{array}\right)$$

$$= \left(\begin{array}{ccc|ccc} -1.141 & -0.027 & -0.006 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ -0.005 & 1.011 & 0.931 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.002 & -0.657 & 0.755 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ \hline 0.000 & 0.000 & 0.000 & 1.014 & -0.287 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.625 & 1.179 & 0.000 \\ -0.369 & -0.004 & 0.021 & 0.000 & 0.000 & 1.206 \end{array}\right)$$

Im Vergleich dazu ist nachfolgend die Transformationsmatrix von H_2O zu D_2O gezeigt:

$$\bar{\mathbf{S}} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 0.731 & 0.045 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ -0.008 & 0.720 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.732 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ \hline 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.745 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.707 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & -0.036 & 0.000 & 0.000 & 0.720 \end{array}\right)$$

Tabelle 5.2: *Formaldehyd.* Übersicht der maximalen (MAX) und der mittleren, absoluten Fehler (MAD) in cm^{-1} der Fundamentalbanden von Formaldehyd und deren Isotopologe im Vergleich zu unabhängigen Referenzrechnungen. Für die PES wurde der *multi-level* Ansatz verwendet.

			mit VRCs			ohne VRCs		
		Harm.	4D → 4D	4D → 3D	3D → 3D	4D → 4D	4D → 3D	3D → 3D
$H_2CO \rightarrow HDCO$	MAD	18.86	1.85	1.81	6.21	3.40	3.38	5.06
	MAX	61.83	4.79	4.82	22.28	11.00	10.82	14.57
$H_2CO \rightarrow D_2CO$	MAD	31.83	0.51	0.71	0.84	2.00	1.87	2.05
	MAX	80.21	2.57	3.82	2.61	9.21	9.08	9.05
$HDCO \rightarrow H_2CO$	MAD	18.86	1.45	2.07	2.37	0.87	1.58	1.69
	MAX	61.83	5.00	8.92	10.63	2.01	5.77	5.85
$HDCO \rightarrow D_2CO$	MAD	12.97	0.93	0.94	1.11	2.24	2.32	2.46
	MAX	46.16	2.13	2.47	3.74	7.03	7.02	7.03
$D_2CO \rightarrow H_2CO$	MAD	31.83	0.62	1.22	1.45	1.65	1.44	1.52
	MAX	80.21	2.32	5.70	4.42	4.89	4.58	5.14
$D_2CO \rightarrow HDCO$	MAD	12.97	1.38	1.43	6.48	4.54	4.54	3.88
	MAX	46.16	3.11	3.23	24.76	13.09	13.04	15.26
total	MAD	21.22	1.12	1.36	3.08	2.45	2.52	2.78
total	MAX	80.21	5.00	8.92	24.76	13.09	13.04	15.26

Der Block $\bar{\mathbf{S}}_{\text{vib-rot}}$ ist dabei durch die Erfüllung der 2. Eckart-Bedingung bei der Transformation definitionsgemäß ein Nullblock. Weiter ist klar zu erkennen, dass der Block $\bar{\mathbf{S}}_{\text{rot-vib}}$ nur für die erste Transformation wichtige Beiträge liefern wird und somit die zweite Transformation deutlich einfacher zu handhaben ist, da in dem Block $\bar{\mathbf{S}}_{\text{vib-vib}}$ keine ausgeprägten Kopplungen zwischen den einzelnen Normalschwingungen auftreten. Bei der ersten Transformation hingegen ist eine deutliche Kopplung zwischen Mode 2 und 3 zu erkennen, die höhere Kopplungspotentiale benötigt, um die gleiche Genauigkeit der Transformation zu gewährleisten.

5.1.4 Ergebnisse mit VRCs

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der verschiedenen Transformationen für Wasser gezeigt. Dabei sind die asymmetrische Transformationen von H_2O zu HDO bzw. D_2O zu HDO die problematischsten. Dies liegt hauptsächlich an der Veränderung des Trägheitstensors und der daraus resultierenden Änderung des molekülfesten Koordinatensystems. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, ist für diese Transformation die Berücksichtigung der VRCs wichtig. In Tabelle 5.1 ist weiter zu sehen, dass eine einfache Erweiterung der Potentialentwicklung auf $3N-3$ Koordinaten (mit VRCs und 3D $\rightarrow$ 3D) keine Verbesserung der Ergebnisse liefert. Dies führt sogar eher zu einer Verschlechterung, da höhere Kopplungsbeiträge benötigt werden, um diese Beiträge korrekt wiederzugeben. Diese Aussage wird durch die Ergebnisse bestätigt, falls 4D Kopplungsbeiträge bei der Transformation berücksichtigt werden (4D $\rightarrow$ 3D). Der maximale Fehler kann dabei von über $20\,\text{cm}^{-1}$ auf ca. $3\,\text{cm}^{-1}$ reduziert werden.

Da die Berechung der VRC-Potentialbeiträge, sowie die Berücksichtigung der 4D Kopplungsterme sehr teuer werden kann, sollten diese Beiträge nur dann berechnet werden, wenn sie wirklich benötigt werden. Vor allem bei größer werdenden Molekülen kann die Rechenzeit sehr schnell ansteigen. Diesem Problem kann auf zweifache Art begegnet werden. Zum einen gibt einem die Analyse der Transformationsmatrix $\bar{\mathbf{S}}$ an, welche Kopplungen berücksichtigt werden müssen. Am Beispiel von Wasser war somit schon im Voraus bekannt, dass die Ergebnisse ohne VRCs nur für die symmetrischen Transformationen ($H_2O \leftrightarrow D_2O$) gut sein werden. Somit kann die unnötige Berechnung höherer Kopplungen vermieden werden. Zum anderen darf nicht vergessen werden, dass solche Substitutionen stark von der Größe des Moleküls bzw. der Atommasse des Atoms abhängen. Werden somit Moleküle mit einer größeren Masse als Wasser untersucht, hat

Tabelle 5.3: *Wasser*. Übersicht der maximalen (MAX) und der mittleren, absoluten Fehler (MAD) in cm^{-1} der Fundamentalbanden von Wasser und deren Isotopologe im Vergleich zu unabhängigen Referenzrechnungen. Für die PES wurde nur ein Elektronenstrukturniveau (CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12) verwendet.

			mit VRCs		ohne VRCs
		Harm.	4D → 3D	3D → 3D	3D → 3D
$H_2O \rightarrow HDO$	MAD	30.00	0.82	16.17	8.45
	MAX	74.35	1.13	24.39	22.56
$H_2O \rightarrow D_2O$	MAD	65.07	0.06	0.14	0.70
	MAX	85.67	0.07	0.22	1.39
$HDO \rightarrow H_2O$	MAD	30.00	0.18	2.42	3.14
	MAX	74.35	0.39	3.49	5.29
$HDO \rightarrow D_2O$	MAD	35.07	0.16	1.38	1.51
	MAX	82.28	0.28	1.95	2.02
$D_2O \rightarrow H_2O$	MAD	65.07	0.04	0.20	1.41
	MAX	85.67	0.06	0.23	2.68
$D_2O \rightarrow HDO$	MAD	35.07	0.22	16.43	7.78
	MAX	82.28	0.27	25.77	22.91
total	MAD	43.38	0.25	6.12	4.08
total	MAX	85.67	1.13	25.77	22.91

die Transformation weniger Einfluss auf die Isotopenverschiebung und somit auch auf die Kopplungen der einzelnen Normalmoden. In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse für verschiedene Isotopenverschiebungen von Formaldehyd gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass die problematische, unsymmetrische Transformation ($H_2CO \rightarrow HDCO$ bzw. $D_2CO \rightarrow HDCO$) ohne Berücksichtigung von VRCs mindestens $5\,cm^{-1}$ weniger Fehler verursacht als die vergleichbare Transformation bei Wasser. Somit ist nicht zu befürchten, dass bei sehr großen Molekülen mit 10 oder mehr Atomen noch VRCs oder höhere Kopplungen berücksichtigt werden müssen. Falls jedoch diese Regel nicht zutrifft, wird die Analyse der Transformationsmatrix $\bar{\mathbf{S}}$ dies zeigen.

Die weiteren untersuchten Moleküle, *cis*-Diazen (siehe Tabelle E.1 in Anhang E) und $H_2C{=}BH$ (siehe Tabelle E.2 in Anhang E), bestätigten diese Erkenntnisse. Vor allem die Substitutionen von ^{14}N zu ^{15}N bzw. ^{11}B zu ^{10}B zeigen dabei, dass bei größeren Massen

Tabelle 5.4: *Formaldehyd.* Übersicht der maximalen (MAX) und der mittleren, absoluten Fehler (MAD) in cm^{-1} der Fundamentalbanden von Formaldehyd und deren Isotopologe im Vergleich zu unabhängigen Referenzrechnungen. Für die PES wurde der *multi-level* Ansatz verwendet, wobei die 3D und 4D Kopplungsterme mittels des RGHF-Ansatzes berechnet wurden.

			mit VRCs			ohne VRCs		
		Harm.	4D → 4D	4D → 3D	3D → 3D	4D → 4D	4D → 3D	3D → 3D
$H_2CO \rightarrow HDCO$	MAD	19.09	1.19	1.14	6.15	3.12	3.11	5.06
	MAX	62.77	2.78	2.84	21.09	11.35	11.21	14.80
$H_2CO \rightarrow D_2CO$	MAD	32.17	0.91	1.06	0.88	1.88	1.95	2.00
	MAX	80.71	3.88	4.73	3.82	8.76	8.63	8.51
$HDCO \rightarrow H_2CO$	MAD	19.09	1.80	2.63	3.02	0.96	1.92	1.87
	MAX	62.77	6.32	6.66	10.01	2.09	5.51	5.64
$HDCO \rightarrow D_2CO$	MAD	13.09	1.35	1.22	1.28	2.02	2.14	2.26
	MAX	47.18	4.82	4.85	2.96	7.61	7.63	7.69
$D_2CO \rightarrow H_2CO$	MAD	32.17	0.81	1.51	1.86	1.34	1.55	1.63
	MAX	80.71	3.57	7.22	6.29	4.26	3.82	4.19
$D_2CO \rightarrow HDCO$	MAD	13.09	0.71	0.79	6.55	4.25	4.26	3.96
	MAX	47.18	2.03	2.00	24.65	13.08	13.01	15.18
total	MAD	21.45	1.13	1.39	3.29	2.26	2.49	2.80
total	MAX	80.71	6.32	7.22	24.65	13.08	13.01	15.18

die Fehler verschwindend klein werden (in der Regel nicht größer als $3\,\mathrm{cm}^{-1}$). Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Transformation der PES ausgehend von einem beliebigen Isotopolog benutzt werden kann, um verlässlich anharmonische Isotopenverschiebungen zu bestimmen. Eventuell müssen dabei VRCs und höhere Kopplungsbeiträge beachtet werden. Dies wird dabei durch die entwickelte Analyse der Transformationsmatrix $\bar{\mathbf{S}}$ angezeigt. Zudem konnte gezeigt werden, dass für Moleküle mit größeren Massen, die Probleme geringer werden. Aus diesem Grund wurden in diesem Zusammenhang auch zum Großteil kleinere Moleküle mit großen Änderungen im Trägheitstensor untersucht, um die Grenzen dieser Transformation aufzuzeigen.

5.1.5 Einfluss des *multi-level* Ansatzes

Trotz der Berücksichtigung der VRCs und der 4D Kopplungsterme ist bei der Transformation von H_2O zu HDO der maximale Fehler von $3\,\mathrm{cm}^{-1}$ noch recht hoch. Natürlich müssten für eine vollständige Transformation 6D Kopplungsterme berücksichtigt werden, jedoch sollte diese Vernachlässigung keine so großen Fehler verursachen. Andererseits ist in Abschnitt 4.1.3 gezeigt, dass die Ordnung der PES bei der Transformation nicht erhalten bleibt. Da bei den vorgestellten Ergebnissen immer unterschiedliche Elektronenstrukturniveaus für 1D (CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12) und höhere Kopplungsflächen (CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12) verwendet wurden, werden somit diese unterschiedlichen Niveaus in der Transformation vermischt. Aus diesem Grund wurden zunächst für Wasser alle PES nochmals auf nur einem Elektronenstrukturniveau (CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12), also mit dem sogenannten *one-level* Ansatz, bestimmt. Die Ergebnisse dieser Transformationen sind in Tabelle 5.3 gezeigt. Werden weiterhin die VRCs und die 4D Kopplungsterme berücksichtigt, also die bestmögliche Transformation durchgeführt, reduzieren sich die Fehler deutlich auf maximal $1.1\,\mathrm{cm}^{-1}$ von ursprünglich $3.0\,\mathrm{cm}^{-1}$ mit der PES, welche durch den *multi-level* Ansatz bestimmt wurde. In Tabelle 5.5 sind weiter die Ergebnisse des *one-level* und des *multi-level* Ansatzes für die problematische Transformation von H_2CO zu HDCO gegenübergestellt. Dabei ist der gleiche Trend wie für Wasser zu sehen. An sich sind dies schlechte Nachrichten, da dies bedeutet, dass nur *one-level* Potentiale sehr gute Ergebnisse liefern können. Der Rechenaufwand für Moleküle ab 5 bis 6 Atome ist jedoch viel zu groß, als das dies für solche Moleküle hinnehmbar wäre.

Aus diesem Grund, und da die 4D Kopplungsterme bei Berücksichtigung der VRCs berücksichtigt werden müssen, wurden weitere Untersuchungen an Formaldehyd vorgenom-

Tabelle 5.5: *Formaldehyd.* Übersicht der maximalen (MAX) und der mittleren, absoluten Fehler (MAD) in cm^{-1} der Fundamentalbanden von Formaldehyd und deren Isotopologe im Vergleich zu unabhängigen Referenzrechnungen. Alle Angaben sind für die Transformation von H_2CO zu HDCO.

		mit VRCs		
		4D → 4D	4D → 3D	3D → 3D
one-level	MAD	0.71	0.67	6.60
	MAX	1.31	1.17	26.93
multi-level	MAD	1.85	1.81	6.21
	MAX	4.79	4.82	22.28
		ohne VRCs		
		4D → 4D	4D → 3D	3D → 3D
one-level	MAD	2.75	2.72	5.78
	MAX	10.68	10.63	13.42
multi-level	MAD	3.40	3.38	5.06
	MAX	11.00	10.82	14.57

men. Dabei wurden die 1D und 2D Potentialbeiträge auf dem gleichen Elektronenstrukturniveau (CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12) gerechnet und die höheren Kopplungen (3D und 4D) mit Hilfe des in Abschnitt 4.2 vorgestellten Modellierungsverfahren RGHF bestimmt. Somit wurde die Konsistenz zwischen den 1D und 2D Potentialbeiträgen hergestellt und die teuer zu bestimmenden höheren Kopplungsbeiträge wurden über ein effizientes Verfahren bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 gezeigt. Diese müssen mit den Ergebnissen aus Tabelle 5.2 verglichen werden. Bei manchen Transformationen werden dabei größere Fehler, bei manchen kleinere Fehler beobachtet. Insgesamt lässt sich jedoch sagen, dass die Ergebnisse sehr ähnlich sind. Vor allem, wenn die MAD aller Transformationen von 1.12 mit 1.13 cm^{-1} für die 4D → 4D mit VRCs verglichen wird. Somit wird klar, dass für diesen Fall verlässliche Ergebnisse die 1D und 2D Potentialbeiträge auf dem gleichen Elektronenstrukturniveau bestimmt werden sollten, jedoch höhere Kopplungsbeiträge ohne weiteres modelliert werden können. Natürlich ist dieses Verhalten stark von der verwendeten Transformationsmatrix $\bar{\mathbf{S}}$ abhängig, welche mit der vorgestellten Analyse Auskunft über die wichtigen Potentialbeiträge liefert. Sollen also größere Moleküle untersucht werden, stellt dies kein Problem dar, da die RGHF-Methode

in Kombination mit der Analyse der Transformationsmatrix sehr effizient die Potentialbeiträge bestimmen kann und nur die wirklich wichtigen Potentialbeiträge auf einem höheren Elektronenstrukturniveau berechnet werden müssen.

5.1.6 Anwendungsbeispiel: Glyoxal

In allen dargestellten Ergebnissen wurden bislang nur maximale und mittlere, absolute Fehler zu entsprechenden Referenzrechnungen angegeben. In diesem Abschnitt soll an einem realistisch gewähltem Beispiel die Leistungsfähigkeit der vorgestellten Transformation gezeigt werden. Ausgangspunkt ist das 6-atomige Molekül Glyoxal ($C_2H_2O_2$). Daraus lassen sich zwei verschieden deuterierte Produkte erzeugen. Erstens lässt sich durch asymmetrische Substitution das C_2HDO_2 erzeugen, zweitens durch symmetrische Substitution das $C_2D_2O_2$. Die Analyse der Transformationsmatrix $\bar{\mathbf{S}}$ ergibt dabei für den ersten Fall, dass für die neuen 1D Potentialbeiträge 3D Kopplungsbeiträge im ursprünglichen Potential vorhanden sein müssen. Weiter benötigen die neuen 2D Kopplungsbeiträge mindestens 5D Kopplungen im ursprünglichen Potential und 7D Kopplungen um die neuen 3D Flächen erzeugen zu können. Da mindestens die 2D Potentialbeiträge sehr gut repräsentiert sein müssen, um verlässliche Ergebnisse erzeugen zu können, 5D Kopplungsbeiträge jedoch innerhalb des Programmpakets Molpro nicht berechnet werden können, kann diese Transformation nicht betrachtet werden. Die Analyse der zweiten Transformation hingegen zeigt keine solchen Probleme und sollte einfach durchführbar sein. Nach Beachtung der Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.5 wird für die Potentialbestimmung des Ausgangspotentials und des Referenzpotentials folgendes Verfahren angewandt: Die 1D und 2D Potentialbeiträge werden auf dem gleichen Elektronenstrukturniveau bestimmt, also CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12, während die 3D Kopplungsbeiträge mittels CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12 bestimmt wurden. Um eine realistische Ausgangssituation zu schaffen, wurde auf höhere Kopplungen, sowie auf VRCs, verzichtet.

Die Ergebnisse der Transformation sind in Tabelle 5.6 gezeigt, wobei die experimentellen Daten aus der Zusammenstellung von Panchenko[120] entnommen sind. Dabei ist zu sehen, dass die VCI-Ergebnisse für $C_2H_2O_2$ bis auf die CH-Steckschwingungen (Mode 1 und 9) sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen. Auf den ersten Blick könnte man vermuten, dass eine Kreuzzuordnung der beiden Frequenzen statt gefunden hat und deswegen eine solch große Abweichung zustande gekommen ist. Da jedoch nur eine von beiden Banden IR-aktiv ist, kann dies ausgeschlossen werden. Jedoch wird für die höchste A_g

Tabelle 5.6: Experimentelle und simulierte Übergänge von Glyoxal und dessen doppeldeuteriertes Isotopolog.

		$C_2H_2O_2$		$C_2D_2O_2$		
#	Sym.	Ref.	Exp.	Ref.	3D→3D	Exp.
1	A_g	2832.6	2843.3	2131.4	2124.0	2138
2	A_g	1747.2	1744.1	1727.1	1728.2	1724
3	A_g	1349.2	1352.6	1115.4	1116.3	1114
4	A_g	1063.4	1065.8	932.2	932.0	932
5	A_g	549.3	550.5	536.0	536.2	537
6	A_u	801.8	801.4	609.8	613.0	630*
7	A_u	127.6	127.0	119.0	117.9	120
8	B_g	1045.1	1047.8	909.2	910.6	909
9	B_u	2844.6	2835.1	2106.4	2107.6	2130*
10	B_u	1734.5	1732.1	1712.3	1712.0	1710
11	B_u	1307.3	1312.4	1007.7	1004.0	1010
12	B_u	336.6	338.6	309.3	309.6	311

Mode eine Fermi-Resonanz mit der Kombibande $\nu_2\nu_4$ in der VCI-Rechnung beobachtet. Zudem zeigt das experimentelle Spektrum[121] eine Kombinationsbande höherer Ordnung bei 2832.2 cm^{-1}. Eine weitere Analyse der simulierten Ergebnisse zeigt zudem, dass die Polynomdarstellung der PES bei dieser Mode Probleme aufweist und somit nicht eine exzellente Beschreibung dieser Mode gewährleistet ist. Somit lässt sich zusammenfassend sagen, dass beide, theoretische und experimentelle Untersuchungen, gewisse Unsicherheiten aufweisen.

Weiter sind in Tabelle 5.6 zum einen die Ergebnisse der Referenzrechung von $C_2D_2O_2$ gezeigt, zum anderen sind auch die Ergebnisse des transformierten Potentials zu sehen. Bis auf die höchste Mode in der irreduziblen Darstellung A_g stimmen beide simulierten Frequenzen exzellent überein. Die Probleme der höchsten Streckschwingung werden vermutlich aus der problematischen Beschreibung des ursprünglichen Potentials für diese Mode hervorgehen. Abgesehen von dieser Mode stimmen auch die Ergebnisse sehr gut mit den experimentell gemessenen Schwingungsfrequenzen überein. Abweichungen sind nur bei den beiden Frequenzen zu beobachten, welche mit einem Sternchen (*) markiert sind (Mode 6 und 9). Dies hat aber nachvollziehbare Gründe. Bei der ersten markierten Mode (Mode 6) ist die experimentelle Frequenz bei 630 cm^{-1} mittels der Produktregel

bestimmt worden und ist somit aller Wahrscheinlichkeit nach nicht so zuverlässig, wie der simulierte Wert. Der zweite markierte Wert bei 2130 cm^{-1} muss dabei genauer untersucht werden. Zum einen zeigt die durchgeführte VCI-Rechnung eine starke Fermi-Resonanz für diese Mode der beiden Zustände bei 2106.4 cm^{-1} (43% ν_9, 26% $\nu_3\nu_{11}$) und bei 2155.0 cm^{-1} (38% ν_9, 45% $\nu_3\nu_{11}$). Da zudem die Auflösung des ursprünglichen Experiments[122] eine genaue Zuordnung dieser beiden Zustände nicht erlaubt, wird vermutlich nur eine Mischung aus beiden Banden gemessen worden sein. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, dass der Mittelwert beider berechneten Zustände 2130.7 cm^{-1} beträgt und somit perfekt mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Dieses Beispiel hat somit gezeigt, dass es ohne viel weiteren Rechenaufwand möglich ist, die anharmonischen Isotopenverschiebungen effizient bestimmen zu können.

5.2 Modellierung höherer Kopplungsflächen

5.2.1 Verwendete Rechenmethoden

Die Bestimmung der entsprechenden Gleichgewichtsstrukturen und der harmonischen Frequenzen mit den dazugehörigen Normalkoordinaten erfolgte immer auf dem entsprechenden Elektronenstrukturniveau, mit welchem auch die 1D Potentialbeiträge der PES bestimmt wurden. Da bei den nachfolgenden Untersuchungen verschiedene Methoden zur Bestimmung der PES verwendet wurden, steht die Methodenwahl für die Potentialbeiträge in den entsprechenden Abschnitten. Für die Simulation der anharmonischen Fundamentalbanden wurden zustandsspezifische VSCF-Rechnungen mit anschließenden zustandsspezifischen, konfigurationsselektiven VCI-Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden als modenabhängige Basis 20 verteilte Gauß-Funktionen pro Mode verwendet. Bis zu Vierfach-Anregungen (*quadruples*) wurden in den entsprechenden VCI-Rechnungen ebenso berücksichtigt, wie die VAM-Terme mit einem μ-Tensor 0. Ordnung.

5.2.2 Überprüfung des Ansatzes

Zunächst erfolgte eine Untersuchung der Grenzen und der Nützlichkeit der RGHF-Methode mittels eines Testsatzes, welcher 28 Moleküle enthält (siehe Tabelle 5.7). Die Bestimmung der Referenzdichten ρ^{ref} für die RGHF-Rechnungen erfolgten dabei mit dem

Tabelle 5.7: Maximale (MAX) und mittlere, absolute Abweichung (MAD) in cm^{-1} für verschiedene Methode für die 3D Kopplungsbeiträge innerhalb des *multi-level* Ansatzes im Vergleich zu PBE Referenzrechnungen.

		ΔPBE(3D-2D)		**Δ(PBE-RGHF)**		**Δ(PBE-SEMI)**	
Molekül	Formel	MAX	MAD	MAX	MAD	MAX	MAD
Wasser	H_2O	21.65	11.49	1.77	0.87	0.96	0.41
Schwefelwasserstoff	H_2S	6.00	3.43	0.13	0.08	0.36	0.24
Boran	BH_3	25.97	13.51	0.39	0.30	2.65	1.57
Trifluoroboran	BF_3	4.44	1.52	0.41	0.26	1.07	0.55
Formaldehyd	H_2CO	28.23	8.54	1.03	0.38	1.30	0.78
Formylfluorid	HFCO	5.84	2.37	1.62	0.77	3.16	0.76
Phosgen	$COCl_2$	2.67	1.00	0.34	0.15	0.44	0.13
Thionylchlorid	$SOCl_2$	0.97	0.41	0.26	0.11	1.62	0.65
Difluoromethan	CH_2F_2	98.28	12.64	17.39	4.82	8.06	1.31
Dichloromethan	CH_2Cl_2	83.41	11.22	2.52	0.92	2.71	0.80
Dibromomethan	CH_2Br_2	89.34	11.56	6.65	1.05	5.06	1.25
Fluoroform	CHF_3	4.05	1.50	1.83	0.91	2.04	0.83
Chloroform	$CHCl_3$	7.37	2.98	0.99	0.40	4.71	1.60
Keten	C_2H_2O	87.89	32.10	8.42	3.48	5.98	1.80
Thiiren	C_2H_2S	69.86	12.33	6.47	1.96	2.57	1.09
Vinylchlorid	C_2H_3Cl	98.48	18.68	4.94	1.61	7.40	2.46
Glyoxal	$C_2H_2O_2$	98.26	11.76	5.50	1.40	22.65	4.97
Oxiran	C_2H_4O	69.09	13.90	11.58	4.24	6.42	2.24
Oxadiazol	$C_2H_2N_2O$	87.05	10.24	7.58	1.37	1.59	0.50
Thiophen	C_4H_4S	100.02	13.14	12.14	2.01	7.28	2.29
Maleinsäureanhydrid	$C_4H_2O_3$	96.99	10.37	10.37	1.31	3.89	1.38
		Anionen					
NH_2-Anion	NH_2^-	25.98	11.23	1.49	0.60	1.15	0.41
Acetylen-Anion	HCC^-	60.29	48.80	2.32	1.64	7.26	4.75
NCH_2-Anion	NCH_2^-	103.47	50.69	10.76	4.15	14.16	4.73
		Kationen					
Methyl-Kation	CH_3^+	53.85	32.42	1.64	2.05	1.04	1.06
Formaldehyd-Kation	$H_2CO^{+\bullet}$	108.99	21.75	26.38	6.14	4.00	1.66
Ammonium-Kation	NH_4^+	84.12	29.26	3.38	2.08	1.18	0.63
N_5-Kation	N_5^+	11.60	5.08	14.45	4.12	9.19	2.28
Alle Moleküle		108.99	13.56	26.38	1.86	22.65	1.65

Elektronenstrukturniveau PBE/cc-pVDZ. Aus diesem Grund wurden in diesem Test die Potentialflächen der Referenzrechnungen ebenfalls mit PBE/cc-pVDZ bestimmt. Diese Rechnungen liefern sehr schlechte Ergebnisse im Vergleich zum Experiment, da jedoch die Referenzdichte innerhalb des RGHF-Verfahrens auch dieses Niveau besitzt, stellen sie die bestmögliche Grenze für dieses Verfahren dar. Somit können mit diesem Testsatz die Grenzen der RGHF-Methode ermittelt werden. Die Fehler der anharmonischen Schwingungsfrequenzen der Fundamentalbanden sind in Tabelle 5.7 mit den Referenzrechnungen verglichen, bei denen die 1D bis 3D Potentialflächen mittels PBE/cc-pVDZ bestimmt wurden. Um den Einfluss der 3D Potentialbeiträge zu untersuchen, werden drei unterschiedliche Vorgehensweisen verwendet:

1. Die 3D Potentialbeiträge werden komplett vernachlässigt, um ihren Einfluss abschätzen zu können.
2. Die 3D Potentialbeiträge werden mittels RGHF bestimmt.
3. In einer alternativen Modellierung werden die 3D Potentialbeiträge mittels einer reparametrisierten semi-empirischen Methode (SEMI)[40] bestimmt.[a]

In Tabelle 5.7 ist der maximale Fehler (MAX) und die absolute, mittlere Abweichung (MAD) für jedes der 28 Moleküle des Testsatzes, sowie für alle Moleküle zusammen, gegeben. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die komplette Vernachlässigung der 3D Potentialbeiträgen sehr schlechte Ergebnisse liefert (MAX: $109\,\mathrm{cm}^{-1}$, MAD: $13.6\,\mathrm{cm}^{-1}$) und diese somit einen wichtigen Beitrag liefern.[b] Die Ergebnisse, bei denen die 3D Beiträge mittels RGHF bestimmt wurden, liefern sehr viel bessere Ergebnisse (MAX: $26\,\mathrm{cm}^{-1}$, MAD: $1.9\,\mathrm{cm}^{-1}$). Die Werte der mittleren, absoluten Abweichungen sind dabei in einem akzeptablen Rahmen, wohingegen der maximale Fehler von $26\,\mathrm{cm}^{-1}$ eindeutig zu groß ist, um diese Methode als zuverlässige Methode zu klassifizieren. Ein genauer Blick auf einzelne Moleküle lässt jedoch klar werden, wann diese Methode problematische Ergebnisse liefert. Beim RGHF-Ansatz wird davon ausgegangen, dass sich die Elektronendichte an den einzelnen Atomzentren bei einer Auslenkung nicht stark ändert. Ist in dem Molekül jedoch ein Atom mit einer starken Elektronegativität (z. B. Fluor) oder einer starren Struktur vorhanden, ist dies nicht gegeben und es treten größere, maximale Fehler auf.

[a] Die Reparametrisierung erfolgt dabei an den gerechneten 1D und 2D Potentialbeiträgen. Diese bestimmen somit die Genauigkeit dieser Methode, welche sie in diesem speziellen Fall direkt mit der RGHF-Methode vergleichbar macht.

[b] Dies ist ein typisches Verhalten für geradlinige Koordinaten, kann aber nicht auf krummlinige Koordinaten übertragen werden.

Dies sind somit die Grenzen dieses Ansatzes und es sollte vor der Verwendung der RGHF-Methode geprüft werden, ob solche Strukturmotive im Molekül zu finden sind. Falls dies zutrifft, sollten immer weitere Überprüfungen durchgeführt werden[c], bevor die höheren Kopplungsflächen bedenkenlos mit RGHF bestimmt werden können. Falls dies jedoch nicht der Fall ist, treten im Normalfall keine Probleme mit dieser Methode auf (alle restlichen maximalen Fehler in Tabelle 5.7 sind unter $10\,\mathrm{cm}^{-1}$). Die RGHF-Methode stellt somit eine Methode dar, die nicht für jedes Problem verwendet werden kann. Die reparametrisierte, semi-empirische Methode weist in gewissen Situationen ebenfalls deutliche Probleme auf, wie längere Rechenzeiten für kleinere Systeme oder keine Parameter für manche Atome. Somit stellt die RGHF-Methode eine sinnvolle Ergänzung der möglichen Modellierungsverfahren dar. Weiterhin ist zu sagen, dass die reparametrisierten, semi-empirischen Ergebnisse etwas besser sind als die Ergebnisse mit RGHF (MAX: $23\,\mathrm{cm}^{-1}$, MAD: $1.7\,\mathrm{cm}^{-1}$), jedoch gilt dies nicht für jedes Molekül (siehe beispielsweise Glyoxal in Tabelle 5.7). Insgesamt kann also gesagt werden, dass die RGHF-Methode sehr gute Ergebnisse für die Modellierung der höheren Kopplungspotentiale liefert, falls gewisse Strukturmotive nicht auftreten. Im nächsten Abschnitt werden mit dieser Methode verschiedene Moleküle untersucht und mit experimentellen Daten verglichen.

5.2.3 Anwendungsstudien

Nach der Bestätigung im vorherigen Abschnitt, dass die RGHF-Methode zur Berechnung höherer Kopplungsflächen verwendet werden kann, wurden drei Moleküle (Formaldehyd, Formylfluorid und Dichlorfluormethan) genauer untersucht und mit experimentellen Daten verglichen. Um ein möglichst realistisches Szenario zu schaffen, wurden die 1D Potentialbeiträge mittels CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 und die 2D Potentialbeiträge mittels CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12 bestimmt. Die Bestimmung der 3D Kopplungsbeiträge erfolgte dabei mit den folgenden vier unterschiedlichen Ansätzen:

1. CCSD(T)-F12a/cc-pVDZ-F12 als Referenzrechnung
2. PBE/cc-pVDZ zum Vergleich der RGHF-Ergebnisse
3. RGHF
4. SEMI

[c]Dies kann beispielsweise durch Testrechnungen von stark ausgelenkten Strukturen erfolgen.

Tabelle 5.8: *Formaldehyd*: Fundamentalbanden von Formaldehyd mit verschiedenen Methoden für die 3D Terme. Die Differenzen (Δ) beziehen sich immer auf die CCSD(T)-F12a-Ergebnisse (ν_{F12}). Eine vollständige Vernachlässigung der 3D-Terme ergibt einen maximaler Fehler (MAX) von $51.77\,\mathrm{cm}^{-1}$ und eine mittlere, absolute Abweichung (MAD) von $11.89\,\mathrm{cm}^{-1}$. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Mode	Exp.[123]	ν_{F12}	ν_{PBE}	Δ	ν_{RGHF}	Δ	ν_{SEMI}	Δ
6	2843.3	2840.77	2843.45	-2.68	2842.27	-1.50	2841.67	-0.90
5	2782.5	2782.26	2781.17	1.09	2780.80	1.46	2781.59	0.67
4	1746.0	1746.18	1745.54	0.64	1745.89	0.29	1746.67	-0.49
3	1500.2	1497.61	1497.24	0.37	1496.85	0.76	1498.15	-0.54
2	1249.1	1245.87	1245.15	0.72	1245.00	0.87	1246.04	-0.17
1	1167.3	1166.62	1166.50	0.12	1166.25	0.37	1166.39	0.23
			MAX	MAD	MAX	MAD	MAX	MAD
			2.68	0.94	1.50	0.87	0.90	0.50

Die Ergebnisse der anharmonischen Fundamentalbanden aus den entsprechenden Potentialflächen sind in den Tabellen 5.8 bis 5.10 dargestellt.[d] Alle Beispiele zeigen dabei, dass die entsprechenden *multi-level* Verfahren ohne weitere Probleme verwendet werden können und sehr gute Ergebnisse liefern. Die Ergebnisse von Formaldehyd (siehe Tabelle 5.8) zeigen sogar für die RGHF-Methode bessere Ergebnisse im Vergleich zu den CC-Ergebnissen als die Ergebnisse mit den PBE-Potentialbeiträgen. Dies kann nur durch Fehlerkompensation verursacht worden sein. Da die Reparametrisierung für den semi-empirischen Ansatz an den entsprechenden 1D und 2D CC-PES durchgeführt wurde, liefern diese immer etwas bessere Ergebnisse als die entsprechenden RGHF-PES.

Ein Vergleich der Rechenzeiten für die entsprechenden 3D Kopplungspotentiale des $CHFCl_2$ Moleküls ergibt, dass die RGHF-Methode die schnellste für diese Testrechnung ist. Sie benötigt dabei nur 0.3% der Rechenzeit der entsprechenden CC-Rechnung (2-3 Größenordnungen schneller). Im Vergleich zur CC-Methode benötigt die PBE-Rechnung 3.8% der Rechenzeit und ist somit also 13-mal langsamer als die RGHF-Rechnung. Die RGHF-Methode ist in diesem Beispiel also deutlich schneller, als der propagierte 10-fache Geschwindigkeitsvorteil zur KS-Rechnung. Für diese kleinen Moleküle kann das

[d] Die Reparametrisierung sollte in diesem Fall bessere Ergebnisse liefern als im Abschnitt zuvor, da das Elektronenstrukturniveau der 1D- und 2D-Flächen höher ist.

Tabelle 5.9: *Formylfluorid*: Fundamentalbanden von HFCO mit verschiedenen Methoden für die 3D Terme. Die Differenzen (Δ) beziehen sich immer auf die CCSD(T)-F12a-Ergebnisse (ν_{F12}). Eine vollständige Vernachlässigung der 3D-Terme ergibt einen maximaler Fehler (MAX) von 5.97 cm^{-1} und eine mittlere, absolute Abweichung (MAD) von 2.78 cm^{-1}. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Mode	Exp.[124]	ν_{F12}	ν_{PBE}	Δ	ν_{RGHF}	Δ	ν_{SEMI}	Δ
6	2981.0	2977.04	2976.10	0.94	2978.34	-1.30	2978.14	-1.10
5	1836.9	1836.39	1836.40	-0.01	1836.62	-0.23	1837.40	-1.01
4	1342.5	1339.69	1339.66	0.03	1339.96	-0.27	1340.26	-0.57
3	1064.8	1066.94	1066.93	0.01	1067.04	-0.10	1066.95	-0.01
2	-	1010.21	1010.23	-0.02	1010.19	0.02	1010.49	-0.28
1	662.5	661.58	661.57	0.01	661.89	-0.31	661.54	0.04
			MAX	MAD	MAX	MAD	MAX	MAD
			0.94	0.17	1.30	0.37	1.10	0.50

reparametrisierte, semi-empirische Verfahren nicht seine Stärke ausspielen und benötigt 1.2% der entsprechenden CC-Referenzrechnungen und ist somit deutlich langsamer als das RGHF-Verfahren. Dabei geht jedoch 98% der Rechenzeit in die Reparametrisierung, welche nur von der Anzahl der Parameter, nicht jedoch von der Anzahl der Elektronen abhängt.[e] Somit ist klar, dass bei größer werdenden Molekülen ein Kreuzungspunkt der zwei Geschwindigkeitskurven zu erwarten ist und das SEMI-Verfahren dann schneller sein wird als die RGHF-Methode.

5.2.4 Ergebnisse des mRGHF-Ansatzes

Da Bellchambers und Manby[86] festgestellt hatten, dass eine Mittelung verschiedener Referenzdichten bessere Ergebnisse liefert, wurde dies auch im Zusammenhang mit PES getestet. Diese Untersuchungen erfolgten anhand der zwei unterschiedlichen Methoden aus Abschnitt 4.2.2. In Anhang F sind die Ergebnisse dieser Untersuchung für Formaldehyd und Formylfluorid dargestellt und mit den Ergebnissen einer entsprechenden KS-Rechnung verglichen. Für die erste Methode werden pro Mode zwei weitere Referenzdich-

[e] Indirekt hat die Anzahl der Atome einen Einfluss auf die Dauer der Reparametrisierung, da die Anzahl der Moden zunimmt und somit an mehr Potentialflächen gefittet wird.

Tabelle 5.10: $CHFCl_2$: Fundamentalbanden von $CHFCl_2$ mit verschiedenen Methoden für die 3D Terme. Die Differenzen (Δ) beziehen sich immer auf die CCSD(T)-F12a-Ergebnisse (ν_{F12}). Eine vollständige Vernachlässigung der 3D-Terme ergibt einen maximaler Fehler (MAX) von 5.42 cm^{-1} und eine mittlere, absolute Abweichung (MAD) von 2.79 cm^{-1}. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Mode	Exp.[125]	ν_{F12}	ν_{PBE}	Δ	ν_{RGHF}	Δ	ν_{SEMI}	Δ
9	3024.3	3020.51	3020.43	0.08	3023.17	-2.66	3020.01	0.50
8	1314.6	1313.15	1313.10	0.05	1314.62	-1.47	1313.19	-0.04
7	1238.5	1242.04	1241.92	0.12	1243.41	-1.37	1241.90	0.14
6	1079.1	1079.92	1079.71	0.21	1080.92	-1.00	1079.29	0.63
5	806.8	809.09	809.29	-0.20	810.01	-0.92	807.63	1.46
4	743.9	744.38	744.36	0.02	746.06	-1.68	745.50	-1.12
3	458.2	458.35	458.30	0.05	459.40	-1.05	458.24	0.11
2	367.4	367.36	367.35	0.01	368.37	-1.01	367.08	0.28
1	277.2	277.17	277.13	0.04	277.75	-0.58	277.20	-0.03
			MAX	MAD	MAX	MAD	MAX	MAD
			0.21	0.13	2.66	1.96	1.46	0.72

ten verwendet, welche bei einem festen Prozentsatz zur maximalen Auslenkung bestimmt werden. Um den idealen Prozentsatz festzusetzen, wurden Rechnungen in 10% Schritten von 10% bis 90% durchgeführt. Diese Tests ergaben ein Optimum der resultierenden VCI-Rechnungen bei 20% für Formaldehyd ($\nu^{20\%}_{mRGHF}$) und bei 70% für Formylfluorid ($\nu^{70\%}_{mRGHF}$). Aus diesem Grund sind nur diese Ergebnisse in der Tabelle F.1 bzw. F.2 aufgeführt. Bei der zweiten Methode wurden bei jedem 1D Gitterpunkt eine Referenzdichte berechnet, welche zur Mittelung für die höheren Kopplungsflächen verwendet werden kann. Diese Methode ist als ν^{full1D}_{mRGHF} in den Tabellen F.1 und F.2 bezeichnet. Bei diesen beiden Testmolekülen ist deutlich zu erkennen, dass die Ergebnisse schlechter sind, als wenn nur eine Referenzdichte an der Gleichgewichtsstruktur verwendet wird.

Um dieses Verhalten besser verstehen zu können, wurde eine genaue Analyse der einzelnen Potentialbeiträge durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die mRGHF-Energien näher an den PBE-Energien liegen, als die entsprechenden RGHF-Energien. Dies entspricht auch den Erwartungen an diese Methoden. Da die resultierenden Schwingungsfrequenzen mit der mRGHF-Methode jedoch unerwartet schlechtere Ergebnisse liefert, müssen andere Umstände diese Verschlechterung verursachen. Zum einen wird durch die verschiedenen

Dichten eine inkonsistente Beschreibung entlang einer Koordinate erzeugt, zum anderen sind die Bereiche nahe der Gleichgewichtsstruktur im Normalfall wichtiger für die Fundamentalbanden als weit ausgelenkte Strukturen. Da diese Effekte einen unerwartet hohen Einfluss haben, liefert die RGHF-Methode mit nur einer Referenzdichte bei der Gleichgewichtsstruktur bessere Ergebnisse für die nachfolgenden Frequenzrechnungen als die mRGHF-Methode.

5.3 Photoelektronenspektren

In diesem Abschnitt werden verschiedene Verfahren geprüft und verifiziert mit denen Photoelektronenspektren simuliert werden können. Ein kleiner Satz an dreiatomigen Molekülen (ClO_2, HS_2^- und ZnOH) wird verwendet, um die Möglichkeiten und Grenzen der vorgestellten Methoden zu zeigen. Anschließend werden zwei unterschiedliche Anwendungen gezeigt. Zum einen wird die recht komplizierte erste Bande des Photoelektronenspektrums von Difluormethan untersucht, zum anderen wird das Oxidationsverhalten von Zink-Wasser-Komplexen anhand von $Zn(H_2O)^+$ bzw. $Zn_2(H_2O)^+$ versucht nachzuvollziehen.

5.3.1 Verwendete Rechenmethoden

Zur Voroptimierung der Zink-Wasser-Komplexe wurde das Programm `DL-FIND`[126] innerhalb einer leicht modifizierten Version von ChemShell[127] verwendet, die eine bessere Kompatibilität zu Molpro gewährleistet. Wie in den Berechnungen zuvor, erfolgte die Bestimmung der Gleichgewichtsstrukturen und der harmonischen Frequenzen bzw. der benötigten Normalkoordinaten mit dem gleichen Elektronenstrukturniveau, welches auch für die 1D Potentialbeiträge verwendet wurde. Um die Genauigkeit zu erhöhen und auch höher angeregte Schwingungsniveaus sinnvoll beschreiben zu können, wurden für die Bestimmung der PES 24 Gitterpunkte anstatt standardmäßig nur 16 Gitterpunkte verwendet. Für die Vorselektion aus Abschnitt 4.3.3 wurden grundzustandsbasierte VSCF-Rechnungen verwendet, ansonsten zustandsspezifische VSCF- bzw. VCI-Rechnungen. Als Grundlage dieser Rechnungen dienten 20 modenabhängige verteilte Gauß-Funktionen als Basisfunktionen. In den VCI-Rechnungen wurden weiterhin die VAM-Terme mit einem μ-Tensor bis zur 0. Ordnung verwendet.

Für alle Berechnungen, die Zink enthalten, wurden explizit-korrelierte CC-Rechnungen (CCSD(T)-F12b) mit einem modifizierten geminalen Slater-Exponenten ($\beta = 1.4$) verwendet, wie ihn schon HILL *et al.*[128,129] für solche Rechnungen nutzte. Das jeweilige Radikal bei dem Photoionisationsprozess wurde dabei mit der entsprechenden explizit-korrelierten *restricted open-shell* CC-Methode gerechnet. Die verwendeten Basissätze für die 1D Potentialbeiträgen sind in Tabelle 5.11 dargestellt. Für die 2D und 3D Kopplungs-

Tabelle 5.11: Verwendete Basissätze für die Berechnungen der 1D Potentialbeiträge, welche mindestens ein Zink-Atom enthalten und von HILL *et al.*[129] entwickelt wurden.

Art des Basissatzes	Zink	andere Atome
Orbitalbasis	aug-cc-pVTZ-PP	aug-cc-pVTZ
jk Basis	QZVPP/jkfit	aug-cc-pVTZ/jkfit
df Basis	aug-cc-pVTZ-PP/mp2fit	aug-cc-pVTZ/mp2fit
ri Basis	aug-cc-pVTZ-PP/optri	aug-cc-pVTZ/optri

beiträgen wurde der *multi-level* Ansatz verwendet, indem für die Orbitalbasen entsprechende *double-ζ* Basissätze (aug-cc-pVTZ-PP bzw. aug-cc-pVTZ) verwendet wurden.

Alle anderen Moleküle, welche kein Zink enthalten, wurden mit CCSD(T)-F12a bzw. dem *unrestricted open-shell* Pendant bei Radikalen gerechnet. Die Berechnung der PES aller dreiatomigen Moleküle erfolgte dabei in der gleichen Basis (cc-pVTZ-F12). Bei der Berechnung des Difluormethans wurde der *multi-level* Ansatz verwendet, um die Rechenzeit für die 3D Kopplungspotentialen zu verringern. Die Bestimmung dieser Potentialbeiträge erfolgte mit einer *double-ζ* Basis (cc-pVDZ-F12).

5.3.2 Vergleich der verschiedenen Methoden

In Abschnitt 4.3 wurden verschiedene Methoden zur Simulation von Photoelektronenspektren mittels Franck-Condon Faktoren vorgestellt. In diesem Abschnitt werden die folgenden drei Verfahren genauer untersucht und gegenübergestellt.

- Berechnung der mehrdimensionalen Integrale nach DOKTOROV (MDI).
- Berücksichtigung der Duschinsky-Rotation mittels Potentialtransformation und Berechnung der Integrale eindimensional mittels parallelen Normalkoordinatensystemen (PM).

- Vernachlässigung der Duschinsky-Rotation und Berechnung der Integrale eindimensional mittels nicht-parallelen Normalkoordinaten (NPM).

Dabei nimmt die Genauigkeit der Berechnungen von oben nach unten ab. Somit dienen die MDI-Berechnungen als Referenz, da sie keinen Einschränkungen unterliegen. Bei der richtigen Wahl der Potentialentwicklung und des Konfigurationsraumes innerhalb der VCI-Rechnung sollten die PM-Rechnungen die MDI-Rechnungen reproduzieren. Die letzte Methode (NPM) vernachlässigt die Rotation der Normalkoodinaten vollständig und sollte somit nur grob die Ergebnisse der Referenz reproduzieren und kann durch keinen Parameter der Rechnung verbessert werden, falls die Fehler aus der Duschinsky-Rotation verursacht werden. Für eine aussagekräftige Fehleranalyse wurden drei unterschiedliche Photoelektronenprozesse mit unterschiedlich ausgeprägten Duschinsky-Rotationen untersucht.

$ClO_2\ \tilde{X}\,^2B_1 \rightarrow ClO_2^+\ \tilde{X}\,^1A_1$

Als erstes Testsystem wird die Simulation der ersten Bande des He I Photoionisationsspektrum von Chlordioxid ($ClO_2\ \tilde{X}\,^2B_1 \rightarrow ClO_2^+\ \tilde{X}\,^1A_1$) genauer untersucht. Viele Gruppen haben zuvor schon diesen Übergang simuliert und als Testsystem verwendet.[77,83,85] Im Gegensatz zu diesen Arbeiten wurde die Gleichgewichtsstruktur des Kations[f] von der entsprechenden Geometrieoptimierung verwendet und der erste Übergang des Spektrums wurde nicht verschoben. Durch die Verwendung von anharmonischen Effekten stimmt die vertikale Ionisierungsenergie (vIE) mit 10.35 eV exakt mit dem Experiment[130] überein. Des weiteren wurde eine *single-reference* Methode, wie oben beschrieben, verwendet, da bei einer Untersuchung der relevanten Bereiche der PES laut T1-Diagnostik kein signifikanter *multi-reference* Charakter gefunden wurde, auch bei der Berechnung des Kations nicht.

In Abb. 5.1 ist die Simulation des Spektrums mit den drei unterschiedlichen Verfahren gezeigt. Dabei ist zu sehen, dass die Unterschiede der drei Verfahren nur marginal sind und die MDI- und PM-Methoden die gleichen Ergebnisse liefern (siehe dazu auch Tabelle 5.12). Die Position der Peaks ist dabei bei der MDI- und der NPM-Methode verfahrensbedingt identisch. Der einzige Unterschied zur PM-Methode kann aus der unterschiedlichen Beschreibung der Grundzustandswellenfunktion des Ausgangssystems resul-

[f] Diese Gruppen verwendeten ein iteratives Verfahren, genannt iterative Franck-Condon Analyse (IFCA), um die Struktur zu bestimmen.[77] Dieses Verfahren benötigt jedoch experimentelle Ergebnisse.

Tabelle 5.12: Die wichtigste Progression des photoelektronischen Übergangs von ClO_2 $\tilde{X}\,^2B_1$ $\rightarrow$ ClO_2^+ $\tilde{X}\,^1A_1$ simuliert mittels mehrdimensionaler Integration (MDI), parallelen Moden (PM) und nicht-parallelen Moden (NPM).

$\nu_3'\nu_2'\nu_1'$	Energie / eV	rel. FCF (MDI)	rel. FCF (PM)	Δ (PM-MDI)	rel. FCF (NPM)	Δ (NPM-MDI)
0 0 0	10.35	0.6557	0.6565	0.0008	0.6764	0.0207
0 1 0	10.48	1.0000	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000
0 2 0	10.61	0.6385	0.6387	0.0001	0.6155	-0.0230
0 3 0	10.74	0.2223	0.2219	-0.0004	0.2038	-0.0185
0 4 0	10.86	0.0455	0.0454	-0.0001	0.0390	-0.0065
0 5 0	10.99	0.0056	0.0056	0.0000	0.0044	-0.0012

tieren. Die Zustandsenergien der unterschiedlichen Verfahren stimmen dabei jedoch bis auf $0.25\,\mathrm{cm}^{-1}$ überein, so dass die Peakpositionen der PM-Methode mit denen der anderen Methoden nahezu identisch sind und auf einer Energieskala in Elektronenvolt nicht zu Unterschieden führt. Ein Unterschied in der Intensität ist dabei nur bei der NPM-Methode zur Referenzmethode zu beobachten. Dies war auch zu erwarten, da diese Methode die Duschinsky-Rotation vollständig vernachlässigt. Nachfolgend ist die Duschinsky-Matrix $\mathbf{S}$ und der Verschiebevektor $\vec{d}$ gezeigt:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 0.99567 & -0.09298 & 0.00000 \\ 0.09298 & 0.99567 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.99955 \end{pmatrix} \qquad \vec{d} = \begin{pmatrix} -11.92 \\ 24.33 \\ 0.00 \end{pmatrix}$$

Da das Molekül die Punktgruppe C_{2v} besitzt, treten nur Kopplungen zwischen Mode 1 (Biegeschwingung) und Mode 2 (symmetrische Streckschwingung) auf. Die Rotation beträgt dabei 5.3° und ist somit nicht stark ausgeprägt. Der Verschiebevektor zeigt auch nur moderate Verschiebungen was alles dazu führt, dass auch der NPM-Ansatz gute Ergebnisse liefert. In Tabelle 5.12 sind die relativen FCFs gezeigt, wobei auf den größten FCF normiert wurde. Weiter sind die Differenzen zur Referenzmethode gezeigt. Diese zeigen, dass die PM-Methode erst Fehler in der 4. Nachkommastelle aufweist. Die Fehler der NPM-Methode sind dabei bis zu 2 Größenordnungen höher. Relativ gesehen sind dies jedoch nur 3.7%, so dass die Schaubilder der Methoden in der Abbildung 5.1 kaum zu unterscheiden sind.

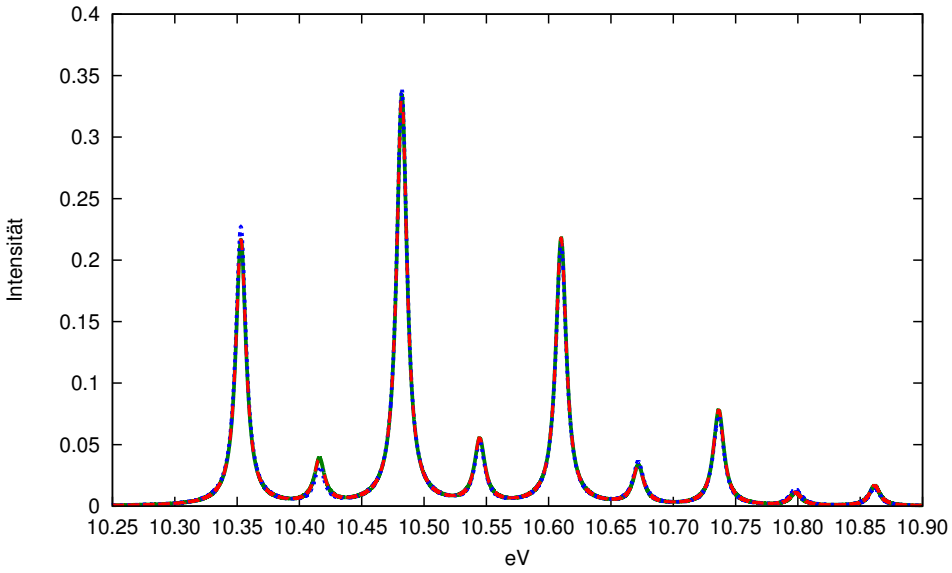

Abbildung 5.1: Vergleich der simulierten Photoionisationsspektren von ClO_2 $\tilde{X}\,^2B_1 \rightarrow ClO_2^+$ $\tilde{X}\,^1A_1$ mittels MDI (rot), PM (grün) und NPM (blau). Für die Darstellung wurden Lorentz-Funktionen mit einer Halbwertsbreite von 5 meV verwendet.

HS_2^- $\tilde{X}\,^1A' \rightarrow HS_2$ $\tilde{X}\,^2A''$

Als weiteres Testsystem wurde der photoelektronische Übergang HS_2^- $\tilde{X}\,^1A' \rightarrow HS_2$ $\tilde{X}\,^2A''$ genauer betrachtet. Dieses System wurde schon vor ein paar Jahren von Huh *et al.*[82] untersucht, um das Experiment von Entfellner und Boesl[131] zu simulieren. Die Ergebnisse der damaligen Simulation konnten im Rahmen dieser Arbeit in sehr guter Übereinstimmung reproduziert werden.

In Abbildung 5.2 werden die simulierten Photoelektronenspektren der drei verschiedenen Methoden verglichen. Dabei gilt wieder dasselbe wie zuvor für die Peakpositionen. Die ZPVEs zwischen der MDI- und der PM-Methode weichen dabei nur um $0.03\,cm^{-1}$ ab und sind somit nahezu identisch. Auch die Intensität zwischen der MDI- und der PM-Methode sind nahezu identisch und können im Schaubild nicht unterschieden werden. Der Verlauf der NPM-Methode jedoch verhält sich anders. Es sind deutliche Abweichungen zur Referenzmethode vorhanden. Jedoch bleibt der grobe Verlauf des Spektrums erhalten. In der Tabelle 5.13 sind die relativen FCFs aufgelistet und die Fehler zur Referenzmethode dargestellt. Dabei sind kaum Fehler in der PM-Methode erkennbar. Die Fehler der NPM-Methode sind beim 0-0 Übergang am größten und betragen dabei 34.1%. Bei diesen Ergebnissen ist zu erwarten, dass eine große Rotation in der Duschinsky-Transformation

Tabelle 5.13: Die wichtigste Progression des photoelektronischen Übergangs von HS_2^- $\tilde{X}\,^1A'$ $\rightarrow$ HS_2 $\tilde{X}\,^2A''$ simuliert mittels mehrdimensionaler Integration (MDI), parallelen Moden (PM) und nicht-parallelen Moden (NPM).

$\nu'_3\nu'_2\nu'_1$	Energie / eV	rel. FCF (MDI)	rel. FCF (PM)	Δ (PM-MDI)	rel. FCF (NPM)	Δ (NPM-MDI)
0 0 0	1.89	0.4707	0.4708	0.0001	0.6310	0.1603
0 0 1	1.97	1.0000	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000
0 0 2	2.04	0.9625	0.9626	0.0001	0.8343	-0.1282
0 0 3	2.11	0.5596	0.5595	-0.0001	0.4295	-0.1301
0 0 4	2.19	0.2184	0.2185	0.0001	0.1409	-0.0776
0 0 5	2.22	0.0443	0.0443	0.0000	0.0324	-0.0119

berücksichtigt wird. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Duschinsky-Matrix und der entsprechende Verschiebevektor ist nachfolgend dargestellt:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} -0.99919 & -0.04027 & 0.00142 \\ -0.04029 & 0.99914 & -0.00062 \\ 0.00140 & 0.00067 & 0.99999 \end{pmatrix} \qquad \vec{d} = \begin{pmatrix} -39.61 \\ -6.68 \\ 0.06 \end{pmatrix}$$

Dabei ist zu erkennen, dass alle drei Schwingungsmoden gekoppelt sind, da das Molekül die Punktgruppe C_s besitzt. Die stärkste Kopplung findet dabei zwischen Mode 1 und Mode 2 statt. Die Rotation dieser beiden Moden beträgt entgegen den Erwartungen nur ca. 2.3°. Somit ist die Rotation etwas schwächer als bei dem Beispiel des Chlordioxids. Dafür zeigt der Verschiebevektor eine deutlich größere Verschiebung, welche jedoch in allen Methoden berücksichtigt wird. Jedoch ist die direkte Vergleichbarkeit zwischen den beiden Systemen nicht gegeben. Die Form und vor allem die Ausdehnung der Schwingungswellenfunktion hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse der NPM-Methode. Weiter hat die Masse der Atome einen großen Einfluss auf dieses Verhalten, da die Normalkoordinaten massegewichtete Koordinaten sind. Systematische Untersuchungen zur Veränderung der Masse folgen in Abschnitt 5.3.3.

$ZnOH^-$ $\tilde{X}\,^1A'$ $\rightarrow$ ZnOH $\tilde{X}\,^2A'$

Als letztes Testsystem wurde das Photoelektronenspektrum von Zinkhydroxid ($ZnOH^-$ $\tilde{X}\,^1A'$ $\rightarrow$ ZnOH $\tilde{X}\,^2A'$) untersucht. Dabei ist vor allem die Berechnung der PES des

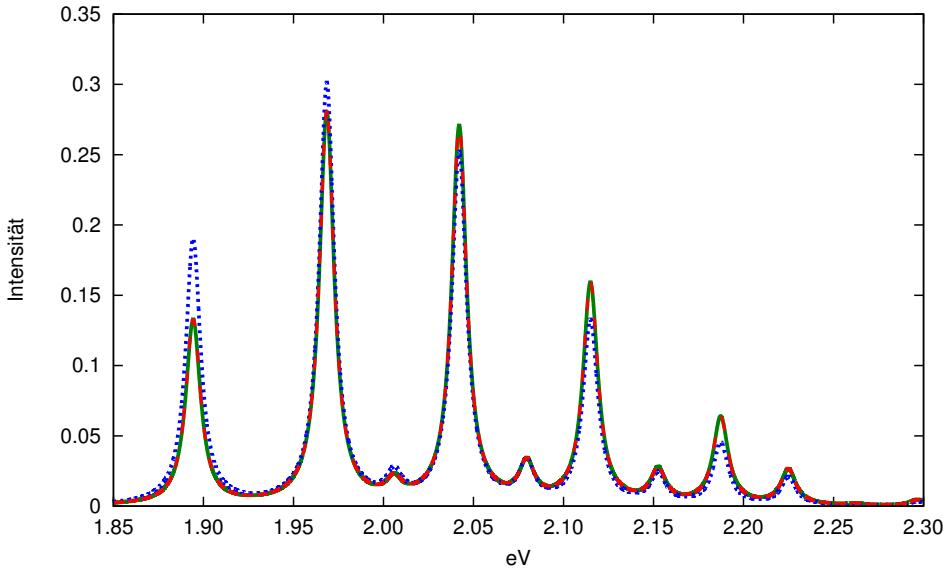

Abbildung 5.2: Vergleich der simulierten Photoelektronenspektren von HS_2^- $\tilde{X}\,^1A' \rightarrow HS_2$ $\tilde{X}\,^2A''$ mittels MDI (rot), PM (grün) und NPM (blau). Für die Darstellung wurden Lorentz-Funktionen mit einer Halbwertsbreite von 5 meV verwendet.

neutralen Radikals ZnOH im Grundzustand ($\tilde{X}\,^2A'$) problematisch. Neueste Untersuchungen von Hirano *et al.*[132] nutzten für eine Berechnung dieser Potentialfläche MRCI-Rechnungen, um den entsprechenden *multi-reference* Charakter bei einer starken Auslenkung der Biegeschwingung bis zur Linearität beschreiben zu können. Für diese Untersuchung wurde eine explizit-korrelierte CC-Methode verwendet, jedoch traten keine größeren *multi-reference* Charakter bei der Berechnung auf. Die Geometrieparameter stimmen auch sehr gut mit den experimentellen Daten von *Zack et al.*[133] über ein, während die simulierten Werten von Hirano *et al.* kleinere Abweichungen aufweisen. (siehe Tabelle 5.14). Allerdings zeigt der Übergang $2^1\,^{\mathrm{g}}$ eine starke Abweichung von der Schwin-

Tabelle 5.14: Geometrieparameter des ZnOH-Moleküls im $\tilde{X}\,^2A'$ Zustand. Bei den simulierten Werten handelt es sich um schwingungsgemittelte Strukturen.

	r_0(Zn-O) / Å	r_0(O-H) / Å	$\sphericalangle_0$(Zn-O-H) / °
Diese Arbeit	1.807	0.965	114.8
simuliert[132]	1.808	0.978	117.0
experimentell[133]	1.809	0.964	114.1

gungszustandsenergie dieser Arbeit und der von HIRANO *et al.* (686 cm^{-1} zu 665.1 cm^{-1}). Weiter weicht auch die berechnete vertikale Ionisationsenergie von 1.59 eV von der experimentell[134] bestimmten vertikalen Ionisationsenergie von 1.78 eV stark ab. Jedoch ist das experimentelle Spektrum sehr schwer interpretierbar, da die Auflösung nicht sonderlich hoch ist. Anders als bei den beiden anderen Testsystemen kann somit das hier simulierte Photoelektronenspektrum nicht ohne weitere Untersuchungen als Referenz zum Experiment verwendet werden. Gleichwohl kann dieses System als Testsystem verwendet werden, um die drei verschiedenen Methoden zur Simulation von Photoelektronenspektren zu vergleichen.

Tabelle 5.15: Die wichtigste Progression des photoelektronischen Übergangs von $ZnOH^-$ $\tilde{X}\,^1A'$ → ZnOH $\tilde{X}\,^2A'$ simuliert mittels mehrdimensionaler Integration (MDI), parallelen Moden (PM) und nicht-parallelen Moden (NPM).

$\nu'_3\nu'_2\nu'_1$	Energie / eV	rel. FCF (MDI)	rel. FCF (PM)	Δ (PM-MDI)	rel. FCF (NPM)	Δ (NPM-MDI)
0 0 0	1.59	0.5772	0.5824	0.0052	0.5687	-0.0086
0 0 1	1.67	1.0000	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000
0 0 2	1.74	0.8520	0.8455	-0.0065	0.8710	0.0190
0 0 3	1.82	0.4707	0.4640	-0.0067	0.4959	0.0252
0 0 4	1.89	0.1862	0.1824	-0.0038	0.2028	0.0166
0 0 5	1.96	0.0558	0.0543	-0.0015	0.0623	0.0065
0 0 6	2.04	0.0132	0.0128	-0.0004	0.0149	0.0016
0 0 7	2.12	0.0030	0.0029	-0.0001	0.0031	0.0002

Die drei unterschiedlich simulierten Photoelektronenspektren, welche in Abbildung 5.3 zu sehen sind, erscheinen nahezu identisch. Die ZPVEs der MDI- und der PM-Methode unterscheiden sich dabei auch nur um 0.30 cm^{-1}. In Tabelle 5.15 ist jedoch zu erkennen, dass die PM-Methode um etwa eine Größenordnung höhere Fehler enthält, als bei den anderen Testsystemen. Dem gegenüber hat die NPM-Methode in etwa die gleichen Fehler, wie bei dem Testsystem des Chlordioxids. Die Duschinskytransformation ist hingegen nicht vergleichbar mit der des Chlordioxids.

[g]Bei der Darstellung des Schwingungszustands 2^1 ist die 2. Mode eine Quantenzahl angeregt. Bei der Kombinationsbande $2^1 3^2$ ist die 2. Mode im ersten angeregten Zustand und die 3. Mode im zweiten angeregten Zustand.

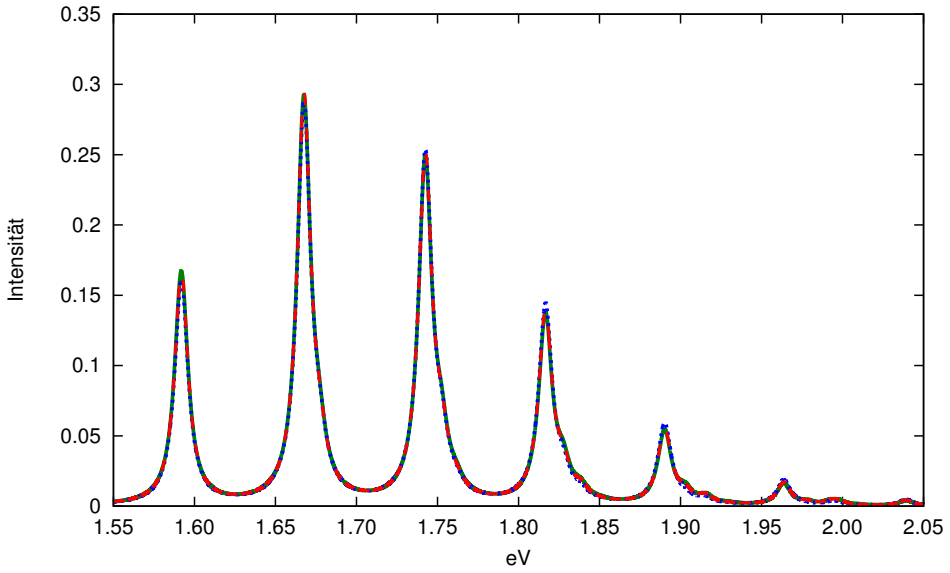

Abbildung 5.3: Vergleich der simulierten Photoelektronenspektren von $ZnOH^-$ $\tilde{X}\,^1A' \rightarrow$ ZnOH $\tilde{X}\,^2A'$ mittels MDI (rot), PM (grün) und NPM (blau). Für die Darstellung wurden Lorentz-Funktionen mit einer Halbwertsbreite von 5 meV verwendet.

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 0.96785 & -0.25023 & 0.02549 \\ 0.25146 & 0.96497 & -0.07428 \\ -0.00600 & 0.07838 & 0.99686 \end{pmatrix} \qquad \vec{d} = \begin{pmatrix} 37.42 \\ 5.72 \\ -0.25 \end{pmatrix}$$

Die größte Kopplung findet auch hier wieder zwischen der Mode 1 und Mode 2 statt und wird durch eine Rotation von ca. 14.5° verursacht. Dies ist somit die größte beobachtete Rotation. Somit ist eine klare Abhängigkeit der Genauigkeit der PM-Methode von der Rotation zu beobachten. Dies ist auch verständlich, da eine größere Rotation eine genauere Beschreibung der ursprünglichen PES, sowie einen entsprechend größeren Korrelationsraum in der VCI-Rechnung erfordert. Da bei diesen Rechnungen jedoch die PES-Entwicklung, wie auch der VCI-Konfigurationsraum, ausreichend gewählt wurde, kann die PM-Methode die Ergebnisse der MDI-Methode ohne Verlust *bedeutender* Genauigkeit reproduzieren. Die NPM-Methode zeigt dabei ein nicht vorhersehbares Verhalten auf, wenn nur die Transformation an sich als Kriterium verwendet wird. Jedoch weist auch diese Methode keine gravierenden Fehler auf, die den kompletten Verlauf eines simulierten Spektrums falsch wiedergeben.

5.3.3 Einfluss der Duschinsky-Rotation

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Duschinsky-Rotation genauer untersucht werden. Die qualitative Betrachtung der Rotation in Abb. 4.5 in Abschnitt 4.3.2 zeigt jedoch deutlich, wie der Einfluss der Rotation sich auf das Überlappungsintegral auswirkt. Nichtsdestotrotz zeigte der letzte Abschnitt, dass die Transformation nicht allein für die Fehler bei der Vernachlässigung der Duschinsky-Rotation (NPM-Methode) verantwortlich ist. Auch die Form der Wellenfunktion muss genauer betrachtet werden. Im folgenden werden diese beiden Effekte getrennt untersucht.

Direkter Einfluss der Rotation

Die in Abschnitt 4.1 vorgestellte Koordinatentransformation ermöglich an dieser Stelle eine systematische Untersuchung des direkten Einflusses der Duschinsky-Rotation auf die Überlappungsintegrale. Dadurch lassen sich einfach die Normalkoordinaten einer PES um einen beliebigen Winkel rotieren. Mit dieser gedrehten PES lässt sich nun die Grundzustandswellenfunktion bestimmen. Wird anschließend das Überlappungsintegral der gedrehten und der nicht gedrehten Grundzustandswellenfunktion gerechnet, kann daraus der Fehler, der durch die Transformation ensteht, bestimmt werden. Wird die Rotation bei der Berechnung des Überlappungsintegrals berücksichtigt (MDI-Methode), muss das Integral den Wert 1 besitzen. Wird jedoch die Rotation bei der Berechnung vernachlässigt (NPM-Methode), ergibt sich der Fehler als Abweichung von 1. In Tabelle 5.16 ist das berechnete Überlappungsintegral für die Schwingungswellenfunktion des Grundzustandes von Wasser dargestellt. Dabei wurde der Drehwinkel zwischen Mode 1 (Biegeschwingung) und Mode 2 (symm. Streckschwingung) von 0.0° bis 45.0° in 5°-Schritten variiert. Dabei ist klar zu erkennen, dass der Fehler mit größer werdender Rotation zunimmt. Im vorherigen Abschnitt war keine Rotation größer als 14.5° zu beobachten. Bei einer solchen Rotation würde der Fehler für Wasser weniger als 2% betragen (0.987 bei 15°). Jedoch kann diese Aussage nicht allgemein getroffen werden. Das Beispiel des photoelektrischen Übergangs $HS_2^-\ \tilde{X}\,^1A' \rightarrow HS_2\ \tilde{X}\,^2A''$ zeigte dabei deutlich größere Abweichungen zwischen der MDI- und der NPM-Methode. Da die Gestalt der Schwingungswellenfunktion mit dem Potentialverlauf direkt zusammenhängt, sind die Abweichungen des Überlappungsintegrals bei einer Rotation der PES bei jedem Molekül verschieden. Jedoch kann mit diesem Test die Genauigkeit vorausgesagt werden, falls die Duschinsky-Rotation vernachlässigt wird. Allerdings kann die Abweichung des Überlappungsintegrals bei mehr

Tabelle 5.16: Berechnetes Überlappungsintegral zwischen der gedrehten und ungedrehten VCI-Grundzustandswellenfunktion von Wasser. Der Winkel ϑ gibt dabei die Rotation zwischen der Mode 1 (Biegeschwingung) und der Mode 2 (symm. Streckschwingung) an.

ϑ / °	Überlappungsint.
0.0	1.000000
5.0	0.998463
10.0	0.994023
15.0	0.987201
20.0	0.978757
25.0	0.969553
30.0	0.960421
35.0	0.952085
40.0	0.945083
45.0	0.939738

Moden größer sein bei einer vergleichbaren Genauigkeit der Simulation des Photoelektronenspektrums. Dies ist auch immer davon abhängig, wie unterschiedlich die Ausdehnung der Wellenfunktion entlang der zu drehenden Moden ist, also wie groß die Anisotropie der Wellenfunktion ist.

Einfluss der Gestalt der Wellenfunktion

Um den Einfluss der Gestalt der Wellenfunktion auf das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktion des Grundzustandes systematisch untersuchen zu können, muss eine Vergleichbarkeit geschaffen werden. Wird nur ein Vergleich zwischen zwei Molekülen, wie z. B. ClO_2 und HS_2^-, vorgenommen, ändern sich viele Parameter gleichzeitig und Schlussfolgerungen sind schwierig zu ziehen. Ein guter Parameter zur Variation ist dabei die Masse. Durch eine Erhöhung der Masse wird die PES nur gestreckt und die Form der Wellenfunktion wird ebenfalls gestreckt. Beispielhaft ist in Abb. 5.4 die Veränderung des Potentials der Mode 1 und Mode 2 des Moleküls ClO_2 mit unterschiedlichen Massen für Sauerstoff dargestellt. Dabei ist das propagierte Verhalten zu erkennen, dass die PES gestreckt wird. Wird nun bei einer Variation der Atommasse des Sauerstoffs von 18 bis 26 u jeweils das Überlappungsintegral einer gedrehten und einer ungedrehten

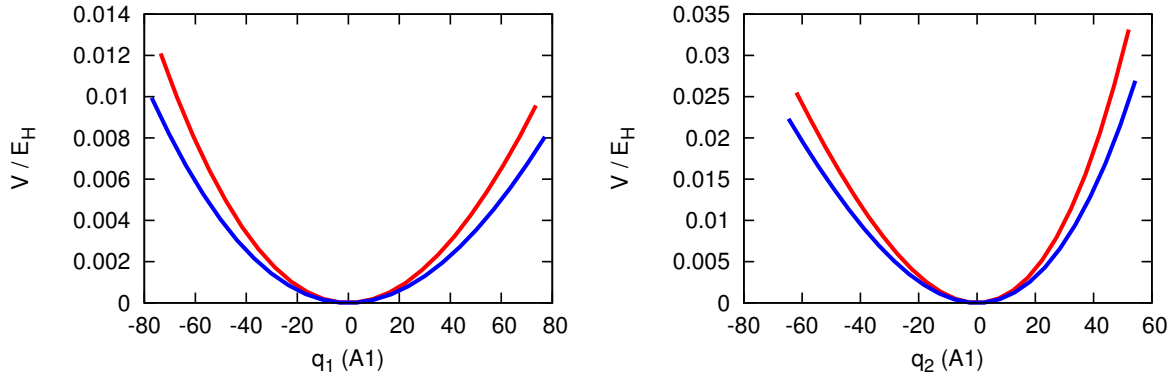

Abbildung 5.4: Abhängigkeit der PES von ClO_2 der Mode 1 (links) und der Mode 2 (rechts) von der Masse. Bei der roten Kurve betägt die Masse von Sauerstoff 18 u, bei der blauen Kurve 26 u.

Grundzustandswellenfunktion berechnet, muss das Überlappungsintegral immer weiter von 1 abweichen. In Tabelle 5.17 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen für eine Drehung der Mode 1 und Mode 2 um 30° gezeigt. Dieser Winkel wurde gewählt, um einen möglichst

Tabelle 5.17: Vergleich des Überlappungsintegrals der Grundzustandswellenfunktion bei einer Drehung der Mode 1 und Mode 2 um 30° bei einer Variation der Masse von Sauerstoff bei ClO_2 bzw. der Masse von Schwefel bei HS_2^-.

ClO_2		HS_2^-	
Masse O	Überlappungsint.	Masse S	Überlappungsint.
18	0.956340	34	0.953126
20	0.956034	36	0.950133
22	0.955624	38	0.947186
24	0.955110	40	0.944310
26	0.954521	42	0.941486

großen Effekt beobachten zu können. Für Chlordioxid beträgt die Abnahme der Genauigkeit nur 0.0018. Weiter wurde dieser Effekt noch bei HS_2 untersucht. Dabei traten beim Vergleich der verschiedenen Methoden größere Fehler auf als bei Chlordioxid. Dies ist bei dieser Untersuchung wieder der Fall. Obwohl die prozentuale Massenänderung geringer ist, ist der Fehler um ca. eine Größenordnung größer (0.0116) als beim Molekül ClO_2. Jedoch kann in beiden Fällen beobachtet werden, dass das Überlappungsintegral bei einer Vergrößerung der Masse bzw. einer Streckung der Wellenfunktion eine größere Abwei-

chung aufweist. Somit konnte bestätigt werden, dass die Form der Wellenfunktion das Überlappungsintegral direkt beeinflusst und eine größere Ausdehnung der Wellenfunktion zu größeren Fehlern bei der Vernachlässigung der Duschinsky-Rotation führt.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass hauptsächlich die Größe der Rotation in der Duschinsky-Transformation und die Ausdehnung der Wellenfunktion einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Überlappungsintegrale hat. Nicht untersucht wurde der Effekt, der aus der unterschiedlichen Form der Wellenfunktion des Endzustandes in einem photoelektronischen Prozess resultiert. Dabei ist jedoch nicht klar, wie groß die Auswirkungen bei Molekülen größer mit mehr als drei Atomen sind. Die MDI-Methode lässt aufgrund des hohen Rechenaufwands keine größeren Moleküle zu. Die prinzipellen Aussagen sollten jedoch auch für großere Moleküle gelten. Um eine Abschätzung der Genauigkeit für dreiatomige Moleküle zu erhalten, kann das Überlappungsintegral mit der vorgestellte Vorgehensweise einfach berechnet werden. Bei größeren Molekülen können vermutlich größere Abweichungen des Überlappungsintegrals von dem Wert 1 auftreten, um mit der NPM-Methode ein ähnliches Ergebnis zu erzielen wie mit der MDI-Methode. Werden beispielsweise die vorhin vorgestellten Simulationen der Photoelektronenspektren von ClO_2 und HS_2^- nochmals betrachtet, ergeben sich folgende Überlappungsintegrale. Wenn für ClO_2 eine Drehung der Mode 1 und Mode 2 um 5.3° berücksichtigt wird, ergibt sich das Überlappungsintegral zu 0.9870. Dies sollte somit zu einer sehr guten Übereinstimmung der NPM-Methode mit der MDI-Methode führen, was auch in Tabelle 5.12 bestätigt wird. Dahingegen ergibt sich das Überlappungsintegral von HS_2^- bei einer Drehung der gleichen Moden um 2.3° zu nur 0.9208. Somit ist verständlich, warum die NPM-Methode die MDI-Methode nicht gut ersetzen kann und größere Fehler auftreten (siehe Tabelle 5.13). Bei größeren Molekülen kann es jedoch sein, dass ein Überlappungsintegral von 0.9208 noch zu sehr guten Ergebnissen führt, da der Einfluss der Form der Wellenfunktionen nicht berücksichtigt wurden und die Verteilung der Fehler auf mehr Moden statt findet.

5.3.4 Anwendungen

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die vorgestellten Methoden sehr akkurate Simulationen von photoelektronischen Prozessen berechnen können. Aus diesem Grund können in diesem Abschnitt zwei unterschiedliche Systeme untersucht werden. Bei dem

ersten System handelt es sich um Difluormethan, welches ein sehr komplexes Photoelektronenspektrum aufweist. Als zweites System werden Untersuchungen an Zink-Wasser-Komplexen vorgenommen. Dabei wurde aufgrund der schwachen Bindung die Oxidation von Zn^+ nach Zn^{2+} mit jeweils einem Wassermolekül simuliert. Da die Rechenzeit der radikalischen PES sehr groß ist, konnten im Rahmen dieser Arbeit nur Komplexe mit einem bzw. zwei Zinkatomen untersucht werden. Wird diese Reihe fortgesetzt, kann auf das Oxidationsverhalten einer Zinkoberfläche geschlossen werden.

Difluormethan

Das Photoelektronenspektrum von Difluormethan ist Gegenstand von einer Reihe experimenteller Untersuchungen.[135–138] Teile des Spektrums wurden dabei von Forysinski *et al.*[138] sehr genau aufgelöst, wohingegen Pradeep und Shirley[137] in etwas geringerer Auflösung das vollständige He I Photoelektronenspektrum aufgenommen und publiziert haben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Photoionisation von Difluormethan in den kationischen Grundzustand simuliert und mit den experimentellen Daten von Pradeep und Shirley verglichen. Luckhaus *et al.*[139] führte ebenfalls eine Simulation dieser Photoionisation mittels anharmonischen Wellenfunktionen durch. Dabei wurde die Potentialflächen ebenfalls mit einer Mehrmodenentwicklung beschrieben, jedoch berücksichtigten die Autoren vereinzelte Kopplungen bis zu den 5D Körpertermen. Bei der Berechnung der *ab initio* Punkte konvergierten einzelne HF-Rechnungen nicht. Diese wurden in der Simulation von Luckhaus *et al.* vernachlässigt und durch die anschließende Shepard-Interpolation[140,141] ersetzt. In unserer Simulation wurden HF-Punkte, die nicht konvergierten, mittels des in Molpro stabileren MCSCF-Algorithmus voroptimiert. An diesen Punkten wurde eine MCSCF-Rechnung mit einem aktiven Raum[h] von (1,1) durchgeführt. Die kanonischen Orbitale dieser Rechnung können als Start für eine weitere HF-Rechnung verwendet werden. Durch diesen Trick konvergierten in diesem Fall alle zunächst nicht-konvergierten HF-Rechnungen, jedoch ist in manchen Fällen ein hoher Wert der T1-Diagnostik zu beobachten. Da dies ausschließlich für Punkte am Rand der PES vorkommt, sollte dies keine großen Fehler verursachen.

In Abbildung 5.5 ist das simulierte Photoionisationsspektrum von Difluormethan in den kationischen Grundzustand gezeigt. Dabei wurden zwei verschiedene Halbwertsbreiten

[h] Da es sich um ein Radikal handelt, muss ein (1,1) Raum verwendet werden. Ansonsten würde ein (0,0) Raum für diesen Trick Anwendung finden.

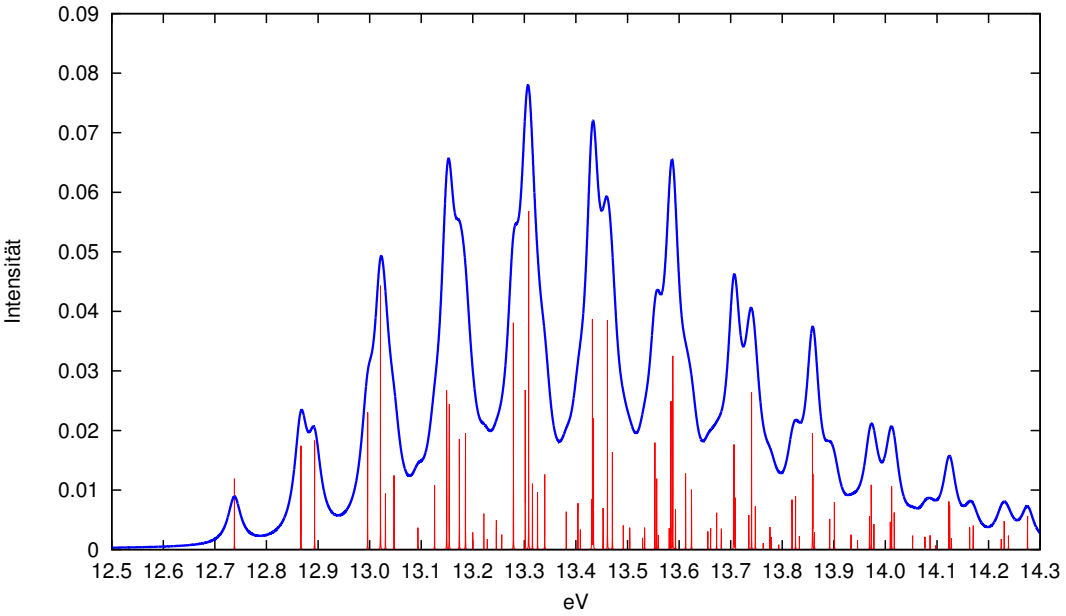

Abbildung 5.5: Simuliertes Photoionisationsspektrum des Übergangs CH_2F_2 $\tilde{X}\,^1A_1 \rightarrow CH_2F_2^+$ $\tilde{X}\,^2B_1$. Für die Darstellung wurden Lorentz-Funktionen mit einer Halbwertsbreite von 15 meV (blau) bzw. 100 μeV (rot) verwendet.

für die darstellenden Lorentz-Funktionen verwendet, um verschiedene Auflösungen des Spektrums zu zeigen. Der grobe, blaue Graph ist in etwa vergleichbar mit der Auflösung des von Pradeep und Shirley gemessenen Spektrums, wohingegen der rote Graph die zugrundeliegenden angeregten Schwingungszustände aufgelöst darstellt. In Anhang G.1 in Tabelle G.1 sind die einzelnen Übergänge aufgelistet. Aufgrund sehr kleiner führenden Koeffizienten in der VCI-Rechnung des kationischen Zustandes, war es für diese Zuständen nicht möglich den entsprechenden Schwingungszustand zu identifizieren. Deshalb konnte innerhalb dieser Arbeit nur ein Photoelektronenspektrum mittels VSCF-Wellenfunktionen simuliert werden. Dies stellt zunächst kein Problem dar, da ein Teil der anharmonischen Effekte berücksichtigt werden. Zudem weicht die berechnete vertikale Ionisierungsenergie (vIE) von 12.738 eV mittels VSCF-Wellenfunktionen nur um 2 meV von der entsprechenden vIE ab, welche mittels VCI-Wellenfunktionen erhalten wird. Experimentell bestimmten Pradeep und Shirley diese Energie zu 12.729 eV. Somit stimmt der simulierte 0-0-Übergang sehr gut mit dem Experiment überein. Auch der qualitative Verlauf des simulierten Photoionisationsspektrums aus Abb. 5.5 stimmt dabei sehr gut mit dem experimentellen Verlauf überein. Pradeep und Shirley identifizierten drei Progressionen, die hauptsächlich das Spektrum prägen. Diese bestehen zum einen aus

den Schwingungsmoden[i] 5 und 6, welche die symmetrische C-F Steckschwingung bzw. die C-H Biegeschwingung beschreiben, zum anderen besteht eine Progression aus der Kombinationsbande von den Moden 4 und 5, wobei die Mode 4 die C-F Biegeschwingung beschreibt. In Abb. 5.6 ist der Bereich zwischen 12.95 und 13.25 eV vergrößert dargestellt

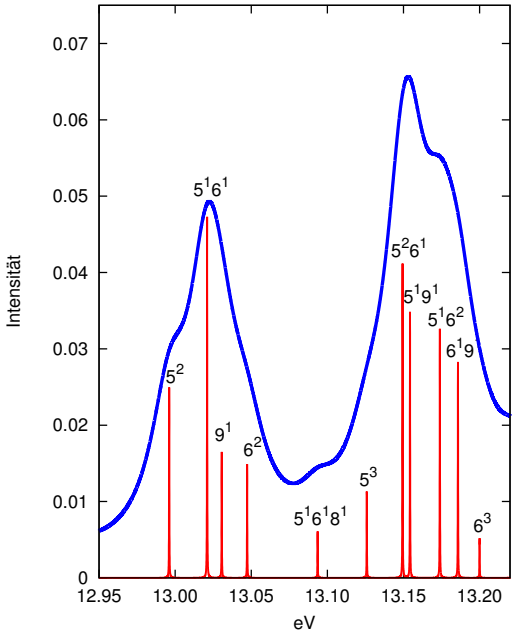

Abbildung 5.6: Ausschnitt des simuliertes Photoionisationsspektrum des Übergangs CH_2F_2 $\tilde{X}\,^1A_1 \rightarrow CH_2F_2^+$ $\tilde{X}\,^2B_1$ mit Zuordnung der angeregten Schwingungen. Für die Darstellung wurden Lorentz-Funktionen mit einer Halbwertsbreite von 15 meV (blau) bzw. 100 μeV (rot) verwendet.

und die zugrunde liegenden Schwingungsanregungen den Übergängen zugeordnet. Dabei ist zu erkennen, dass die Moden 5 und 6 für einen Großteil des Spektrums verantwortlich sind. Dies bestätigten auch Untersuchungen von Forysinski *et al.*[138] Weiter ist in Abb. 5.6 zu erkennen, dass die C-F Biegeschwingung (Mode 4) keinen Einfluss auf das Spektrum hat, sondern die C-H Streckschwingung (Mode 9). Forysinski *et al.* zeigten zudem, dass die korrekte Messung des Spektrums sehr schwierig ist, da die kationische Spezies von Difluormethan eine Dissoziationsenergie bei 13.077 eV aufweist und dabei ein Wasserstoffradikal abspaltet. Dies ist sicherlich auch der Grund, warum dieses System einen hohen Multireferenz-Charakter besitzt. Somit werden weiteren Ungenauigkeiten ab dieser Anregungsenergie in dem experimentellen, wie auch theoretischen Spektrum entstehen.

[i] In der Originalpublikation[137] sind dies die Moden 2 und 3.

Zink-Wasser-Komplexe

Elementares Zink ist im technischen Bereich weit verbreitet.[142] Zusammen mit Kupfer bildet es die Legierung Messing, welche häufig in verschiedenen Anwendungen verwendet wird. Zum Schutz von Eisenblechen vor Korrosion werden diese häufig mit Zink beschichtet. Zudem beinhalten die handelsüblichen *Alkaline*-Batterien Zink als Reduktionsmittel. Somit kann die Untersuchung der Oxidation dieses Elements wichtige Hinweise auf ablaufende Prozesse geben. Die Oxidation von Zink-Oberflächen mit Wasser bzw. Carbonylverbindungen wurde ausführlich von Hedberg *et al.* untersucht.[143–145] Verschiedene theoretische Untersuchungen von Zink-Clustern bzw. Zink-Wasser-Clustern wurden im Jahre 2007 durchgeführt,[146,147] wobei vor allem die Untersuchungen der Zink-Wasser-Cluster von Tachikawa *et al.*[147] mit Vorsicht zu betrachten sind, da die Wahl der Elektronenstrukturmethode sowie die Größe des Basissatzes zu größeren Fehlern führen kann.

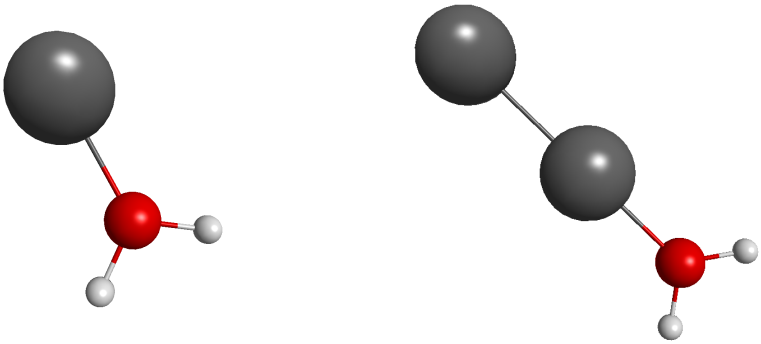

Abbildung 5.7: Die mittels dem explizit-korreliertem CC-Verfahren optimierten Strukturen der Zink-Wasser-Komplexe $Zn(H_2O)^+$ (links) bzw. $Zn_2(H_2O)^+$ (rechts). In diesen Abbildungen wird Zink grau, Sauerstoff rot und Wasserstoff weiß dargestellt.

Um das Oxidationsverhalten weiter zu untersuchen, wurde das Photoelektronenspektrum mit einem Zinkatom und einem Wassermolekül simuliert. Dabei soll vor allem untersucht werden, welche Schwingung bei der Oxidation angeregt wird und somit eventuelle Folgereaktionen beeinflussen kann. Um den Einfluss auf eine Zinkoberfläche verstehen zu

können, müsste die Anzahl an Zinkatomen systematisch erhöht werden. Auf Grund der sehr hohen Rechenzeiten der entsprechenden PES des radikalischen Zustandes konnte die Serie nur um ein weiteres Zinkatom, also $Zn_2(H_2O)$, erhöht werden. Dabei wurden jeweils die Oxidationen vom einfach positiv geladenen Komplex zum zweifach positiv geladenen Komplex untersucht.[j] Strukturell ist bei den planaren Verbindungen das Sauerstoffatom des Wassermoleküls immer an den Zinkatomen koordiniert (siehe Abb. 5.7 bzw. in Anhang G.2.1 die Tabellen G.2, G.3, G.5 und G.6). Für die Simulation der entsprechenden Photoelektronenspektren wurde die PM-Methode mit zustandsspezifischen VCI-Wellenfunktionen verwendet.

$$Zn(H_2O)^+ \; \tilde{X}\,^2A_1 \rightarrow Zn(H_2O)^{2+} \; \tilde{X}\,^1A_1$$

Zunächst wird näher auf den Übergang mit nur einem Zinkatom eingegangen. Bei diesem Übergang ändert sich die Hydratationsenergie von 144 kJ/mol zu 424 kJ/mol. Da sich die positive Ladung erhöht, ist dieses Verhalten zu erwarten. Ebenso ändert sich dadurch der Zink-Sauerstoff-Bindungsabstand von 201.0 pm auf 184.2 pm. Eine Analyse der Ladungsverteilung mittels *intrinsic bond orbitals* (IBOs)[148] ergab, dass die positive Ladung fast ausschließlich am Zinkatom zentriert ist (0.94 bzw. 1.84). In Abbildung 5.8 ist das simulierte Photoelektronenspektrum des Übergangs $Zn(H_2O)^+ \; \tilde{X}\,^2A_1 \rightarrow Zn(H_2O)^{2+} \; \tilde{X}\,^1A_1$ gezeigt. In dieser Darstellung wurden, wie schon zuvor, die berechneten Übergänge mit zwei unterschiedlichen Halbwertsbreiten simuliert. Dabei ist zu erkennen, dass die Struktur des Spektrums von der Schwingungsmode 2 dominiert wird und Anregungen von anderen Schwingungen so gut wie nicht stattfinden (siehe auch Anhang G.2.1 in Tabelle G.4). Die Schwingungsmode 2 beschreibt die Streckschwingung zwischen dem Zinkatom und des Sauerstoffatoms des Wassermoleküls. Wird also ein Elektron aus dem gesamten Komplex entfernt, wird entlang der Wechselwirkung des Zinks mit dem Wassermolekül angeregt. Somit sind Folgereaktionen, die entlang dieser Koordinate erfolgen, wahrscheinlicher und benötigen weniger Aktivierungsenergie als eventuell vermutet.

[j] Die Simulation des neutralen Zink-Wasser-Komplexes ist dabei sehr aufwändig, da die Wechselwirkung des Wassers mit dem neutralen Zinkatom sehr gering ist. Dies führt zu keiner guten Konvergenz in der Strukturoptimierung bzw. verursacht in der PES-Bestimmung größere Probleme.

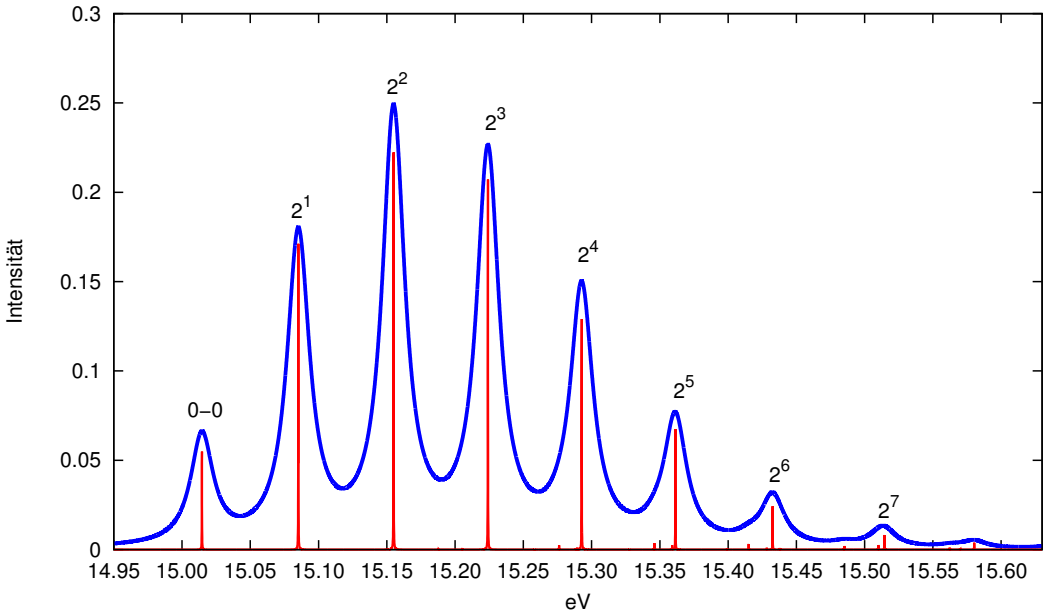

Abbildung 5.8: Simuliertes Photoelektronenspektrum des Übergangs $Zn(H_2O)^+\ \tilde{X}\,^2A_1 \rightarrow Zn(H_2O)^{2+}\ \tilde{X}\,^1A_1$. Dabei haben die zugrundeliegenden Lorentz-Funktionen eine Halbwertsbreite von 10 meV (blau) bzw. von 80 μeV (rot).

$Zn_2(H_2O)^+\ \tilde{X}\,^2A' \rightarrow Zn_2(H_2O)^{2+}\ \tilde{X}\,^1A'$

Wird ein Zinkatom zu dem vorherigen Komplex hinzugefügt, ergeben sich mehrere Isomere. Dabei kann zum einen das Sauerstoffatom des Wassermoleküls überbrückend zu den beiden Zinkatomen angeordnet sein oder es kann eine quasi-lineare Struktur geben, wie in Abbildung 5.7 (rechts) gezeigt ist. Beide Strukturen des einfach geladenen Kations wurden mittels explizit-korrelierten CC-Rechnungen mit einem *double*-ζ Basissatz untersucht. Dabei ergab sich, dass die quasi-lineare Struktur energetisch um ca. 36.26 kJ/mol (375.8 meV bzw. 3031 cm^{-1}) günstiger ist als die überbrückte. Mode 4 beschreibt in der quasi-linearen Struktur die Biegeschwingung, welche beiden Strukturen ineinander überführen kann. Eine entsprechende VCI-Rechnung zeigt dabei, dass die Fundamentalbande bei 383 cm^{-1} liegt. Somit kann diese Mode bedenkenlos bis zum 8. Oberton angeregt werden, bevor zu befürchten ist, dass das andere Minimum bei der Beschreibung der Schwingungsstruktur wichtig wird. Somit wurden alle weiteren Untersuchungen an dieser quasi-linearen Struktur durchgeführt. Die verwendeten Komplexstrukturen sind im Anhang G.2.1 aufgelistet, während in Tabelle 5.18 verschiedene Eigenschaften der beiden relevanten Komplexe dargestellt sind. Darin ist, wie auch schon bei dem Zink-Wasser-

Tabelle 5.18: Vergleich von verschiedenen Eigenschaften der beiden Komplexe $Zn_2(H_2O)^+$ und $Zn_2(H_2O)^{2+}$.

Eigenschaft	$Zn_{(2)}$-$Zn_{(1)}$-$OH_2{}^{\neg+}$	$Zn_{(2)}$-$Zn_{(1)}$-$OH_2{}^{\neg\,2+}$
$r_e(Zn_{(1)}\text{-O})$ / pm	207.6	188.1
$r_e(Zn_{(1)}\text{-}Zn_{(2)})$ / pm	248.7	238.3
Ladung $Zn_{(1)}$ / e	0.46	1.10
Ladung $Zn_{(2)}$ / e	0.50	0.80
Hydratationsenergie / kJ/mol	98	292

Komplex mit nur einem Zinkatom, erkennbar, dass die Hydratationsenergie steigt bzw. der Zink-Sauerstoff-Bindungsabstand bei der Oxidation kleiner wird. Im Vergleich zu nur einem Zinkatom ist die Hydratationsenergie insgesamt niedriger und somit auch der Zink-Sauerstoff-Bindungsabstand größer. Dies lässt darauf schließen, dass der Zink-Sauerstoff-Abstand an einer Zinkoberfläche noch größer sein wird. Die IBO-Analyse zeigt weiter, dass die positive Ladung des Komplexes sich hauptsächlich auf die Zinkatome verteilt. Dabei ist die Ladung über beide Zinkatome verteilt und nicht an einem Zinkatom zentriert. Der Bindungsabstand der beiden Zinkatome liegt mit 248.7 pm bzw. 238.3 pm deutlich unter dem Abstand von 264.4 pm bzw. 291.2 pm innerhalb einer Zinkoberfläche.[142] Das daraus resultierende Photoelektronenspektrum des Übergangs $Zn_2(H_2O)^+$ $\tilde{X}\,^2A' \rightarrow Zn_2(H_2O)^{2+}$ $\tilde{X}\,^1A'$ ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Halbwertsbreiten lässt sich die Feinstruktur des Spektrums veranschaulichen. Dabei ist sofort erkennbar, dass durch die Hinzunahme eines Zinkatoms sich ein deutlich komplizierteres Anregungsschema ergibt. Aufgrund der vielen Anregungen wurde in diesem Fall auf eine Kennzeichnung im Spektrum verzichtet. Eine vollständige Liste der Übergänge ist in Anhang G.2.1 in Tabelle G.7 zu finden. Im Bereich von ca. 12.05 – 12.10 eV ist die Zustandsdichte sehr hoch. Aus diesem Grund sind hier die führenden Koeffizienten in der entsprechenden VCI-Rechnung sehr gering und die richtige Zuordnung der Zustände kann nicht mehr zuverlässig erfolgen. Daher können die Ergebnisse an dieser Stelle von dem richtigen Verlauf abweichen. Nichtsdestotrotz können die Übergänge in den anderen Bereichen diskutiert werden, da hier die Zustandszuordnung problemlos gelang. Alle Anregungen der Schwingungsmoden im elektronischen Endzustand betreffen nur die Moden 2, 3 und 5. Vierfach-angeregte Kombinationsbanden (*quadruples*) wurden in der Simulation nicht beobachtet. Diese drei Moden entsprechen der Zink-Wasser Biegeschwingung (Mode 2), der Zink-Zink Streckschwingung (Mode 3) und der Zink-Wasser

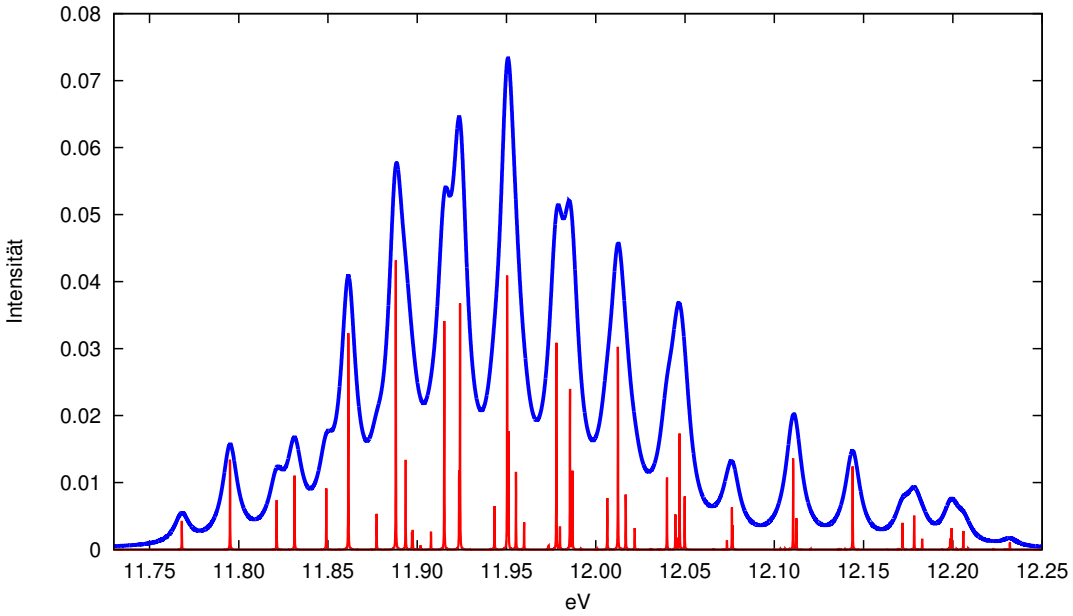

Abbildung 5.9: Simuliertes Photoelektronenspektrum des Übergangs $Zn_2(H_2O)^+$ $\tilde{X}\,^2A' \rightarrow Zn_2(H_2O)^{2+}$ $\tilde{X}\,^1A'$. Dabei haben die zugrundeliegenden Lorentz-Funktionen eine Halbwertsbreite von 10 meV (blau) bzw. von 80 μeV (rot).

Streckschwingung (Mode 5). Somit werden durch die Oxidation dieses Komplexes wieder nur Schwingungen angeregt, welche den Komplex an sich zusammenhalten. Anregungen der Schwingungsmoden innerhalb des Wassermoleküls können nicht beobachtet werden.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass die Oxidation von Zink-Wasser-Komplexen zu intermolekularen bzw. Gerüstschwingungen führen wird. Intramolekulare Schwingungen konnten nicht beobachtet werden. Um nun auf Zinkoberflächen schließen zu können, müssen selbstverständlich noch weitere Komplexe mit mehr Zinkatomen bzw. weiteren Wassermolekülen untersucht werden. Jedoch lässt sich an diesen Rechnungen schon eine Tendenz ausmachen, die immer nur zu solchen intermolekularen bzw. Gerüstschwingungen führen. Da diese Schwingungen energetisch auch recht niedrig sind, liegt es auf der Hand, dass diese Schwingungen leicht angeregt werden können.

6 Zusammenfassung & Ausblick

Die experimentelle Auswertung und Interpretation von komplexen Photoelektronenspektren kann sehr aufwändig sein. In solchen Fällen kann auf theoretische Untersuchungen der damit verbundenen Übergänge zurückgegriffen werden, die wertvolle Informationen bereit stellen können. Für genaue Vorhersagen ist es unablässig, dass anharmonische Effekte ebenso Berücksichtigung finden, wie auch die komplette Duschinsky-Transformation. Bei der Verwendung von Normalkoordinaten und des Watson-Operators innerhalb der Bestimmung der Schwingungswellenfunktionen muss für die Berechnung der entsprechenden Franck-Condon Faktoren ein mehrdimensionales Überlappintegral gelöst werden. Dies ist derzeit nur für dreiatomige Moleküle praktisch durchführbar. Größere Systeme benötigen andere Verfahren, die dieses mehrdimensionale Problem auf eindimensionale Probleme reduzieren. Ein weiteres Problem ist, dass die Bestimmung der benötigten PES oftmals eine zeitaufwändige Angelegenheit ist, die bei Möglichkeit umgangen werden sollte. Vor allem bei der Berechnung von Isotopologen muss diese im Idealfall nur ein einziges Mal berechnet werden. Aus diesen Gründen wird innerhalb dieser Arbeit hauptsächlich auf drei unterschiedliche Problemstellungen eingegangen. Zunächst wird (a) eine allgemeine Koordinatentransformation entwickelt, welche es beispielsweise auch ermöglicht eine PES in Normalkoordinaten auch für andere Isotopologe zu verwenden. Diese Transformation kann (b) weiter genutzt werden, um das mehrdimensionale Problem bei der Berechnung von FCF zu lösen. (c) Für eine effiziente Berechnung höherer Kopplungsterme innerhalb der Potentialentwicklung wird eine Modellierungsmethode vorgestellt, welche im Zusammenhang mit mehrdimensionalen PES-Entwicklungen noch nicht verwendet wurde.

Modellierung höherer PES-Kopplungsflächen Die Berechnung höherer PES-Kopplungsflächen ist meist sehr zeitaufwändig. Aus diesem Grund wurde von Rauhut und Hartke ein reparametrisiertes semi-empirisches Verfahren (SEMI) zur Modellierung[40] dieser Terme entwickelt. Durch die kürzliche Entwicklung der RGHF-Methode von Bellchambers *et al.*[86] kann innerhalb dieser Arbeit eine Alternative zur SEMI-Methode vorgestellt und verglichen werden. Dabei zeigt sich bei einem Testsatz von 28 Molekülen, dass die Genauigkeit der RGHF- und der SEMI-Methode vergleichbar sind ($1.86\,\mathrm{cm}^{-1}$

zu 1.65 cm^{-1} MAD) und die RGHF-Methode bei der Vermeidung bestimmter Strukturelemente sehr gute Ergebnisse liefert.

Isotopenverschiebungen Die Entwicklung einer allgemeinen Koordinatentransformation wird anhand von verschiedenen Systemen verifiziert, um den Gehalt der Ergebnisse zu erkennen. Nach Prüfung der Implementation werden die Ergebnisse von Isotopologen kleinerer Moleküle verglichen. Dabei stellt sich heraus, dass eine große Änderung des Trägheitstensors eine Erweiterung der Koordinaten innerhalb der Transformation von $3N-6$ auf $3N-3$ erfordert. Diese sogenannten Schwingungs-Rotations-Kopplungs-Terme werden wichtig, da bei der Transformation die 2. Eckart-Bedingung nicht immer erfüllt werden kann. Dies tritt jedoch nur dann auf, wenn sich die Masse von einem zum anderen Koordinatensystem ändert. Durch Hinzunahme dieser zusätzlichen Potentialbeiträge können sehr gute Ergebnisse der Isotopenverschiebungen im Vergleich zu Referenzrechnungen, sowie auch zum Experiment, erzielt werden. Aufgrund der Bedeutung der VRCs und deren zusätzlichen Rechenaufwand wird zudem eine leistungsstarke Analyse der Transformationsmatrix vorgestellt, welche im Voraus die Notwendigkeit der Potentialbeiträge offen legt.

Photoelektronenspektren Nach einer Darstellung der verschiedenen anharmonischen Möglichkeiten zur Berechnung von FCFs und der damit verbundenen Simulation von Photoelektronenspektren werden systematische Untersuchungen und Vergleiche der Methoden durchgeführt. Dabei werden drei verschiedene Methoden miteinander verglichen. (a) Die Berücksichtigung der mehrdimensionalen Integration (MDI), (b) die Transformation der PES zur Berücksichtigung der Duschinsky-Rotation (PM) und (c) die vollständige Vernachlässigung der Duschinsky-Rotation (NPM). Dabei wird ein direkter Zusammenhang der Genauigkeit der PM-Methode mit dem Rotationswinkel festgestellt, wobei jedoch die Genauigkeit bei jeder PM-Rechnung mehr als ausreichend für die Simulation von Photoelektronenspektren ist. Bei der NPM-Methode konnten verschiedene Einflussfaktoren ausgemacht werden, welche die Genauigkeit dieser Methode beeinflussen. Natürlich ist die Größe der Rotation wichtig, jedoch ist auch die Ausdehnung der Grundzustandswellenfunktion des elektronischen Anfangszustandes entscheidend für die Genauigkeit der NPM-Methode. Bei allen Rechnungen hat sich allerdings gezeigt, dass der qualitative Verlauf des Spektrums durch die NPM-Methode korrekt wiedergegeben wird. Mit diesen Entwicklungen ist es möglich, eine aufschlussreiche Analyse der ers-

ten Bande des He I Photoelektronenspektrums von Difluormethan durchzuführen. Dabei zeigt sich, dass gewisse Zuordnungen, welche von den Experimentatoren vorgenommen wurden, nicht korrekt sind und andere Schwingungsanregungen als vermutet für den Verlauf des Spektrums verantwortlich sind. Zudem werden zwei Zink-Wasser-Komplexe auf ihre Oxidation untersucht. Bei der Analyse der Photoelektronenspektren stellt sich heraus, dass bei der Oxidation immer nur intermolekulare oder Gitterschwingungen angeregt werden.

Alle Implementierungen innerhalb dieser Arbeit bilden eine hervorragende Grundlage für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet. Dabei kann beispielsweise das Programm einfach für die Berechnung des Herzberg-Teller-Effekts genutzt werden. Dies wird nötig, wenn höhere elektronische Anregungen untersucht werden sollen. Für solche Untersuchungen wird es jedoch schwierig, verlässliche Potentialflächen zu erhalten. Hierfür sind verschiedene Modifikationen innerhalb der PES-Bestimmung nötig, um *multi-reference* Methoden verwenden zu können und dabei zuverlässig immer den selben elektronischen Zustand zu bestimmen. Eine weitere Einschränkung entsteht bei der Anregung in sehr hohe Schwingungsanregungen oder bei Systemen mit einer hohen Anzahl an Schwingungsmoden. Für solche Rechnungen ist die Schwingungszustandsdichte sehr hoch, so dass eine Zuordnung der einzelnen Schwingungszustände innerhalb des VCI-Programms nicht mehr erfolgen kann. Dabei könnte die Verwendung von *multi-reference* Schwingungsstrukturmethoden Abhilfe schaffen. Für eine Verwendung innerhalb der FCF-Berechnung müssten diese Methoden zunächst weiter untersucht werden, was jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit steht.

7 Summary & outlook

The experimental analysis and interpretation of complex photoelectron spectra is a demanding task and the theoretical investigation of these transitions can reveal valuable information. To obtain this information, however, and in order to perform accurate predictions, anharmonic effects and the *complete* Duschinski transformation need to be included in such considerations. Using normal coordinates and the Watson operator to determine vibrational wavefunctions, the calculation of Franck-Condon factors requires the evaluation of multi-dimensional overlap integrals. At present, this is only feasible for triatomic molecules and alternative methods are therefore needed for larger system sizes. One possibility aims at reducing the occurring multi-dimensionality problem to multiple one-dimensional ones. An additional complication arises from the determination of the required PES. The determination of these is frequently the most expensive evaluation step and should therefore be avoided whenever possible. In order to provide solutions to the aforementioned problems, the current thesis thus mainly addresses three different topics: (a) A general coordinate transformation, e.g. to generate PES in normal coordinates for isotopologues, (b) a solution to the multi-dimensionality problem occurring during the evaluation of FCFs using the aforementioned coordinate transformation and (c) an approximate method to model higher order coupling terms used in the expansion of the potential — the latter method being novel to the construction of PES.

Modeling of higher order PES coupling terms The calculation of higher order PES coupling terms is usually very time consuming. For that reason, Rauhut and Hartke[40] developed a reparametrization of a semiempirical method (SEMI) to model these terms. An alternative to the SEMI method is the recently developed RGHF method of Bellchambers*et al.*[86] and this thesis therefore provides a detailed comparison of both approaches. Applying both methods to a test set of 29 molecules shows that the RGHF and the SEMI method are comparable in accuracy ($1.86\,\mathrm{cm}^{-1}$ to $1.65\,\mathrm{cm}^{-1}$ MAD). In particular, the RGHF method yields very good results when avoiding certain structural elements.

Isotopic shifts For the verification of the general coordinate transformation, which was developed in this thesis, various test molecules are investigated. In particular, isotopic shifts of a small set of isotopologues are calculated. An important result of these investigations is that a large change of the moment of inertia requires the dimension of the coordinates to be extended within the transformation, i.e. from $3N-6$ to $3N-3$ coordinates. These additional coordinates, the so-called vibrational-rotational-coupling (VRC) terms are important, since the Duschinsky-like transformations do not fulfill the second Eckart condition. However, this only occurs when the mass from one coordinate system to the other is changed. Including these additional contributions to the potential, isotope shifts in very good agreement to reference calculations, and also to the experiment, can be obtained. Due to the importance of the VRCs and their additional computational costs, a detailed analysis of the transformation matrix, which reveals the need of these potential contributions is also included in this thesis.

Photoelectron spectra In a first step, various possibilities for the anharmonic calculation of the FCFs and the associated simulation of photoelectron spectra are presented. Subsequently, systematic studies and comparisons of three different methods are carried out: (a) The consideration of the multidimensional integration (MDI), (b) the transformation of the PES to consider the Duschinsky rotation (PM) and (c) the complete neglect of the Duschinsky rotation (NPM). A direct link between the accuracy of the PM method and the rotation angle is revealed and it should hereby be mentioned that the accuracy of every PM calculation is sufficient for the simulation of the corresponding photoelectron spectra. Various factors which affect the accuracy of the NPM method have been identified. Not only the rotation angle turns out to be important, but also the expansion of the vibrational ground state wave function of the electronic initial state is crucial for accurate results of the NPM method. However, all test calculations have shown that the qualitative trend of the spectrum is correctly reproduced by the NPM method. With these developments, the possibility to perform an insightful analysis of the first band of the He I photoelectron spectrum of difluoromethane becomes possible. It is found that certain mappings which were made by experimentalists are not correct and in contrary to expectations, different vibrational excitations are responsible for the trend seen within the spectrum. Furthermore, two zinc-water complexes and their oxidation have been investigated. The analysis of these photoelectron spectra reveal that with oxidation of the complexes, excited intermolecular or lattice vibrations become important only.

All implementations within this work provide an excellent basis for further work in this area. For example, the implemented FCF program can easily be used for the calculation of the Herzberg-Teller effect. This effect becomes important, if higher electronic excitations are investigated. However, it will be difficult to determine reliable PES for such transitions. For this purpose, various modifications within the PES generation to maintain the same electronic state within the use of multi-reference methods are needed. Another restriction occurs for excitations to very high vibrational levels or in systems with a high number of vibrational modes. For such calculations, the vibrational density is very high and an assignment for each vibrational state is no longer possible within the VCI program. Hence the use of multi-reference vibrational structure methods is mandatory to determine the correct vibrational state, but a further investigation of these methods is mandatory for use within the FCF calculation — something beyond the scope of the current work.

A Transformation des kinetischen Energieoperators

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich die kinetische Energie des Watson-Operators bei einer Duschinsky-Transformation verhält. Dabei kann die kinetische Energie wie folgt aufgeteilt werden:

$$\hat{T} = \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}^{3} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta}_{\text{VAM}} \underbrace{-\frac{1}{8}\sum_{\alpha}^{3} \mu_{\alpha\alpha}}_{\text{Watson-Korrektur}} \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2}}_{\text{Vib. Beitrag}} \tag{1.1}$$

Nachfolgend wird die Transformation für jeden der drei Terme separat betrachtet.

A.1 VAM-Terme

Zunächst werden hier alle benötigten Definitionen in Matrix- und Elementschreibweise vorgestellt. Bei manchen folgt der Beweis weiter unten in diesem Kapitel.

$$\vec{q}\,' = \mathbf{S}\,\vec{q} + \vec{d} \qquad \Rightarrow \qquad q'_r = \sum_i s_{ri} q_i + d_r$$

$$\vec{q} = \mathbf{S}^{\mathrm{t}} \left(\vec{q}\,' - \vec{d}\right) \qquad \Rightarrow \qquad q_i = \sum_r s_{ri} \left(q'_r - d_r\right)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{L}'^{\mathrm{t}} \mathbf{T} \mathbf{L}$$

$$\mathbf{L}' = \mathbf{T}\mathbf{L}\mathbf{S}^{\mathrm{t}} \qquad \Rightarrow \qquad l'_{rs} = \sum_i t_{ri} \sum_j l_{ij} s_{sj}$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{T}^{\mathrm{t}} \mathbf{L}' \mathbf{S} \qquad \Rightarrow \qquad l_{ij} = \sum_r t_{ri} \sum_s l'_{rs} s_{sj}$$

$$
\begin{aligned}
\zeta'^{(\alpha)}_{rs} &= \sum_{ij} s_{ri} s_{sj} \tilde{\zeta}^{(\alpha)}_{ij} \\
\tilde{\zeta}^{(\alpha)}_{ij} &= \sum_{\eta=1}^{N} \underbrace{\left(\sum_k t_{(\eta\beta)k} l_{ki}\right)}_{\tilde{l}_{(\eta\beta)i}} \underbrace{\left(\sum_k t_{(\eta\gamma)k} l_{kj}\right)}_{\tilde{l}_{(\eta\gamma)j}} - \underbrace{\left(\sum_k t_{(\eta\gamma)k} l_{ki}\right)}_{\tilde{l}_{(\eta\gamma)i}} \underbrace{\left(\sum_k t_{(\eta\beta)k} l_{kj}\right)}_{\tilde{l}_{(\eta\beta)j}} \\
\frac{\partial}{\partial q'_r} &= \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i} s_{ri} \\
\mu^0_{\alpha\beta} &= \frac{1}{I^0_{\alpha\beta}} \quad \text{für} \quad I^0_{\alpha\beta} \neq 0, \text{ ansonsten} = 0
\end{aligned}
$$

Mit diesen Definitionen transformiert sich der VAM-Operator folgendermaßen:

$$
\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu^0_{\alpha\beta} \sum_{rs} \sum_{tu} \zeta'^{(\alpha)}_{rs} \zeta'^{(\beta)}_{tu} q'_r \frac{\partial}{\partial q'_s} q'_t \frac{\partial}{\partial q'_u} \\
= & -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu^0_{\alpha\beta} \sum_{ij} \sum_{kl} \tilde{\zeta}^{(\alpha)}_{ij} \tilde{\zeta}^{(\beta)}_{kl} \left[q_i \frac{\partial}{\partial q_j} q_k \frac{\partial}{\partial q_l} + q_i \frac{\partial}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial q_l} \sum_t d_t s_{tk} + \right. \\
& \left. \frac{\partial}{\partial q_j} q_k \frac{\partial}{\partial q_l} \sum_r d_r s_{ri} + \frac{\partial}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial q_l} \sum_{rt} d_r d_t s_{ri} s_{tk} \right]
\end{aligned}
\tag{1.2}
$$

Dieser Teil des kinetischen Energieoperators ist also nur dann invariant, wenn die Eckart-Transformationsmatrix $\mathbf{T}$ die Einheitsmatrix ist (die Tilde an den ζ-Konstanten verschwindet) *und* wenn der Verschiebevektor $\vec{d}$ ein Nullvektor ist (die Zusatzterme in der obigen Klammer verschwinden). Die Größe $\mu^0_{\alpha\beta}$ ist invariant, jedoch muss der Trägheitstensor $I^0_{\alpha\beta}$ nicht mehr diagonal sein und somit müssen hier die Schleifen über α und β explizit berücksichtigt werden, welche ansonsten auf ein Index beschränkt werden könnten.

A.1.1 Ableitung

Die Ableitung im VAM-Operator transformiert sich mit einer beliebigen Funktion f wie folgt:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial f}{\partial q'_r} &= \sum_i \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial q'_r} \qquad \text{mit} \qquad q_i = \sum_s s_{si} \left(q'_s - d_s\right) \\
&= \sum_i \frac{\partial f}{\partial q_i} s_{ri}
\end{aligned}
\tag{1.3}
$$

A.1.2 ζ-Konstanten

Die ζ-Konstanten können folgendermaßen transformiert werden:

$$\zeta_{rs}'^{(\alpha)} = \sum_{\eta=1}^{N} \left(l'_{(\eta\beta)r} l'_{(\eta\gamma)s} - l'_{(\eta\gamma)r} l'_{(\eta\beta)s} \right) \tag{1.4}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\eta=1}^{N} \left[\left(\sum_k t_{(\eta\beta)k} \sum_i l_{ki} s_{ri} \right) \left(\sum_l t_{(\eta\gamma)l} \sum_j l_{lj} s_{sj} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\sum_k t_{(\eta\gamma)k} \sum_i l_{ki} s_{ri} \right) \left(\sum_l t_{(\eta\beta)l} \sum_j l_{lj} s_{sj} \right) \right] \\ &= \sum_{ij} s_{ri} s_{sj} \sum_{\eta=1}^{N} \underbrace{\left(\sum_k t_{(\eta\beta)k} l_{ki} \right)}_{\tilde{l}_{(\eta\beta)i}} \underbrace{\left(\sum_k t_{(\eta\gamma)k} l_{kj} \right)}_{\tilde{l}_{(\eta\gamma)j}} - \underbrace{\left(\sum_k t_{(\eta\gamma)k} l_{ki} \right)}_{\tilde{l}_{(\eta\gamma)i}} \underbrace{\left(\sum_k t_{(\eta\beta)k} l_{kj} \right)}_{\tilde{l}_{(\eta\beta)j}} \end{aligned} \tag{1.5}$$

$$\zeta_{rs}'^{(\alpha)} = \sum_{ij} s_{ri} s_{sj} \underbrace{\sum_{\eta=1}^{N} \tilde{l}_{(\eta\beta)i} \tilde{l}_{(\eta\gamma)j} - \tilde{l}_{(\eta\gamma)i} \tilde{l}_{(\eta\beta)j}}_{\tilde{\zeta}_{ij}^{(\alpha)}} \tag{1.6}$$

Wenn die **T**-Matrix eine Einheitsmatrix ist, entfallen alle Tilden in der obigen Gleichung und die Definition der ζ-Konstanten unterscheidet sich nicht zwischen den zwei verschiedenen elektronischen Zuständen.

A.1.3 Transformation des VAM-Operators mit Zwischenschritten

Auf der nachfolgenden Seite wird die Transformation der VAM-Terme mit Zwischenschritte dargestellt.

$$
\begin{aligned}
&- \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu^0_{\alpha\beta}\sum_{rs}\sum_{tu}\zeta'^{(\alpha)}_{rs}\zeta'^{(\beta)}_{tu}q'_r\frac{\partial}{\partial q'_s}q'_t\frac{\partial}{\partial q'_u}\\
&= - \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu^0_{\alpha\beta}\sum_{rs}\sum_{tu}\left(\sum_{ij}s_{ri}s_{sj}\tilde{\zeta}^{(\alpha)}_{ij}\right)\left(\sum_{kl}s_{tk}s_{ul}\tilde{\zeta}^{(\beta)}_{kl}\right)\left(\sum_m s_{rm}q_m + d_r\right)\left(\sum_n\frac{\partial}{\partial q_n}s_{sn}\right)\left(\sum_o s_{to}q_o + d_t\right)\left(\sum_p\frac{\partial}{\partial q_p}s_{up}\right)\\
&= - \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu^0_{\alpha\beta}\sum_{ij}\sum_{kl}\tilde{\zeta}^{(\alpha)}_{ij}\tilde{\zeta}^{(\beta)}_{kl}\sum_{mn}\sum_{op}\sum_r\sum_t\left(s_{rm}q_m + \delta_{mr}d_r\right)\left(\frac{\partial}{\partial q_n}\right)\left(s_{to}q_o + \delta_{ot}d_t\right)\left(\frac{\partial}{\partial q_p}\right)s_{ri}s_{tk}\underbrace{\left(\sum_s s_{sj}s_{sn}\right)}_{\delta_{jn}}\underbrace{\left(\sum_u s_{ul}s_{up}\right)}_{\delta_{lp}}\\
&= - \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu^0_{\alpha\beta}\sum_{ij}\sum_{kl}\tilde{\zeta}^{(\alpha)}_{ij}\tilde{\zeta}^{(\beta)}_{kl}\sum_m\sum_o\sum_r\sum_t\left(s_{rm}q_m\frac{\partial}{\partial q_j} + \delta_{mr}d_r\frac{\partial}{\partial q_j}\right)\left(s_{to}q_o\frac{\partial}{\partial q_l} + \delta_{ot}d_t\frac{\partial}{\partial q_l}\right)s_{ri}s_{tk}\\
&= - \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu^0_{\alpha\beta}\sum_{ij}\sum_{kl}\tilde{\zeta}^{(\alpha)}_{ij}\tilde{\zeta}^{(\beta)}_{kl}\sum_m\sum_o\sum_r\sum_t\left[q_m\frac{\partial}{\partial q_j}q_o\frac{\partial}{\partial q_l}s_{rm}s_{ri}s_{to}s_{tk} + \delta_{ot}q_m\frac{\partial}{\partial q_j}\frac{\partial}{\partial q_l}d_ts_{rm}s_{ri}s_{tk} + \delta_{mr}\frac{\partial}{\partial q_j}q_o\frac{\partial}{\partial q_l}d_rs_{to}s_{tk}s_{ri} + \delta_{ot}\delta_{mr}\frac{\partial}{\partial q_j}\frac{\partial}{\partial q_l}d_rd_ts_{ri}s_{tk}\right]\\
&= - \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu^0_{\alpha\beta}\sum_{ij}\sum_{kl}\tilde{\zeta}^{(\alpha)}_{ij}\tilde{\zeta}^{(\beta)}_{kl}\left[\left(\sum_m\sum_o q_m\frac{\partial}{\partial q_j}q_o\frac{\partial}{\partial q_l}\underbrace{\sum_r s_{rm}s_{ri}}_{\delta_{im}}\underbrace{\sum_t s_{to}s_{tk}}_{\delta_{ko}}\right) + \left(\sum_m\sum_o\sum_t\delta_{ot}q_m\frac{\partial}{\partial q_j}\frac{\partial}{\partial q_l}d_ts_{tk}\underbrace{\sum_r s_{rm}s_{ri}}_{\delta_{im}}\right) +\right.\\
&\left.\left(\sum_m\sum_o\sum_r\delta_{mr}\frac{\partial}{\partial q_j}q_o\frac{\partial}{\partial q_l}d_rs_{ri}\underbrace{\sum_t s_{to}s_{tk}}_{\delta_{ko}}\right) + \left(\sum_m\sum_o\sum_r\sum_t\delta_{ot}\delta_{mr}\frac{\partial}{\partial q_j}\frac{\partial}{\partial q_l}d_rd_ts_{ri}s_{tk}\right)\right]\\
&= - \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu^0_{\alpha\beta}\sum_{ij}\sum_{kl}\tilde{\zeta}^{(\alpha)}_{ij}\tilde{\zeta}^{(\beta)}_{kl}\left[q_i\frac{\partial}{\partial q_j}q_k\frac{\partial}{\partial q_l} + q_i\frac{\partial}{\partial q_j}\frac{\partial}{\partial q_l}\sum_t d_ts_{tk} + \frac{\partial}{\partial q_j}q_k\frac{\partial}{\partial q_l}\sum_r d_rs_{ri} + \frac{\partial}{\partial q_j}\frac{\partial}{\partial q_l}\sum_{rt}d_rd_ts_{ri}s_{tk}\right]
\end{aligned}
$$

A.2 Watson-Korrekturterm

Der Watson-Korrekturterm $\mu_{\alpha\alpha}$ kann als Pseudopotential angesehen werden und transformiert sich somit gleich wie die Potentialenergiefläche. Dabei spielt die Art der Entwicklung dieser Flächen eine maßgebliche Rolle, wie die Transformation genau aussieht, sollte jedoch immer trivial durchzuführen sein.

A.3 Vibratorische kinetische Energie

Die reine kinetische Schwingungsenergie transformiert sich folgendermaßen:

$$\frac{\partial^2}{\partial q'_r \partial q'_r} = \left(\sum_i^{3N-6} \frac{\partial}{\partial q_i} s_{ri} \right) \left(\sum_j^{3N-6} \frac{\partial}{\partial q_j} s_{rj} \right) \tag{1.7}$$

$$= \sum_{ij}^{3N-6} \underbrace{s_{ri} s_{rj}}_{\delta_{ij}} \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial q_j} \tag{1.8}$$

$$\boxed{\frac{\partial^2}{\partial q'_r \partial q'_r} = \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_i}} \tag{1.9}$$

Dabei wurde zum einen ausgenutzt, dass die Duschinsky-Matrix **S** eine unitäre Matrix ist und zum anderen, dass diese Matrix von den Normalkoordinaten $\vec{q}$ unabhängig ist. Letzteres stellt jedoch eine Näherung dar.

B Herleitung der Rekursionsformel nach Doktorov

In diesem Kapitel wird kurz gezeigt, wie DOKTOROV *et al.*[70,71] das mehrdimensionale Integralproblem innerhalb der Berechnung von Franck-Condon Faktoren bei Berücksichtigung der Duschinsky-Transformation mittels einer erzeugenden Funktion löst.[a] Dazu werden multidimensionale kohärente Zustandsfunktionen zu Hilfe genommen, die für $(3N-6)$-dimensionale harmonische Oszillatoren gegeben sind als:

$$|\,\vec{\alpha}\rangle = \exp\left\{-\frac{|\,\vec{\alpha}|^2}{2}\right\} \sum_{\vec{n}=\vec{0}}^{\infty} \left(\prod_{i}^{3N-6} \frac{\alpha_i^{(n_i)}}{\sqrt{n_i!}} \right) |\,\vec{n}\rangle \tag{2.1}$$

$$|\,\vec{\gamma}\rangle = \exp\left\{-\frac{|\,\vec{\gamma}|^2}{2}\right\} \sum_{\vec{n}\,'=\vec{0}}^{\infty} \left(\prod_{i}^{3N-6} \frac{\gamma_i^{(n_i')}}{\sqrt{n_i'!}} \right) |\,\vec{n}\,'\rangle \tag{2.2}$$

Die $(3N-6)$-dimensionalen, komplexen Spaltenvektoren $\vec{\alpha}$ bzw. $\vec{\gamma}$ sind dabei die erzeugenden Funktionen der stationären Zustände $\vec{n}$ bzw. $\vec{n}\,'$. Mit diesen Funktionen kann folgendes Skalarprodukt

$$\langle\vec{\gamma}|\,\vec{\alpha}\rangle = \exp\left\{-\frac{|\,\vec{\gamma}|^2 + |\,\vec{\alpha}|^2}{2}\right\} \sum_{\substack{\vec{n}=\vec{0} \\ \vec{n}\,'=\vec{0}}}^{3N-6} \left(\prod_{i}^{3N-6} \frac{\alpha^{(n_i)}\gamma^{*(n_i')}}{\sqrt{n_i!n_i'!}} \right) \langle\vec{n}\,'|\,\vec{n}\rangle \tag{2.3}$$

berechnet werden, welches sich nach den gesuchten Franck-Condon Integralen umstellen lässt:

$$\langle\vec{n}\,'|\,\vec{n}\rangle = \left[\left(\prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\sqrt{n_i!n_i'!}} \frac{\partial^{(n_i+n_i')}}{\partial\alpha_i^{(n_i)}\partial\gamma_i^{*(n_i')}} \right) \langle\vec{\gamma}|\,\vec{\alpha}\rangle \right]_{\vec{\gamma}^*=\vec{\alpha}=\vec{0}} \tag{2.4}$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass sich die erzeugenden Funktionen durch Differentiation an der Stelle Null gewisse orthogonale Polynome erzeugt. Jedoch wird jetzt nicht ein analytischer Ausdruck für die rechte Seite dieser Gleichung gesucht, sondern mit Hilfe

[a] Diese Darstellung orientiert sich an der Darstellung von TATCHEN.[11]

der erzeugenden Funktion in Gl. 2.3 wird eine Rekursionsrelation abgeleitet. Dazu werden nach DOKTOROV *et al.*[71] die Ortsdarstellung der kohärenten Zustände verwendet.

$$\langle \vec{q}\,|\,\vec{\alpha}\rangle = (\pi\hbar)^{-(3N-6)/4}\left(\prod_i^{3N-6}\omega_i\right)^{1/4}\exp\left\{\sum_i^{3N-6}\left(-\frac{\omega_i}{2\hbar}q_i^2+\sqrt{\frac{2\omega_i}{\hbar}}\,\alpha_i q_i-\frac{1}{2}\alpha_i^2-\frac{1}{2}|\alpha_i|^2\right)\right\} \tag{2.5}$$

Für eine übersichtlichere Darstellung wird an diesem Punkt auf die Matrixdarstellung gewechselt. Somit lässt sich die letzte Gleichung als

$$\langle \vec{q}\,|\,\vec{\alpha}\rangle = (\pi\hbar)^{-(3N-6)/4}\left(\prod_i^{3N-6}\omega_i\right)^{1/4}\exp\left\{-\frac{1}{2\hbar}\,\vec{q}^{\,t}\,\mathbf{\Lambda}^2\,\vec{q}+\sqrt{\frac{2}{\hbar}}\,\vec{\alpha}^{\,t}\,\mathbf{\Lambda}\,\vec{q}-\frac{1}{2}\alpha^{\,t}\alpha-\frac{1}{2}|\,\vec{\alpha}|^2\right\} \tag{2.6}$$

schreiben. Dasselbe gilt natürlich auch für den Endzustand.

$$\langle \vec{q}\,'|\,\vec{\gamma}\rangle = (\pi\hbar)^{-(3N-6)/4}\left(\prod_i^{3N-6}\omega_i'\right)^{1/4}\exp\left\{-\frac{1}{2\hbar}\,\vec{q}\,'^{t}\,\mathbf{\Lambda}'^2\,\vec{q}\,'+\sqrt{\frac{2}{\hbar}}\,\vec{\gamma}^{\,t}\,\mathbf{\Lambda}'\,\vec{q}\,'-\frac{1}{2}\gamma^{\,t}\gamma-\frac{1}{2}|\,\vec{\gamma}|^2\right\} \tag{2.7}$$

Mit dieser Darstellung lässt sich das Skalarprodukt der kohärenten Zustände unter Verwendung der Duschinsky-Transformation folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned}\langle \vec{\gamma}\,|\,\vec{\alpha}\rangle = (\pi\hbar)^{-(3N-6)/2}&\left(\prod_i^{3N-6}\omega_i\omega_i'\right)^{1/4}\exp\left\{-\frac{1}{2}\left(|\,\vec{\gamma}|^2+|\,\vec{\alpha}|^2+\vec{\gamma}^{\,\dagger}\,\vec{\gamma}^{\,*}+\vec{\alpha}^{\,t}\,\vec{\alpha}\right)\right.\\ &\left.+\sqrt{2}\,\vec{\gamma}^{\,\dagger}\,\vec{\delta}-\frac{1}{2}\,\vec{\delta}^{\,t}\,\vec{\delta}\right\}\int\exp\left\{-\frac{1}{2\hbar}\,\vec{q}^{\,t}\,\mathbf{\Lambda}\,\mathbf{Q}^{-1}\,\mathbf{\Lambda}\,\vec{q}-\frac{1}{\sqrt{\hbar}}\,\vec{\delta}^{\,t}\,\mathbf{J}\,\mathbf{\Lambda}\,\vec{q}\right.\\ &\left.+\sqrt{\frac{2}{\hbar}}\,\vec{\gamma}^{\dagger}\,\mathbf{J}\,\mathbf{\Lambda}\,\vec{q}+\sqrt{\frac{2}{\hbar}}\,\vec{\alpha}^{\,\dagger}\,\mathbf{\Lambda}\,\vec{q}\right\}\mathrm{d}^{3N-6}\,\vec{q}\end{aligned} \tag{2.8}$$

Dabei wurden folgende Definitionen verwendet bzw. werden zur weiteren Vereinfachung nachfolgend verwendet:

$$\begin{aligned}&\mathbf{\Lambda}=\mathrm{diag}\,(\sqrt{\omega_1},\ldots,\sqrt{\omega_{3N-6}}) && \vec{\delta}=\hbar^{-1/2}\,\mathbf{\Lambda}'\,\vec{d} && \mathbf{J}=\mathbf{\Lambda}'\,\mathbf{S}(\mathbf{\Lambda})^{-1}\\ &\mathbf{Q}=(\mathbf{1}+\mathbf{J}^t\,\mathbf{J})^{-1} && \mathbf{P}=\mathbf{J}\,\mathbf{Q}\,\mathbf{J}^t && \mathbf{R}=\mathbf{Q}\,\mathbf{J}^t\end{aligned} \tag{2.9}$$

Mit diesen Definitionen lassen sich die Gleichungen vereinfachen, jedoch bleibt in Gl. 2.8 am Ende das mehrdimensionale Integral $\int\ldots\mathrm{d}^{3N-6}\,\vec{q}$ stehen. Dieses Integral lässt sich dabei mit folgender Formel lösen:

$$\int\exp\left\{-\frac{1}{2}\,\vec{x}^{\,t}\,\mathbf{A}\,\vec{x}+\vec{b}^{\,t}\,\vec{x}\right\}\mathrm{d}^{3N-6}\,\vec{x}=(2\pi)^{(3N-6)/2}(\det\mathbf{A})^{-1/2}\exp\left\{\frac{1}{2}\,\vec{b}^{\,t}\,\mathbf{A}^{-1}\,\vec{b}\right\} \tag{2.10}$$

Dabei muss die Matrix **A** reell, positiv-definit, symmetrisch und $(N \times N)$ dimensioniert sein. Im Falle dieses Integrals muss also die Matrix **Q** diese Eigenschaften erfüllen, wie leicht gezeigt werden kann, dass dies zutrifft. Somit kann das Skalarprodukt in Gl. 2.8 in ein geschlossenen Ausdruck überführt werden.

$$\begin{aligned}\langle\vec{\gamma}|\,\vec{\alpha}\rangle = \langle\vec{0}\,'|\,\vec{0}\rangle \exp\left\{-\frac{1}{2}(|\,\vec{\gamma}|^2 + |\,\vec{\alpha}|^2)\right\} \\ \exp\left\{-\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\vec{\alpha}^{\,t} & \vec{\gamma}^{\,\dagger}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{1}-2\,\mathbf{Q} & -2\,\mathbf{R} \\ -2\,\mathbf{R}^t & \mathbf{1}-2\,\mathbf{P}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\vec{\alpha} \\ \vec{\gamma}^{\,*}\end{pmatrix}\right. \\ \left.+\sqrt{2}\begin{pmatrix}\vec{\alpha}^{\,t} & \vec{\gamma}^{\,\dagger}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-\mathbf{R} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1}-\mathbf{P}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\vec{\delta} \\ \vec{\delta}\end{pmatrix}\right\}\end{aligned} \tag{2.11}$$

Wobei der 0-0 Übergang separat geschrieben wird als

$$\langle\vec{0}\,'|\,\vec{0}\rangle = 2^{(3N-6)/2}\left(\prod_i^{3N-6}\frac{\omega_i'}{\omega_i}\right)^{1/4}(\det\mathbf{Q})^{1/2}\exp\left\{-\frac{1}{2}\,\vec{\delta}^{\,t}(\mathbf{1}-\mathbf{P})\,\vec{\delta}\right\}. \tag{2.12}$$

Wird nun die linke Seite der Gl. 2.3 mit diesem Ausdruck (Gl. 2.11) ersetzt, folgt daraus der Ausdruck

$$\begin{aligned}\sum_{\substack{\vec{n}=\vec{0}\\ \vec{n}\,'=\vec{0}}}^{3N-6}\left(\prod_i^{3N-6}\frac{\alpha^{(n_i)}\gamma^{*(n_i')}}{\sqrt{n_i!n_i'!}}\right)\langle\vec{n}\,'|\,\vec{n}\rangle = \\ \langle\vec{0}\,'|\,\vec{0}\rangle\exp\left\{-\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\vec{\alpha}^{\,t} & \vec{\gamma}^{\,\dagger}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{1}-2\,\mathbf{Q} & -2\,\mathbf{R} \\ -2\,\mathbf{R}^t & \mathbf{1}-2\,\mathbf{P}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\vec{\alpha} \\ \vec{\gamma}^{\,*}\end{pmatrix}\right. \\ \left.+\sqrt{2}\begin{pmatrix}\vec{\alpha}^{\,t} & \vec{\gamma}^{\,\dagger}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-\mathbf{R} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1}-\mathbf{P}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\vec{\delta} \\ \vec{\delta}\end{pmatrix}\right\}.\end{aligned} \tag{2.13}$$

Um nun die benötigte Rekursionsrelation zu erhalten, wird Gl. 2.13 nach α_i (für Anregungen im Anfangszustand) bzw. γ_i (für Anregungen im Endzustand) differenziert. Der Exponentialausdruck kann weiter in einer Potenzreihe entwickelt werden und die Besetzungszahlen der entsprechenden Zustände n_i bzw. n_i' können durch $n_i + 1$ bzw. $n_i' + 1$ ersetzt werden. Nach ordnen nach Potenzen werden schließlich folgende beide Rekursi-

onsrelationen erhalten, welche schon in Abschnitt 2.5.2 vorgestellt wurden.

$$\begin{aligned}\langle \vec{n}\,'|n_1,\ldots,(n_i+1),\ldots,n_{3N-6}\rangle &= -\left(\frac{2}{n_i+1}\right)^{1/2}\left(\mathbf{R}\,\vec{\delta}\right)_i \langle \vec{n}\,'|\,\vec{n}\rangle \\ &+\sum_j^{3N-6}(2\,\mathbf{Q}-\mathbf{1})_{ij}\left(\frac{n_j}{n_i+1}\right)^{1/2}\langle \vec{n}\,'|n_1,\ldots,(n_j-1),\ldots,n_{3N-6}\rangle \\ &+2\sum_k^{3N-6}(\mathbf{R})_{ik}\left(\frac{n'_k}{n_i+1}\right)^{1/2}\langle n'_1,\ldots,(n'_k-1),\ldots,n'_{3N-6}|\,\vec{n}\rangle \qquad (2.14)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle n'_1,\ldots,(n'_i+1),\ldots,n'_{3N-6}|\,\vec{n}\rangle &= \left(\frac{2}{n'_i+1}\right)^{1/2}\left[(\mathbf{1}-\mathbf{P})\,\vec{\delta}\right]_i \langle \vec{n}\,'|\,\vec{n}\rangle \\ &+\sum_j^{3N-6}(2\,\mathbf{P}-\mathbf{1})_{ij}\left(\frac{n'_j}{n'_i+1}\right)^{1/2}\langle n'_1,\ldots,(n'_j-1),\ldots,n'_{3N-6}|\,\vec{n}\rangle \\ &+2\sum_k^{3N-6}(\mathbf{R})_{ik}\left(\frac{n_k}{n'_i+1}\right)^{1/2}\langle \vec{n}\,'|n_1,\ldots,(n_k-1),\ldots,n_{3N-6}\rangle \qquad (2.15)\end{aligned}$$

Abschließend soll noch angemerkt werden, dass sich bei den Herleitungen dieser Gleichungen in verschiedenen Literaturstellen immer wieder Tippfehler eingeschlichen haben. Daher sollten diese Gleichungen mit besonderer Sorgfalt verwendet werden, da beispielsweise ein $'$ schnell an einer falschen Stelle sitzen kann.

C Referenzdichten für 3D Kopplungsflächen (mRGHF)

In diesem Kapitel wird die Mittelung der Referenzdichten (siehe Abschnitt 4.2.2) für die 3D Kopplungsflächen dargestellt. Für Methode 1 (drei Referenzdichten bei 2D, vier Referenzdichten bei 3D pro Quadrant) ergibt sich folgende gemittelte Dichte:

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{ijk}^{\lambda\mu\nu} =&(1-\lambda)(1-\mu)(1-\nu)\rho_0^{\mathrm{ref}} \\ &+\frac{1}{6}\lambda\left(6+2\mu\nu-3\mu-3\nu\right)\rho_i^1 \\ &+\frac{1}{6}\mu\left(6+2\lambda\nu-3\lambda-3\nu\right)\rho_j^1 \\ &+\frac{1}{6}\nu\left(6+2\lambda\mu-3\lambda-3\mu\right)\rho_k^1 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Dabei sind die Faktoren λ, μ bzw. ν den Moden i, j bzw. k zugeordnet. Für die Methode 2 wird folgende Mittelung für die 3D Flächen verwendet.

$$\tilde{\rho}_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = \omega_\alpha \rho_i^\alpha + \omega_\beta \rho_j^\beta + \omega_\gamma \rho_k^\gamma \tag{3.2}$$

mit den drei Gewichtungen

$$\omega_\alpha = \frac{(q_j^\beta)^2(q_k^\gamma)^2}{(q_i^\alpha)^2(q_j^\beta)^2 + (q_j^\beta)^2(q_k^\gamma)^2 + (q_k^\gamma)^2(q_i^\alpha)^2} \tag{3.3}$$

$$\omega_\beta = \frac{(q_i^\alpha)^2(q_k^\gamma)^2}{(q_i^\alpha)^2(q_j^\beta)^2 + (q_j^\beta)^2(q_k^\gamma)^2 + (q_k^\gamma)^2(q_i^\alpha)^2} \tag{3.4}$$

$$\omega_\gamma = \frac{(q_i^\alpha)^2(q_j^\beta)^2}{(q_i^\alpha)^2(q_j^\beta)^2 + (q_j^\beta)^2(q_k^\gamma)^2 + (q_k^\gamma)^2(q_i^\alpha)^2}. \tag{3.5}$$

D Sinusfunktionen als Basisfunktionen

In diesem Abschnitt geht es um die Möglichkeit, die mehrdimensionalen FC-Integrale in eindimensionale Integrale zu zerlegen. Dabei sollen als Basisfunktionen Sinusfunktionen verwendet werden, da sich diese mittels des Winkeladditionstheorems zerlegen lassen.

$$\chi_{\mu_i} = \left(\frac{2}{L_i}\right)^{1/2} \sin\left[\frac{\mu_i \pi}{L_i}(q_i - a_i)\right] \quad \text{mit} \tag{4.1}$$

$$L_i = b_i - a_i \quad a_i\text{: linke Grenze;} \quad b_i\text{: rechte Grenze}$$

$$\beta_{\mu_i} = \frac{\mu_i \pi}{L_i} \qquad \gamma_{\mu_i} = \beta_{\mu_i} a_i \qquad \tilde{\gamma}_{\mu_i} = \beta_{\mu_i}(a_i - d_i)$$

Zunächst wird kurz auf die Integrale in den Schwingungsstrukturmethoden eingegangen, da diese die Grundlage für photoelektronische Übergänge bilden.

D.1 Schwingungsstrukturmethoden

Um das Schwingungsstrukturproblem inklusive VAM-Terme lösen zu können, müssen folgende Integrale berechnet werden:

$$\langle \chi_{\mu_i} | \chi_{\nu_i} \rangle \qquad \left\langle \chi_{\mu_i} \left| \frac{\partial}{\partial q_i} \right| \chi_{\nu_i} \right\rangle$$

$$\langle \chi_{\mu_i} | q_i | \chi_{\nu_i} \rangle \qquad \left\langle \chi_{\mu_i} \left| \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right| \chi_{\nu_i} \right\rangle$$

$$\langle \chi_{\mu_i} | q_i^2 | \chi_{\nu_i} \rangle \qquad \left\langle \chi_{\mu_i} \left| q_i \frac{\partial}{\partial q_i} \right| \chi_{\nu_i} \right\rangle$$

Dabei wird bei bestimmten Integralen zwischen den Fällen $\mu_i = \nu_i$ und $\mu_i \neq \nu_i$ unterschieden. Alle unten vorgestellten Integrale wurden in das Programmpaket MOLPRO implementiert.

Lösung des Integrals $\langle \chi_{\mu_i} | \chi_{\nu_i} \rangle$

$$\mu_i = \nu_i : -\frac{1}{2\beta_{\mu_i}} \left(\sin\left[\beta_{\mu_i} q_i - \gamma_{\mu_i}\right] \cos\left[\beta_{\mu_i} q_i - \gamma_{\mu_i}\right]\right) + \frac{1}{2} q_i \tag{4.2}$$

$$\mu_i \neq \nu_i : \frac{1}{\beta_{\nu_i}^2 - \beta_{\mu_i}^2} \left(\beta_{\mu_i} \cos\left[\beta_{\mu_i} q_i - \gamma_{\mu_i}\right] \sin\left[\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right] - \beta_{\nu_i} \sin\left[\beta_{\mu_i} q_i - \gamma_{\mu_i}\right] \cos\left[\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right]\right) \tag{4.3}$$

Lösung des Integrals $-\frac{1}{2} \left\langle \chi_{\mu_i} \left| \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right| \chi_{\nu_i} \right\rangle$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\nu_i \pi}{L_i}\right)^2 \langle \chi_{\mu_i} | \chi_{\nu_i} \rangle \tag{4.4}$$

Lösung des Integrals $\langle \chi_{\mu_i} | q_i^n | \chi_{\nu_i} \rangle$

Diese Integrale wurden auf Grund der Komplexität und der Anzahl an Fallunterscheidungen numerisch gelöst.

Lösung des Integrals $\left\langle \chi_{\mu_i} \left| \frac{\partial}{\partial q_i} \right| \chi_{\nu_i} \right\rangle$

Dieses Integral wurde mit Hilfe des Programms MATHEMATICA[149] gelöst:

$$\mu_i = \nu_i : -\frac{1}{L_i} \left(\cos\left[2\gamma_{\mu_i}\right] \cos\left[2\beta_{\mu_i} q_i\right] - \sin\left[2\gamma_{\mu_i}\right] \sin\left[2\beta_{\mu_i} q_i\right]\right) \tag{4.5}$$

$$\mu_i \neq \nu_i : -\frac{2\nu_i \pi}{L_i^2} \left(\frac{\cos\left[\gamma_{\mu_i} - \gamma_{\nu_i} + (\beta_{\mu_i} + \beta_{\nu_i}) q_i\right]}{2(\beta_{\mu_i} - \beta_{\nu_i})} + \frac{\cos\left[\gamma_{\mu_i} + \gamma_{\nu_i} - (\beta_{\mu_i} + \beta_{\nu_i}) q_i\right]}{2(\beta_{\mu_i} + \beta_{\nu_i})}\right) \tag{4.6}$$

Lösung des Integrals $\left\langle \chi_{\mu_i} \left| q_i \frac{\partial}{\partial q_i} \right| \chi_{\nu_i} \right\rangle$

Dieses Integral wurde ebenfalls mit Hilfe des Programms MATHEMATICA[149] gelöst:

$$\mu_i = \nu_i : -\frac{1}{4\mu_i\pi}\left(2\beta_{\mu_i} q_i \cos\left[2(\gamma_{\mu_i} - \beta_{\mu_i} q_i)\right] + \sin\left[2(\gamma_{\mu_i} - \beta_{\mu_i} q_i)\right]\right) \tag{4.7}$$

$$\mu_i \neq \nu_i : -\frac{\nu_i\pi}{L_i^2}\left(\frac{(\beta_{\mu_i} - \beta_{\nu_i}) q_i \cos\left[\gamma_{\mu_i} - \gamma_{\nu_i} + (-\beta_{\mu_i} + \beta_{\nu_i}) q_i\right] + \sin\left[\gamma_{\mu_i} - \gamma_{\nu_i} + (-\beta_{\mu_i} + \beta_{\nu_i}) q_i\right]}{(\beta_{\mu_i} - \beta_{\nu_i})^2} + \frac{(\beta_{\mu_i} + \beta_{\nu_i}) q_i \cos\left[\gamma_{\mu_i} + \gamma_{\nu_i} - (\beta_{\mu_i} + \beta_{\nu_i}) q_i\right] + \sin\left[\gamma_{\mu_i} + \gamma_{\nu_i} - (\beta_{\mu_i} + \beta_{\nu_i}) q_i\right]}{(\beta_{\mu_i} + \beta_{\nu_i})^2}\right) \tag{4.8}$$

Mit der Implementierung dieser Integrale ist es möglich alle VSCF- bzw. VCI-Rechnungen in dieser Basis völlig analog zur verteilten Gauß-Basis durchzuführen.

D.2 Mehrdimensionale Franck-Condon Integrale

Um Franck-Condon Faktoren mit Hilfe von Sinusfunktionen als Basisfunktionen berechnen zu können, muss das folgende mehrdimensionale Überlappungsintegral gelöst werden:

$$\langle \chi'_{\mu_i} | \chi_{\nu_i} \rangle = \left(\frac{2}{L'_i}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{L_i}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{\tilde{a}_i}^{\tilde{b}_i} \sin\left[\frac{\mu_i\pi}{L'_i}(q'_i - a'_i)\right] \sin\left[\frac{\nu_i\pi}{L_i}(q_i - a_i)\right] \mathrm{d}\vec{q} \tag{4.9}$$

$$= \left(\frac{2}{L'_i}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{L_i}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{\tilde{a}_i}^{\tilde{b}_i} \sin\left[\frac{\mu_i\pi}{L'_i}\left(\sum_j s_{ij} q_j + d_i - a'_i\right)\right] \sin\left[\frac{\nu_i\pi}{L_i}(q_i - a_i)\right] \mathrm{d}\vec{q} \tag{4.10}$$

Bei den Integrationsgrenzen muss jeweils das größte a und das kleinste b verwendet werden, was mit der Tilde ($\tilde{a}$ bzw. $\tilde{b}$) angedeutet ist. In Gl. 4.10 kann nun die erste Sinusfunktion mittels der Winkeladditionstheoreme

$$\sin(x \pm y) = \sin x \cos y \pm \cos x \sin y \tag{4.11}$$

$$\cos(x \pm y) = \cos x \cos y \mp \sin x \sin y \tag{4.12}$$

zerlegt werden. Dafür werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$\beta_{\mu_i} = \frac{\mu_i \pi}{L'_i} \tag{4.13}$$

$$\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} = \frac{\mu_i \pi}{L'_i} s_{ij} \tag{4.14}$$

$$\gamma_{\mu_i} = \beta_{\mu_i} a'_i = \frac{\mu_i \pi}{L'_i} a'_i \tag{4.15}$$

$$\tilde{\gamma}_{\mu_i} = \beta_{\mu_i}(a'_i - d_i) = \frac{\mu_i \pi}{L'_i}(a'_i - d_i) \tag{4.16}$$

$$\aleph = \left(\frac{2}{L'_i}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{L_i}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.17}$$

$$\left\langle \chi'_{\mu_i} | \chi_{\nu_i} \right\rangle = \aleph \int_{\tilde{a}_i}^{\tilde{b}_i} \sin\left[\sum_j \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \sin\left[\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right] \mathrm{d}\vec{q} \tag{4.18}$$

Somit sieht die Zerlegung folgendermaßen aus:

$$\sin\left[\sum_j \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \tag{4.19}$$

$$= \sin\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \cos\left[\sum_{j=2} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] + \cos\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \sin\left[\sum_{j=2} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \tag{4.20}$$

$$\begin{aligned} &= \sin\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \left(\cos\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \cos\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] - \sin\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \sin\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right]\right) \\ &\quad + \cos\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \left(\sin\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \cos\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] + \cos\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \sin\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right]\right) \end{aligned} \tag{4.21}$$

$$\begin{aligned} &= \sin\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \cos\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \cos\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \\ &\quad - \sin\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \sin\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \sin\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \\ &\quad + \cos\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \sin\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \cos\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \\ &\quad + \cos\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \cos\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \sin\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \end{aligned} \tag{4.22}$$

An dieser Stelle wird schon klar, dass die Gleichungen so zu unübersichtlich werden. Für eine Anzahl m an Zerlegungen ergeben sich dabei 2^m Summanden. Die Anzahl m ist

dabei gegeben durch $m = (3N-6)-1$, wenn die Verschiebung der Funktion (γ_{μ_i} bzw. $\tilde{\gamma}_{\mu_i}$) nicht explizit mit in die Zerlegung eingeht. Zur Vereinfachung werden somit folgende Konventionen getroffen. Die einzelnen trigonometrischen Funktionen werden einfach mit s bzw. c abgekürzt. Die Reihenfolge gibt dann die Variable i an. Die Argumente der einzelnen Funktionen werden weggelassen. Dabei ist darauf zu achten, dass eine Funktion zusätzlich noch den Offset enthält (durch ein γ gekennzeichnet). Nachfolgend ist das immer die erste Funktion, jedoch muss es immer die Funktion sein, bei welcher $i = j$ gilt. In dieser Schreibweise wird immer die letzte Funktion weiter zerlegt, bis alle Moden durchlaufen wurden. Somit ergibt sich obige Gleichung zu:

$$\begin{aligned}
&\sin\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \cos\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \cos\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \\
&\quad - \sin\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \sin\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \sin\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \\
&\quad + \cos\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \sin\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \cos\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \\
&\quad + \cos\left[\tilde{\beta}^{(1)}_{\mu_i} q_1 - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \cos\left[\tilde{\beta}^{(2)}_{\mu_i} q_2\right] \sin\left[\sum_{j=3} \tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \\
&= s_\gamma cc - s_\gamma ss + c_\gamma sc + c_\gamma cs
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Diese kann nun einfach weiterzerlegt werden.

$$\begin{aligned}
&s_\gamma cc - s_\gamma ss + c_\gamma sc + c_\gamma cs \\
&\quad = s_\gamma c(cc - ss) - s_\gamma s(sc + cs) + c_\gamma s(cc - ss) + c_\gamma c(sc + cs) && (4.24)\\
&\quad = s_\gamma ccc - s_\gamma css - s_\gamma ssc + s_\gamma scs + c_\gamma scc - c_\gamma sss + c_\gamma csc + c_\gamma ccs && (4.25)\\
&\quad = s_\gamma cccc - s_\gamma ccss - s_\gamma cssc - s_\gamma cscs - s_\gamma sscc + s_\gamma ssss + s_\gamma scsc + s_\gamma sccs \\
&\quad + c_\gamma sccc - c_\gamma scss - c_\gamma sssc - c_\gamma sscs + c_\gamma cscc - c_\gamma csss + c_\gamma ccsc + c_\gamma cccs && (4.26)\\
&\quad \dots
\end{aligned}$$

Die letzte Zeile (4.26) bezieht sich dabei auf eine Zerlegung für 5 Moden.

Im Folgenden wird die Zerlegung wieder in das Überlappungsintegral eingesetzt, um es in die einzelnen Moden aufzutrennen. Dabei wird die zweite Sinusfunktion, die nicht zerlegt wurde, an erste Stelle geschrieben und bekommt den Index i, da dies für das schlußendliche Integral von Bedeutung ist. Zudem wird der Normierungsfaktor in der

Darstellung vernachlässigt und die unzerlegte Sinusfunktion als $\tilde{s}$ bezeichnet. Die Anzahl der Moden wird auf 3 gesetzt, da hier nur das Prinzip veranschaulicht werden soll.

$$\int s_i \tilde{s}\,\mathrm{d}\vec{q} = \int s_i(s_\gamma cc - s_\gamma ss + c_\gamma sc + c_\gamma cs)\,\mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\,\mathrm{d}q_3 \tag{4.27}$$

$$= \int s_i s_\gamma cc\,\mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\,\mathrm{d}q_3 - \int s_i s_\gamma ss\,\mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\,\mathrm{d}q_3 + \int s_i c_\gamma sc\,\mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\,\mathrm{d}q_3 + \int s_i c_\gamma cs\,\mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\,\mathrm{d}q_3 \tag{4.28}$$

An dieser Stelle muss nun der Wert von i beachtet werden, um die Integrale richtig zu trennen. Im Weiteren wird $i = 1$ verwendet.

$$\int s_1 s_\gamma cc\,\mathrm{d}q_1q_2q_3 - \int s_1 s_\gamma ss\,\mathrm{d}q_1q_2q_3 + \int s_1 c_\gamma sc\,\mathrm{d}q_1q_2q_3 + \int s_1 c_\gamma cs\,\mathrm{d}q_1q_2q_3$$
$$= \int s_1 s_\gamma\,\mathrm{d}q_1 \int c\,\mathrm{d}q_2 \int c\,\mathrm{d}q_3 - \int s_1 s_\gamma\,\mathrm{d}q_1 \int s\,\mathrm{d}q_2 \int s\,\mathrm{d}q_3$$
$$+ \int s_1 c_\gamma\,\mathrm{d}q_1 \int s\,\mathrm{d}q_2 \int c\,\mathrm{d}q_3 + \int s_1 c_\gamma\,\mathrm{d}q_1 \int c\,\mathrm{d}q_2 \int s\,\mathrm{d}q_3$$

Die Anzahl an Integralen ergibt sich zu $2^{3N-6-1} \cdot (3N-6)$. Für ein 5-atomiges Molekül (9 Moden) ergeben sich dann für ein Basisintegral ($\langle \chi'_{\mu_i} | \chi_{\nu_i} \rangle$) 2304 einfach zu lösende Integrale. Letztendlich muss dann nur zwischen $i = j$ oder $i \neq j$, Sinus oder Cosinus und $s_{ij} = 0$ oder $s_{ij} \neq 0$ unterschieden werden. Nachfolgend werden nun alle analytischen Integrale vorgestellt.

Für den Fall, dass $i \neq j$, müssen die folgenden beiden Integrale gelöst werden:

$$\int s\,\mathrm{d}q_j \quad \wedge \quad \int c\,\mathrm{d}q_j$$

Der Einfluss der Transformationsmatrix s_{ij} überträgt sich dabei auf $\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i}$.

$$\int s\,\mathrm{d}q_j = \int \sin\left[\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \mathrm{d}q_j$$

$$\boxed{\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} \neq 0: \quad = -\frac{1}{\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i}} \cos\left[\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right]}$$

$$\boxed{\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} = 0: \quad = q_j \sin[0] = 0}$$

$$\int c\,\mathrm{d}q_j = \int \cos\left[\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right] \mathrm{d}q_j$$

$$\boxed{\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} \neq 0: \quad = \frac{1}{\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i}} \sin\left[\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} q_j\right]}$$

$$\boxed{\tilde{\beta}^{(j)}_{\mu_i} = 0: \quad = q_j \cos[0] = q_j}$$

Für den Fall, dass $i = j$, ergeben sich folgende Integrale:

$$\int s_i s_\gamma \, \mathrm{d}q_i \quad \wedge \quad \int s_i c_\gamma \, \mathrm{d}q_i$$

Die Fallunterscheidungen von $\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(j)}$ müssen auch hier vorgenommen werden.

$$\int s_i s_\gamma \, \mathrm{d}q_i = \int \sin\left[\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right] \sin\left[\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} q_i - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \mathrm{d}q_i$$

$$\boxed{\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} \neq 0 : \quad = \frac{1}{\left(\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)}\right)^2 - \left(\beta_{\nu_i}\right)^2} \left[\beta_{\nu_i} \cos\left(\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right) \sin\left(\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} q_i - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right) - \tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} \sin\left(\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right) \cos\left(\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} q_i - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right)\right]}$$

$$\boxed{\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} = 0 : \quad = -\frac{1}{\beta_{\nu_i}} \cos\left[\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right] \sin\left[-\tilde{\gamma}_{\mu_i}\right]}$$

$$\int s_i c_\gamma \, \mathrm{d}q_i = \int \sin\left[\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right] \cos\left[\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} q_i - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right] \mathrm{d}q_i$$

$$\boxed{\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} \neq 0 : \quad = \frac{1}{\left(\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)}\right)^2 - \left(\beta_{\nu_i}\right)^2} \left[\beta_{\nu_i} \cos\left(\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right) \cos\left(\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} q_i - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right) + \tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} \sin\left(\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right) \sin\left(\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} q_i - \tilde{\gamma}_{\mu_i}\right)\right]}$$

$$\boxed{\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} = 0 : \quad = -\frac{1}{\beta_{\nu_i}} \cos\left[\beta_{\nu_i} q_i - \gamma_{\nu_i}\right] \cos\left[-\tilde{\gamma}_{\mu_i}\right]}$$

Dabei ist einfach zu sehen, dass für den Fall $i = j$ *keine* Fallunterscheidung zwischen $\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} \neq 0$ und $\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} = 0$ nötig ist, da der Fall $\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} \neq 0$ in den Fall $\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(i)} = 0$ übergeht.

Leider bietet dieser Ansatz nur eine Möglichkeit, die mehrdimensionale Integration zu vereinfachen. Die vielen Kombinationen an Basisfunktionen ($\sum_{\vec{\mu},\vec{\nu}}$) bleiben erhalten bzw. verschlimmern sich sogar noch, da in der Regel mehr Basisfunktionen pro Mode gebraucht werden, um mittels Sinusfunktionen höhere Anregungen beschreiben zu können.

$$\langle \Phi' | \Phi \rangle = \sum_{\vec{\mu},\vec{\nu}} \left(\prod_i C'_{\mu_i} C_{\nu_i} \right) \int_{\tilde{a}_i}^{\tilde{b}_i} \left(\prod_i \chi'_{\mu_i}(q'_i) \chi_{\nu_i}(q_i) \right) \mathrm{d}\vec{q} \tag{4.29}$$

Die oben hergeleitete Zerlegung kann dabei folgendermaßen dargestellt werden:

$$\chi'_{\mu_i}(q'_i) = \sum_{\alpha} \prod_{l} \vartheta_{\alpha}^{(\mu_i)}(q_l) \quad \text{mit} \tag{4.30}$$

$$\vartheta_{\alpha}^{(\mu_i)}(q_l) = \sin \,/\, \cos \left[\tilde{\beta}_{\mu_i}^{(l)} q_l - \tilde{\gamma}_{\mu_i} \right] \tag{4.31}$$

Dabei ist $\tilde{\gamma}_{\mu_i}$ gleich 0, wenn $i \neq j$ und ob sin oder cos (sin / cos) entscheidet sich an der Kombination von α und l. Im nächsten Schritt muss nun das Produkt nach Moden getrennt werden.

$$\prod_i \chi'_{\mu_i}(q'_i) \chi_{\nu_i}(q_i) = \prod_i \chi_{\nu_i}(q_i) \sum_{\alpha} \prod_{l} \vartheta_{\alpha}^{(\mu_i)}(q_l) \tag{4.32}$$

Spätestens an dieser Stelle, wird das Ausmaß des Problems erkenntlich. Da nun ein Produkt ($\prod_i$) mal die Summe ($\sum_\alpha$) berechnet werden muss, ergeben sich hier eine Vielzahl an Mischtermen, die sinnvoll getrennt werden müssen. Somit müssen für eine Basisfunktionskombination dann $(3N-6) \cdot 2^{m(3N-6)} = (3N-6) \cdot 2^{(3N-6-1)\cdot(3N-6)}$ Einzelintegrale gelöst werden. Die Anzahl der Zerlegungen m könnte über ein Screening der S-Matrix verringert werden (sinnvolle Werte könnten hier 2 oder 3 sein). Doktorov hat hier nur ein Schritt, der jedoch deutlich teurer ist, als die Einzelintegrale von Sinus- bzw. Cosinusfunktionen. Ein richtig großes Probem ergibt sich noch daraus, dass in den Integralen nun nicht nur immer eine bzw. zwei Funktionen stehen, sondern durch das Produkt ($\prod_i$) gibt es $(3N-6)$ für $i \neq l$ und $(3N-6+1)$ für $i = l$ verschiedene trigonometrische Funktionen im Integral. Somit ergeben sich bis zu $2^{(3N-6+1)}$ Fallunterscheidungen, um das jeweilige Einzelintegral berechnen zu können. Diese Anzahl kann auch nicht weiter verringert werden, da sie aus dem Produkt ($\prod_i$) resultieren. Selbst wenn über das Winkeladditionstheorem die trigonometrischen Funktionen wieder zusammengefasst werden, müssen an dieser Stelle die Fallunterscheidungen berücksichtigt werden. Für ein 3-atomiges Molekül

wären es dann also schon $3 \cdot 2^6 = 192$ Einzelintegrale. Für jedes dieser 192 Einzelintegrale müssen 16 Fallunterscheidungen gemacht werden. Durch diese Vielzahl an Basisfunktionskombinationen mit den Fallunterscheidungen (siehe Tabelle D.1), die für jedes Integral gelöst werden müssen, wird dieses Verfahren voraussichtlich deutlich teurer, als die etwas komplexere Berechnung nach DOKTOROV *et al.* mit verteilten Gauß-Funktionen. Wie in der Tabelle D.1 erkennbar wird, steigen auch die Fallunterscheidungen schnell an

Tabelle D.1: Übersicht über die Anzahl der zu berechnenden Integrale für eine Basisfunktionskombination. Die Zahl z gibt die Anzahl der zu berücksichtigenden Basisfunktionskombinationen an.

Atome	Moden	m	Einzelintegrale	Fallunterscheidungen	z
3	3	2	192	16	64 000 000
4	6	5	$6 \cdot 10^9$	128	$4 \cdot 10^{15}$
4	6	4	$1 \cdot 10^8$	128	$4 \cdot 10^{15}$
4	6	3	$2 \cdot 10^6$	128	$4 \cdot 10^{15}$
5	9	8	$4 \cdot 10^{22}$	1024	$2 \cdot 10^{23}$
5	9	6	$2 \cdot 10^{17}$	1024	$2 \cdot 10^{23}$
5	9	4	$6 \cdot 10^{11}$	1024	$2 \cdot 10^{23}$
5	9	3	$1 \cdot 10^9$	1024	$2 \cdot 10^{23}$

und es muss hierfür auch eine allgemeine Form der Integrale gefunden werden (eventuell eine Rekursionsformel). Dabei beziehen sich diese ganzen Zahlen erstmal nur auf eine Basisfunktionskombination. Davon gibt es dann $N_{\text{fun}}^{(3N-6)}$ Kombinationen, die für einen Franck-Condon Faktor berücksichtigt werden müssen. Die Tabelle zeigt in der letzten Spalte die Anzahl z dieser Kombinationen für 20 Basisfunktionen. Würde man die Anzahl an Basisfunktionen auf nur 22 erhöhen, ergeben sich für 3 Moden schon 113 379 904 Basisfunktionskombinationen, also ca. ein Faktor 1.77 Mehraufwand. Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz wieder verworfen und nicht weiter verfolgt.

E Zusätzliche Ergebnisse der Isotopenverschiebungen

In diesem Kapitel werden zusätzliche Ergebnisse der Transformationen zwischen Isotopologen dargestellt (siehe Abschnitt 5.1). In Tabelle E.1 sind verschiedene Substitutionen von *cis*-Diazen gezeigt und in Tabelle E.2 die Substitutionen von $H_2C{=}BH$.

Tabelle E.1: *cis-Diazen.* Übersicht der maximalen (MAX) und der mittleren, absoluten Fehler (MAD) in cm^{-1} der Fundamentalbanden von *cis*-N_2H_2 zu unabhängigen Referenzrechnungen. Für die PES wurde der *multi-level* Ansatz verwendet.

			mit VRCs			ohne VRCs		
		Harm.	4D → 4D	4D → 3D	3D → 3D	4D → 4D	4D → 3D	3D → 3D
$N_2H_2 \rightarrow N_2HD$	MAD	17.44	2.80	2.83	11.92	4.17	4.15	7.32
	MAX	69.87	7.16	7.09	34.30	17.98	18.13	15.80
$N_2H_2 \rightarrow N_2D_2$	MAD	32.81	0.45	0.53	0.68	2.16	2.28	2.27
	MAX	93.14	0.76	0.77	1.45	6.45	7.01	6.49
$N_2H_2 \rightarrow {}^{15}N_2H_2$	MAD	6.52	0.82	0.35	0.26	0.93	0.46	0.43
	MAX	13.80	3.82	0.58	0.51	3.41	0.74	0.80
$N_2HD \rightarrow N_2H_2$	MAD	17.44	1.46	1.44	1.67	3.50	3.26	3.53
	MAX	69.87	4.08	4.35	3.27	9.28	8.05	8.13
$N_2HD \rightarrow N_2D_2$	MAD	18.41	0.75	0.79	1.61	1.27	1.35	1.36
	MAX	61.78	2.19	2.26	5.19	2.76	2.95	2.51
$N_2HD \rightarrow {}^{15}N_2H_2$	MAD	20.00	1.76	1.04	1.30	2.87	2.77	3.23
	MAX	77.33	4.00	2.71	2.67	8.21	7.48	7.09
$N_2D_2 \rightarrow N_2H_2$	MAD	32.81	1.64	1.55	3.53	3.52	3.58	3.51
	MAX	93.14	3.09	2.79	6.52	9.80	9.15	9.45
$N_2D_2 \rightarrow N_2HD$	MAD	18.41	3.33	3.49	11.04	4.31	4.37	5.36
	MAX	61.78	8.86	9.04	33.24	15.70	16.09	12.75
$N_2D_2 \rightarrow {}^{15}N_2H_2$	MAD	34.73	1.79	1.12	3.24	2.76	3.01	3.00
	MAX	100.60	3.21	2.42	6.00	10.27	8.95	9.54
${}^{15}N_2H_2 \rightarrow N_2H_2$	MAD	6.52	0.69	0.74	0.55	1.24	0.61	0.63
	MAX	13.80	2.29	2.24	2.11	5.39	1.52	1.59
${}^{15}N_2H_2 \rightarrow N_2HD$	MAD	20.00	2.03	2.14	11.94	4.10	4.10	7.45
	MAX	77.33	4.45	4.55	34.35	17.87	17.66	16.10
${}^{15}N_2H_2 \rightarrow N_2D_2$	MAD	34.73	0.48	0.57	0.73	2.33	2.45	2.44
	MAX	100.60	0.77	0.89	1.56	6.83	7.49	6.96
total	MAD	21.65	1.50	1.38	4.04	2.76	2.70	3.38
total	MAX	100.60	8.86	9.04	34.35	17.98	18.13	16.10

Tabelle E.2: $H_2C{=}BH$. Übersicht der maximalen (MAX) und der mittleren, absoluten Fehler (MAD) in cm^{-1} der Fundamentalbanden von $H_2C{=}BH$ und deren Isotopologen im Vergleich zu unabhängigen Referenzrechnungen. Für die PES wurde der *multi-level* Ansatz verwendet.

			mit VRCs			ohne VRCs		
		Harm.	4D → 4D	4D → 3D	3D → 3D	4D → 4D	4D → 3D	3D → 3D
$H_2C{=}BH \rightarrow D_2C{=}BD$	MAD	21.48	0.58	0.49	1.94	1.79	2.15	2.31
	MAX	66.56	1.68	1.24	3.66	3.79	4.78	5.65
$H_2C{=}BH \rightarrow H_2C{=}{}^{10}BH$	MAD	1.70	0.25	0.24	0.62	0.31	0.22	0.42
	MAX	6.91	0.58	0.56	1.18	0.59	0.43	1.20
$D_2C{=}BD \rightarrow H_2C{=}BH$	MAD	21.48	0.72	1.38	2.84	4.11	2.47	2.30
	MAX	66.56	1.40	6.82	5.50	7.12	5.82	4.18
$D_2C{=}BD \rightarrow H_2C{=}{}^{10}BH$	MAD	20.40	0.67	0.75	3.31	3.19	3.64	3.79
	MAX	66.21	1.30	1.81	4.84	7.44	7.30	8.90
$H_2C{=}{}^{10}BH \rightarrow H_2C{=}BH$	MAD	1.70	0.28	0.43	1.07	0.48	0.68	0.51
	MAX	6.91	0.86	0.97	2.64	1.49	2.33	0.95
$H_2C{=}{}^{10}BH \rightarrow D_2C{=}BD$	MAD	20.40	1.71	0.44	1.76	2.29	1.98	2.41
	MAX	66.21	2.91	1.11	3.24	7.78	4.58	5.15
total	MAD	14.53	0.47	0.49	1.17	1.43	1.41	1.53
total	MAX	66.56	2.91	6.82	5.50	7.78	7.30	8.90

F Ergebnisse für mRGHF

Untersuchungen des mRGHF-Verfahrens an Formaldehyd und Formylfluorid.

Tabelle F.1: *Formaldehyd*: Fundamentalbanden von Formaldehyd mit verschiedenen Methoden für die 3D Terme. Die Differenzen (Δ) beziehen sich immer auf die PBE-Ergebnisse (ν_{PBE}). Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Mode	ν_{PBE}	$\nu^{20\%}_{\mathrm{mRGHF}}$	Δ	$\nu^{\text{full 1D}}_{\mathrm{mRGHF}}$	Δ
6	2690.07	2698.43	-8.36	2667.49	22.58
5	2622.88	2633.41	-10.53	2620.22	2.66
4	1759.75	1768.62	-8.87	1761.01	-1.26
3	1437.04	1445.21	-8.17	1433.26	3.78
2	1191.58	1197.41	-5.83	1187.83	3.75
1	1121.84	1126.01	-4.17	1121.43	0.41
		MAX	MAD	MAX	MAD
		10.53	7.66	22.58	5.74

Tabelle F.2: *Formylfluorid*: Fundamentalbanden von HFCO mit verschiedenen Methoden für die 3D Terme. Die Differenzen (Δ) beziehen sich immer auf die PBE-Ergebnisse (ν_{PBE}). Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

Mode	ν_{PBE}	$\nu^{70\%}_{\mathrm{mRGHF}}$	Δ	$\nu^{\text{full 1D}}_{\mathrm{mRGHF}}$	Δ
6	2845.10	2838.08	7.02	2837.49	7.61
5	1817.08	1815.24	1.84	1829.07	-11.99
4	1273.92	1271.28	2.64	1285.17	-11.25
3	1021.29	1018.80	2.49	1023.43	-2.14
2	964.92	964.55	0.37	978.72	-13.80
1	629.49	627.52	1.97	633.55	-4.06
		MAX	MAD	MAX	MAD
		7.02	2.72	13.80	8.48

G Anwendungen

G.1 Difluormethan

Tabelle G.1: Berechnete FCF für den Übergang $CH_2F_2\ \tilde{X}\,^1A_1 \rightarrow CH_2F_2^+\ \tilde{X}\,^2B_1$. Die Zustände sind als ONV angegeben. Dabei ist der erste Wert die Quantenzahl der höchsten Frequenz.

vib. Zustand	FCF	rel. Energie / cm^{-1}	Energie / eV
	0-0		
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	7.951011E-03	0.00	12.74
	singles		
1 0 0 0 0 0 0 0 0 0	1.101403E-02	2361.59	13.02
2 0 0 0 0 0 0 0 0 0	8.468881E-03	4661.08	13.30
3 0 0 0 0 0 0 0 0 0	4.956040E-03	6898.00	13.57
4 0 0 0 0 0 0 0 0 0	2.551406E-03	9071.36	13.83
0 0 0 1 0 0 0 0 0	1.409669E-02	1254.01	12.89
0 0 0 2 0 0 0 0 0	1.001238E-02	2496.55	13.04
0 0 0 3 0 0 0 0 0	3.483487E-03	3727.73	13.20
0 0 0 0 1 0 0 0 0	1.846066E-02	1040.33	12.86
0 0 0 0 2 0 0 0 0	1.669934E-02	2083.65	12.99
0 0 0 0 3 0 0 0 0	7.546371E-03	3130.43	13.11
0 0 0 0 4 0 0 0 0	1.781008E-03	4180.33	13.23
	doubles		
1 0 0 1 0 0 0 0 0	1.914814E-02	3613.06	13.18
1 0 0 2 0 0 0 0 0	1.328972E-02	4853.05	13.33
1 0 0 3 0 0 0 0 0	4.491207E-03	6081.70	13.48
2 0 0 1 0 0 0 0 0	1.443375E-02	5910.77	13.45
2 0 0 2 0 0 0 0 0	9.791399E-03	7148.60	13.60
2 0 0 3 0 0 0 0 0	3.214643E-03	8374.85	13.75
3 0 0 1 0 0 0 0 0	8.281367E-03	8146.41	13.72
3 0 0 2 0 0 0 0 0	5.491886E-03	9382.40	13.87
3 0 0 3 0 0 0 0 0	1.751685E-03	10606.44	14.02
4 0 0 1 0 0 0 0 0	4.182545E-03	10318.87	13.98
4 0 0 2 0 0 0 0 0	2.712604E-03	11553.29	14.13

1 0 0 0 1 0 0 0 0	2.323236E-02	3359.29	13.14
1 0 0 0 2 0 0 0 0	1.917340E-02	4363.53	13.26
1 0 0 0 3 0 0 0 0	7.769296E-03	5371.76	13.38
1 0 0 0 4 0 0 0 0	1.558089E-03	6383.51	13.50
2 0 0 0 1 0 0 0 0	1.619893E-02	5614.36	13.41
2 0 0 0 2 0 0 0 0	1.201082E-02	6575.53	13.53
2 0 0 0 3 0 0 0 0	4.242272E-03	7541.53	13.64
2 0 0 0 4 0 0 0 0	6.893858E-04	8512.50	13.75
3 0 0 0 1 0 0 0 0	8.578668E-03	7805.11	13.67
3 0 0 0 2 0 0 0 0	5.631385E-03	8720.54	13.78
3 0 0 0 3 0 0 0 0	1.685445E-03	9641.95	13.89
4 0 0 0 1 0 0 0 0	3.987553E-03	9930.84	13.93
4 0 0 0 2 0 0 0 0	2.288744E-03	10798.71	14.03
5 0 0 0 1 0 0 0 0	1.765343E-03	11990.68	14.18
0 0 0 1 1 0 0 0 0	3.183597E-02	2283.80	13.01
0 0 0 1 2 0 0 0 0	2.783941E-02	3319.84	13.14
0 0 0 1 3 0 0 0 0	1.217310E-02	4362.32	13.26
0 0 0 1 4 0 0 0 0	2.800823E-03	5409.70	13.38
0 0 0 2 1 0 0 0 0	2.184308E-02	3517.17	13.17
0 0 0 2 2 0 0 0 0	1.856361E-02	4547.51	13.29
0 0 0 2 3 0 0 0 0	7.948654E-03	5586.18	13.41
0 0 0 2 4 0 0 0 0	1.803779E-03	6630.19	13.53
0 0 0 3 1 0 0 0 0	7.303746E-03	4740.63	13.32
0 0 0 3 2 0 0 0 0	6.058518E-03	5765.59	13.44
0 0 0 3 3 0 0 0 0	2.557005E-03	6799.50	13.56
	triples		
0 0 0 1 1 0 0 1 0	4.060754E-03	2869.31	13.09
0 0 0 1 2 0 0 1 0	4.100568E-03	3900.87	13.21
0 0 0 2 1 0 0 1 0	3.694721E-03	4095.61	13.24
1 0 0 1 1 0 0 0 0	3.926135E-02	4601.44	13.29
1 0 0 1 2 0 0 0 0	3.135184E-02	5599.39	13.41
1 0 0 1 3 0 0 0 0	1.231376E-02	6604.17	13.53
1 0 0 1 4 0 0 0 0	2.411964E-03	7613.99	13.65
1 0 0 2 1 0 0 0 0	2.634309E-02	5833.81	13.45
1 0 0 2 2 0 0 0 0	2.049061E-02	6826.93	13.56
1 0 0 2 3 0 0 0 0	7.900214E-03	7828.38	13.68
1 0 0 2 4 0 0 0 0	1.528645E-03	8835.00	13.80
1 0 0 3 1 0 0 0 0	8.580758E-03	7056.47	13.60
1 0 0 3 2 0 0 0 0	6.536902E-03	8044.86	13.71
1 0 0 3 3 0 0 0 0	2.491198E-03	9041.70	13.83
1 0 0 4 1 0 0 0 0	1.263555E-03	8269.66	13.74

1 0 0 0 1 0 0 1 0	1.769191E-03	3954.67	13.21
2 0 0 1 1 0 0 0 0	2.682238E-02	6855.85	13.57
2 0 0 1 2 0 0 0 0	1.925721E-02	7811.95	13.68
2 0 0 1 3 0 0 0 0	6.603844E-03	8775.54	13.79
2 0 0 1 4 0 0 0 0	1.050388E-03	9745.31	13.91
2 0 0 2 1 0 0 0 0	1.760627E-02	8087.45	13.72
2 0 0 2 2 0 0 0 0	1.233817E-02	9039.66	13.83
2 0 0 2 3 0 0 0 0	4.162962E-03	10000.50	13.94
2 0 0 2 4 0 0 0 0	6.548762E-04	10967.28	14.06
2 0 0 3 1 0 0 0 0	5.587332E-03	9309.16	13.87
2 0 0 3 2 0 0 0 0	3.846844E-03	10257.28	13.98
2 0 0 3 3 0 0 0 0	1.285896E-03	11213.70	14.09
3 0 0 1 1 0 0 0 0	1.392273E-02	9046.43	13.83
3 0 0 1 2 0 0 0 0	8.856946E-03	9958.14	13.94
3 0 0 1 3 0 0 0 0	2.578707E-03	10878.40	14.04
3 0 0 2 1 0 0 0 0	8.944386E-03	10277.47	13.98
3 0 0 2 2 0 0 0 0	5.565484E-03	11186.29	14.09
3 0 0 2 3 0 0 0 0	1.597810E-03	12104.46	14.20
3 0 0 3 1 0 0 0 0	2.765804E-03	11498.21	14.13
3 0 0 3 2 0 0 0 0	1.695835E-03	12403.56	14.24
4 0 0 1 1 0 0 0 0	6.349799E-03	11172.45	14.08
4 0 0 1 2 0 0 0 0	3.536400E-03	12038.12	14.19
4 0 0 1 3 0 0 0 0	8.516886E-04	12913.81	14.29
4 0 0 2 1 0 0 0 0	3.995474E-03	12403.19	14.23
4 0 0 2 2 0 0 0 0	2.181592E-03	13267.04	14.34
4 0 0 2 3 0 0 0 0	5.192607E-04	14141.29	14.44
4 0 0 3 1 0 0 0 0	1.204257E-03	13623.08	14.39
5 0 0 1 1 0 0 0 0	2.763013E-03	13233.12	14.33
5 0 0 1 2 0 0 0 0	1.334997E-03	14051.67	14.43
5 0 0 2 1 0 0 0 0	1.704830E-03	14463.91	14.48
5 0 0 2 2 0 0 0 0	8.098155E-04	15281.75	14.58
	höhere Anregungen		
1 0 0 1 1 0 0 1 0	4.300443E-03	5189.62	13.37
1 0 0 1 2 0 0 1 0	4.008748E-03	6183.21	13.48
1 0 0 2 1 0 0 1 0	3.911574E-03	6414.98	13.52
1 0 0 2 2 0 0 1 0	3.478743E-03	7403.73	13.63
2 0 0 1 1 0 0 1 0	2.491202E-03	7446.80	13.64
2 0 0 1 2 0 0 1 0	2.114221E-03	8398.68	13.75

G.2 Zink-Wasser-Komplexe

G.2.1 Verwendete Strukturen

$Zn(H_2O)^+ \ \tilde{X}\,^2A_1 \rightarrow Zn(H_2O)^{2+} \ \tilde{X}\,^1A_1$

In Tabelle G.2 und G.3 sind die verwendeten Strukturen gezeigt, welche für die Simulation des Übergangs $Zn(H_2O)^+ \ \tilde{X}\,^2A_1 \rightarrow Zn(H_2O)^{2+} \ \tilde{X}\,^1A_1$ verwendet wurden. Diese wurde mittels explizit-korrelierter CC-Theorie und einer *triple-ζ* Basissatz optimiert (siehe Abschnitt 5.3.1). In Tabelle G.4 sind die einzelnen Übergänge detailiert aufgelistet.

Tabelle G.2: Verwendete Struktur von $Zn(H_2O)^+$ in Å.

O	0.0000000000	0.0000000000	1.5545040383
H	0.0000000000	-0.7794017037	2.1241713568
H	0.0000000000	0.7794017037	2.1241713568
Zn	0.0000000000	0.0000000000	-0.4559072189

Tabelle G.3: Verwendete Struktur von $Zn(H_2O)^{2+}$ in Å.

O	0.0000000000	0.0000000000	1.4304715965
H	0.0000000000	-0.7955904194	1.9995248551
H	0.0000000000	0.7955904194	1.9995248551
Zn	0.0000000000	0.0000000000	-0.4116453498

Tabelle G.4: Berechnete FCF für den Übergang $Zn(H_2O)^+ \ \tilde{X}\,^2A_1 \rightarrow Zn(H_2O)^{2+} \ \tilde{X}\,^1A_1$. Die Zustände sind als ONV angegeben. Dabei ist der erste Wert die Quantenzahl der höchsten Frequenz.

vib. Zustand	FCF	rel. Energie / cm^{-1}	Energie / eV
	0-0		
0 0 0 0 0 0	6.084633E-02	0.00	15.01
	singles		
0 0 0 0 1 0	1.727180E-01	569.48	15.09
0 0 0 0 2 0	2.398993E-01	1132.16	15.15
0 0 0 0 3 0	2.169745E-01	1689.52	15.22
0 0 0 0 4 0	1.409119E-01	2243.44	15.29

0 0 0 0 5 0	6.797203E-02	2797.13	15.36
0 0 0 0 6 0	2.641682E-02	3371.60	15.43
0 0 0 0 7 0	8.951145E-03	4032.12	15.51
0 0 0 0 8 0	2.384233E-03	5682.41	15.72
	doubles		
0 0 0 0 1 2	1.549190E-04	1399.91	15.19
0 0 0 0 2 2	3.345402E-04	1965.36	15.26
0 0 0 0 3 2	4.139306E-04	2524.63	15.33
0 0 0 0 4 2	1.963332E-04	3101.15	15.40
0 0 0 2 1 0	2.602535E-03	2110.22	15.28
0 0 0 2 2 0	3.784672E-03	2673.27	15.35
0 0 0 2 3 0	3.459323E-03	3230.16	15.42
0 0 0 2 4 0	2.038358E-03	3795.40	15.49
0 0 0 2 5 0	1.860161E-04	4479.45	15.57
0 0 0 2 6 0	4.752633E-04	5001.41	15.63
0 0 1 0 1 0	6.625149E-04	2215.96	15.29
0 0 1 0 2 0	2.361099E-03	2778.31	15.36
0 0 1 0 3 0	6.636250E-04	3337.60	15.43
0 0 1 0 4 0	1.875801E-05	3894.41	15.50
0 0 1 0 5 0	1.136699E-03	4417.04	15.56
0 1 0 0 1 0	2.789334E-03	3996.31	15.51
0 1 0 0 2 0	3.872251E-03	4562.71	15.58
0 1 0 0 3 0	3.436217E-03	5124.40	15.65
0 1 0 0 4 0	2.383097E-03	5683.48	15.72
0 1 0 0 5 0	1.063401E-03	6261.26	15.79
0 1 0 0 6 0	4.572624E-04	6909.25	15.87
0 1 0 0 7 0	1.612084E-04	7517.82	15.95

$Zn_2(H_2O)^+\ \tilde{X}\,^2A' \rightarrow Zn_2(H_2O)^{2+}\ \tilde{X}\,^1A'$

In Tabelle G.5 und G.6 sind die verwendeten Strukturen gezeigt, welche für die Simulation des Übergangs $Zn_2(H_2O)^+\ \tilde{X}\,^2A' \rightarrow Zn_2(H_2O)^{2+}\ \tilde{X}\,^1A'$ verwendet wurden. Diese wurde mittels explizit-korrelierter CC-Theorie und einer *double*-ζ Basissatz optimiert (siehe Abschnitt 5.3.1).

In Tabelle G.7 sind die einzelnen Übergänge detailiert aufgelistet.

Tabelle G.5: Verwendete Struktur von $Zn_2(H_2O)^+$ in Å.

O	0.0000000000	0.0000000000	2.9100701163
H	0.0000000000	-0.7801220000	3.4880581163
H	0.0000000000	0.7801220000	3.4880581163
Zn	0.0000000000	0.0000000000	0.8339591163
Zn	0.0000000000	0.0000000000	-1.6535168837

Tabelle G.6: Verwendete Struktur von $Zn_2(H_2O)^{2+}$ in Å.

O	0.0000000000	0.0000000000	2.6925233609
H	0.0000000000	-0.7852307171	3.2645798144
H	0.0000000000	0.7852307171	3.2645798144
Zn	0.0000000000	0.0000000000	0.8115796639
Zn	0.0000000000	0.0000000000	-1.5710193246

Tabelle G.7: Berechnete FCF für den Übergang $Zn_2(H_2O)^+$ $\tilde{X}\,^2A' \rightarrow Zn_2(H_2O)^{2+}$ $\tilde{X}\,^1A'$. Die Zustände sind als ONV angegeben. Dabei ist der erste Wert die Quantenzahl mit der höchsten Frequenz.

vib. Zustand	FCF	rel. Energie / cm^{-1}	Energie / eV
	0-0		
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	4.356451E-03	0.00	11.77
	singles		
0 0 0 0 0 0 1 0 0	1.421764E-02	217.78	11.80
0 0 0 0 0 0 2 0 0	7.562244E-03	428.33	11.82
0 0 0 0 0 0 3 0 0	9.119432E-03	652.60	11.85
0 0 0 0 0 0 4 0 0	5.478270E-03	880.09	11.88
0 0 0 0 0 0 5 0 0	2.872981E-03	1125.58	11.91
0 0 0 0 1 0 0 0 0	1.219877E-02	509.38	11.83
0 0 0 0 2 0 0 0 0	1.401858E-02	1010.92	11.89
0 0 0 0 3 0 0 0 0	1.159688E-02	1509.57	11.96
0 0 0 0 4 0 0 0 0	8.420672E-03	2005.41	12.02
	doubles		
0 0 0 0 1 0 1 0 0	3.544419E-02	752.19	11.86
0 0 0 0 1 0 2 0 0	4.410340E-02	966.66	11.89
0 0 0 0 1 0 3 0 0	3.449892E-02	1185.65	11.92
0 0 0 0 1 0 4 0 0	6.645880E-03	1412.54	11.94

0 0 0 0 1 0 5 0 0	6.354518E-04	1656.97	11.97
0 0 0 0 2 0 1 0 0	3.863586E-02	1256.87	11.92
0 0 0 0 2 0 2 0 0	4.092829E-02	1469.63	11.95
0 0 0 0 2 0 3 0 0	3.146729E-02	1692.12	11.98
0 0 0 0 2 0 4 0 0	8.151550E-03	1922.09	12.01
0 0 0 0 2 0 5 0 0	5.285769E-03	2229.64	12.04
0 0 0 0 3 0 1 0 0	2.461573E-02	1753.57	11.99
0 0 0 0 3 0 2 0 0	3.249778E-02	1970.27	12.01
0 0 0 0 3 0 3 0 0	1.103090E-02	2191.71	12.04
0 0 0 0 3 0 4 0 0	6.144502E-03	2485.16	12.08
0 0 0 0 3 0 5 0 0	1.384980E-04	2728.37	12.11
0 0 0 0 4 0 1 0 0	1.840812E-02	2248.77	12.05
0 0 0 0 4 0 2 0 0	1.446241E-03	2462.71	12.07
0 0 0 0 4 0 3 0 0	1.426864E-02	2761.76	12.11
0 0 0 0 4 0 4 0 0	2.320748E-04	2973.05	12.14
0 0 0 0 4 0 5 0 0	3.160567E-06	3222.32	12.17
0 0 0 0 5 0 1 0 0	1.188695E-04	2745.22	12.11
0 0 0 0 5 0 2 0 0	1.338730E-02	3030.66	12.14
0 0 0 0 5 0 3 0 0	4.151076E-03	3255.84	12.17
0 0 0 0 5 0 4 0 0	1.119680E-03	3471.24	12.20
0 0 0 0 5 0 5 0 0	2.822200E-03	3308.60	12.18
0 0 0 0 6 0 1 0 0	2.920937E-03	3308.90	12.18
0 0 0 0 6 0 2 0 0	2.788225E-03	3530.43	12.21
0 0 0 0 6 0 3 0 0	1.086597E-03	3740.99	12.23
0 0 0 0 6 0 4 0 0	2.502053E-03	1039.87	11.90
	triples		
0 0 0 0 1 0 1 2 0	2.907196E-03	1043.24	11.90
0 0 0 0 1 0 2 2 0	1.151143E-02	1252.67	11.92
0 0 0 0 1 0 3 2 0	1.793214E-02	1475.89	11.95
0 0 0 0 1 0 4 2 0	3.391599E-03	1708.30	11.98
0 0 0 0 2 0 1 2 0	4.152169E-03	1546.38	11.96
0 0 0 0 2 0 2 2 0	1.215486E-02	1764.40	11.99
0 0 0 0 2 0 3 2 0	4.617732E-05	1987.16	12.01
0 0 0 0 2 0 4 2 0	1.723826E-03	2238.89	12.05
0 0 0 0 3 0 1 2 0	3.226104E-03	2046.11	12.02
0 0 0 0 3 0 2 2 0	8.050605E-03	2271.75	12.05
0 0 0 0 3 0 3 2 0	3.349964E-03	2488.09	12.08
0 0 0 0 3 0 4 2 0	1.852328E-04	2703.59	12.10

Literaturverzeichnis

[1] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41–51.

[2] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4993–4999.

[3] D. M. Schrader, S. Prager, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1456–1460.

[4] J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4496–4501.

[5] H.-J. Werner, M. Schuetz, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144116.

[6] T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221106.

[7] J. Schöneboom, F. Neese, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5840–5853.

[8] S. Albert, K. K. Albert, P. Lerch, M. Quack, *Faraday Discuss.* **2011**, *150*, 71–99.

[9] 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, M. Wang, 'MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs', **2012**, see http://www.molpro.net.

[10] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4. Auflage, Oxford University Press, Oxford, **2005**.

[11] J. Tatchen, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2005**.

[12] P. Jensen, 'Theoretische Spektroskopie', Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal, **1995**.

[13] P. Atkins, R. Friedman, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.

[14] F. Jensen, *Computational Chemistry*, 2. Auflage, WILEY Verlag, Weinheim, **2007**.

[15] V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, 3. Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2011**.

[16] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, 1., rev. Auflage, McGraw-Hill, New York, **1989**.

[17] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, 1. Auflage, WILEY Verlag, Weinheim, **2000**.

[18] A. S. Dawydow, *Quantenmechanik*, 8. Auflage, Barth Verlag, **1992**.

[19] E. B. Wilson, Jr., C. Decius, J., P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, **1955**.

[20] D. Papoušek, M. R. Aliev, *Molecular Vibrational/Rotational Spectra*, Academia, Prag, **1982**.

[21] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, ACADEMIC PRESS INC, New York, **1979**.

[22] D. Strobusch, C. Scheurer, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 124102.

[23] D. Strobusch, C. Scheurer, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144101.

[24] D. Strobusch, C. Scheurer, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 094107.

[25] C. Fabri, E. Matyus, A. G. Csaszar, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2014**, *119*, 84–89.

[26] M. J. Bramley, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1378–1397.

[27] C. Eckart, *Phys. Rev.* **1935**, *47*, 552–558.

[28] A. Sayvetz, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 383–389.

[29] V. Szalay, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 234107.

[30] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **1968**, *15*, 479–490.

[31] E. B. Wilson, J. B. Howard, *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 260–268.

[32] B. Podolsky, *Phys. Rev.* **1928**, *14*, 253–258.

[33] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 465–487.

[34] M. Neff, G. Rauhut, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2014**, *119*, 100–106.

[35] D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.* **1940**, *12*, 0175–0214.

[36] P. Pulay, W. Meyer, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 5077–5085.

[37] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, M. Gordon, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1005–1017.

[38] S. Carter, S. J. Culik, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 10458–10469.

[39] S. Carter, J. M. Bowman, L. B. Harding, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **1997**, *53*, 1179–1188.

[40] G. Rauhut, B. Hartke, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 014108.

[41] E. Matito, D. Toffoli, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*.

[42] O. Christiansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6672–6687.

[43] M. Neff, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2013**.

[44] J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 608–610.

[45] J. M. Bowman, *Accounts Chem. Res.* **1986**, *19*, 202–208.

[46] R. B. Gerber, M. A. Ratner, *Adv. Chem. Phys.* **1988**, *70*, 97–132.

[47] M. Neff, T. Hrenar, D. Oschetzki, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 064105.

[48] J. C. Light, I. P. Hamilton, J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1400–1409.

[49] S. Heislbetz, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2012**.

[50] W. T. Yang, A. C. Peet, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 98–104.

[51] C. C. Marston, G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 3571–3576.

[52] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H. D. Meyer, *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 1–105.

[53] J. O. Jung, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10332–10348.

[54] L. S. Norris, M. A. Ratner, A. E. Roitberg, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11261–11267.

[55] O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5773–5781.

[56] J. Vázquez, J. F. Stanton, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 377–388.

[57] K. K. Lehmann, *Mol. Phys.* **1989**, *66*, 1129–1137.

[58] D. A. Matthews, J. Vázquez, J. F. Stanton, *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 2659–2666.

[59] K. Yagi, H. Otaki, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 084113.

[60] J. M. Bowman, K. Christoffel, F. Tobin, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 905–912.

[61] K. Yagi, C. Oyanagi, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1653–1660.

[62] J. M. Bowman, T. Carrington, H.-D. Meyer, *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 2145–2182.

[63] G. Rauhut, T. Hrenar, *Chem. Phys.* **2008**, *346*, 160–166.

[64] O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2140–2148.

[65] B. Huron, J. P. Malrieu, P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5745–5759.

[66] Y. Scribano, D. M. Benoit, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 384–387.

[67] M. Neff, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 124129.

[68] M. Neff, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 229901.

[69] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1995**.

[70] E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Manko, *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 1–20.

[71] E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Manko, *J. Mol. Spectrosc.* **1977**, *64*, 302–326.

[72] B. Cromp, M. Triest, T. Carrington, C. Reber, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **1999**, *55*, 575–583.

[73] R. Berger, C. Fischer, M. Klessinger, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7157–7167.

[74] H. C. Jankowiak, J. L. Stuber, R. Berger, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 234101.

[75] T. E. Sharp, H. M. Rosenstock, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3453–3463.

[76] J. M. Bowman, X. C. Huang, L. B. Harding, S. Carter, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 33–45.

[77] D. K. W. Mok, E. P. F. Lee, F. T. Chau, D. C. Wang, J. M. Dyke, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5791–5803.

[78] E. P. F. Lee, D. K. W. Mok, F.-t. Chau, J. M. Dyke, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*.

[79] V. Rodriguez-Garcia, K. Yagi, K. Hirao, S. Iwata, S. Hirata, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*.

[80] M. Dierksen, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 244101.

[81] B. A. Mamedov, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1372–1375.

[82] J. Huh, M. Neff, G. Rauhut, R. Berger, *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 409–423.

[83] J. M. Luis, D. M. Bishop, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 813–822.

[84] S. Bonness, B. Kirtman, M. Huix, A. J. Sanchez, J. M. Luis, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*.

[85] J. M. Luis, B. Kirtman, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*.

[86] G. D. Bellchambers, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 084105.

[87] P. Meier, D. Oschetzki, R. Berger, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 184111.

[88] I. Özkan, *J. Mol. Spectrosc.* **1990**, *139*, 147–162.

[89] H. M. Pickett, H. L. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7281–7290.

[90] A. Y. Dymarsky, K. N. Kudin, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 124103.

[91] K. N. Kudin, A. Y. Dymarsky, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224105.

[92] K. Yagi, M. Keceli, S. Hirata, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 204118.

[93] P. Meier, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **2011**.

[94] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.

[95] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory*, Oxford University Press: Oxford, **1989**.

[96] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.

[97] L. J. Bartolotti, K. Flurchick, *Rev. Comput. Chem.* **1996**, *7*, 187.

[98] A. St-Amant, *Rev. Comput. Chem.* **1996**, *7*, 217.

[99] E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 5383.

[100] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.

[101] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.

[102] J. P. Perdew, J. M. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6898.

[103] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *75*, 889.

[104] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. M. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, G. I. Csonka, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 62201.

[105] M. Finnis, *Interatomic Forces in Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, **2007**.

[106] M. W. Finnis, A. T. Paxton, D. G. Pettifor, A. P. Sutton, Y. Ohta, *Philos. Mag. A-Phys. Condens. Matter Struct. Defect Mech. Prop.* **1988**, *58*, 143–163.

[107] M. W. Finnis, *J. Phys.-Condes. Matter* **1990**, *2*, 331–342.

[108] A. Gibson, R. Haydock, J. P. Lafemina, *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* **1992**, *10*, 2361–2366, 38TH NATIONAL SYMP OF THE AMERICAN VACUUM SOC, SEATTLE, WA, NOV 11-15, 1991.

[109] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260–7268.

[110] J. Harris, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 1770–1779.

[111] W. M. C. Foulkes, R. Haydock, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 12520–12536.

[112] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.

[113] D. Oschetzki, M. Neff, P. Meier, F. Pfeiffer, G. Rauhut, *Croat. Chem. Acta* **2012**, *85*, 379–390.

[114] L. Koziol, V. A. Mozhayskiy, B. J. Braams, J. M. Bowman, A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7802–7809.

[115] I. P. Hamilton, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 306–317.

[116] K. A. Peterson, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*.

[117] H.-J. Werner, T. B. Adler, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*.

[118] G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*.

[119] F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3175–3183.

[120] Y. N. Panchenko, *J. Struct. Chem.* **2000**, *41*, 129–134.

[121] E. P. Peyroula, A. Delon, R. Jost, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *132*, 123–151.

[122] A. R. H. Cole, G. A. Osborne, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **1971**, *A 27*, 2461–2490.

[123] D. E. Reisner, R. W. Field, J. L. Kinsey, H. L. Dai, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 5968–5978.

[124] R. F. Stratton, A. H. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.* **1960**, *4*, 373–387.

[125] A. Baldacci, A. Passerini, S. Ghersetti, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **1984**, *40*, 165–171.

[126] J. Kästner, J. M. Carr, T. W. Keal, W. Thiel, A. Wander, P. Sherwood, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11856–11865.

[127] 'ChemShell, a Computational Chemistry Shell, see www.chemshell.org', .

[128] J. G. Hill, K. A. Peterson, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*.

[129] J. G. Hill, K. A. Peterson, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 518–526.

[130] R. Flesch, E. Rühl, K. Hottmann, H. Baumgärtel, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 837–844.

[131] M. Entfellner, U. Boesl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2657–2662.

[132] T. Hirano, M. B. D. Andaloussi, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 094308.

[133] L. N. Zack, M. Sun, M. P. Bucchino, D. J. Clouthier, L. M. Ziurys, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1542–1550.

[134] I. Iordanov, K. D. D. Gunaratne, C. L. Harmon, J. O. Sofo, A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 214314.

[135] B. P. Pullen, T. A. Carlson, W. E. Moddeman, S. G. K, W. E. Bull, F. A. Grimm, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 768–782.

[136] C. R. Brundle, M. B. Robin, H. Basch, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2196–2213.

[137] T. Pradeep, D. A. Shirley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1993**, *66*, 125–138.

[138] P. W. Forysinski, P. Zielke, D. Luckhaus, R. Signorell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3121–3130.

[139] D. Luckhaus, P. W. Forysinski, P. Zielke, R. Signorell, *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 2325–2333.

[140] T. Taketsugu, N. Watanabe, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3410–3419.

[141] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10647–10655.

[142] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter: Berlin, **2007**.

[143] J. Hedberg, S. Baldelli, C. Leygraf, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1679–1682.

[144] J. Hedberg, S. Baldelli, C. Leygraf, E. Tyrode, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, C357–C362.

[145] J. Hedberg, S. Baldelli, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, C363–C373.

[146] K. Iokibe, H. Tachikawa, K. Azumi, *J. Phys. B* **2007**, *40*, 427–436.

[147] H. Tachikawa, K. Iokibe, K. Azumi, H. Kawabata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3978–3984.

[148] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843.

[149] 'Mathematica 9', Wolfram Research.