

Analytische Ableitungen der Energie für den „Equation-of-Motion Coupled-Cluster“-Ansatz zur Berechnung von Ionisationspotentialen

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz



von

Kerstin Klein
geboren in Kirn

Mainz, 2014

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Mai 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2007 bis März 2014 am Institut für Physikalische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz angefertigt.

D77

meinem lieben Mann

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	9
I Einführung	12
II Theoretische Grundlagen	18
II.1 Hartree-Fock-Theorie	19
II.2 Coupled-Cluster-Theorie	24
II.3 Theorie analytischer Ableitungen	27
II.3.1 Analytische Ableitungen der HF-SCF-Energie	30
II.3.2 Analytische Ableitungen des Coupled-Cluster-Energieausdrucks	33
III Energieableitungen in der Equation-of-Motion Coupled-Cluster-Theorie	36
III.1 Equation-of-Motion Coupled-Cluster-Theorie	37
III.2 Analytische erste Ableitungen in der EOMIP-Coupled-Cluster-Theorie	42
III.3 Analytische zweite Ableitungen in der EOMIP-Coupled-Cluster-Theorie	45
III.3.1 Berechnung der abgeleiteten Eigenvektoren	47
III.3.2 Lösung der gestörten Zeta-Gleichungen	48
IV Implementierung	50
IV.1 Verwendung von Dichtematrizen zur Bestimmung zweiter Ableitungen	50
IV.2 Ablauf einer Berechnung von Eigenschaften zweiter Ordnung in der EOMIP-CC-Theorie	53
V Eigenschaften zweiter Ordnung für offenschalige Systeme	56
V.1 Rechentechnische Details	56
V.2 Polarisierbarkeiten	58
V.2.1 Vergleich mit Standardmethoden	58
V.2.2 Untersuchung der Basissatzkonvergenz	61
V.2.3 Einfluss von Dreifachanregungen	63

V.3	Harmonische Schwingungsfrequenzen	65
V.3.1	Vergleich mit Standardmethoden	65
V.3.2	Beschreibung von Radikalen ausgehend von instabilen Anionen . . .	66
V.3.3	Verwendung von Basissätzen mit diffusen Funktionen	67
V.3.4	Untersuchung der Basissatzkonvergenz	68
VI	Spektrensimulation mittels vibronischer Kopplungsmodelle	71
VI.1	Hamilton-Operator zur Beschreibung nicht-adiabatischer Kopplungen . .	74
VI.2	Parametrisierung der Hamilton-Matrix unter Verwendung von Energie- ableitungen	78
VI.3	Bestimmung von quasidiabatischen Kopplungskonstanten in der Equation- of-Motion Coupled-Cluster-Theorie	82
VI.4	Implementierung und rechentechnische Details	86
VII	Simulation von Photoelektronenspektren des HCO₂-Radikals	90
VII.1	Elektronische Zustände des HCO ₂ -Radikals	91
VII.2	Modellpotential für das Formyloxyradikal	93
VII.2.1	Bestimmung der Kraftkonstanten für die vertikale Parametrisierung	95
VII.2.2	Bestimmung der adiabatischen Kraftkonstanten	95
VII.2.3	Bestimmung der Kopplungskonstanten	97
VII.2.4	Details der quantenchemischen Berechnungen	98
VII.3	Spektrensimulationen für das HCO ₂ -Radikal	99
VII.3.1	Parametrisierungen	99
VII.3.2	Aufbau und Vergleich der Potentialflächen	101
VII.3.3	Vergleich der simulierten Spektren mit dem Experiment	112
VIII	Zusammenfassung und Ausblick	117
IX	Anhang	121
	Abkürzungsverzeichnis	134
	Literaturverzeichnis	137

Abbildungsverzeichnis

I.1	Anwendungsbereich verschiedener quantenchemischer Methoden in Abhängigkeit von der Molekülgröße. HF bezeichnet hier das Hartree-Fock-Verfahren, DFT die Dichtefunktionaltheorie, MP2 die zweite Ordnung der Møller-Plesset-Störungstheorie und CCSD, CCSDT sowie CCSDTQ die verschiedenen CC-Methoden mit bis zu Doppel-, Dreifach- oder sogar Vierfchanregungen.	13
I.2	Skizzierter Aufbau eines PES-Experimentes ²⁶	14
I.3	Bildung eines Radikalzustands aus der korrespondierenden geschlossenschaligen Verbindung am Beispiel der Photoionisation des Formatanions .	16
IV.1	Schematischer Ablauf der Berechnung von Eigenschaften zweiter Ordnung in der EOMIP-CC-Theorie	54
V.1	Vergleich der berechneten Polarisierbarkeiten (aug-cc-pVTZ, α_{zz} -Komponente) für verschiedene radikalische Systeme (siehe Tabelle V.4).	60
V.2	Darstellung des HOMOs von a) NH_2^- und b) CH_3^- mit Hilfe von MOLDEN ausgehend von einer HF-SCF/aug-cc-pVTZ-Rechnung. Die gezeigte Einhüllende ergibt sich durch alle Punkte, an denen das Orbital einen Wert von 0.05 a.u. (grün) bzw. -0.05 a.u. (orange) besitzt.	61
V.3	Basissatzkonvergenz der Polarisierbarkeiten von H_2O^+ , CN und CO^+ (siehe Tabelle V.5). Aufgetragen ist jeweils die Differenz zur aug-cc-pV5Z-Rechnung.	63
V.4	Basissatzkonvergenz der harmonischen Schwingungsfrequenzen von H_2O^+ , CN und OOH (siehe Tabelle V.10). Aufgetragen ist jeweils die Differenz zur cc-pCV5Z-Rechnung.	69
VI.1	Anregung (blau) eines Elektrons aus dem elektronischen Grundzustand in ein angeregtes Schwingungsniveau des ersten elektronisch angeregten Zustands. ¹¹⁵	72

VI.2	Adiabatische und diabatische Darstellung zweier elektronischer Zustände A und B . Die Entartung des angeregten Zustands B führt zu einem Doppelminimum bzw. einer Kreuzung in der Potentialfläche.	73
VI.3	Adiabatische Darstellung der Hamilton-Matrix im kopplungsfreien Fall, d.h. innerhalb der BO-Näherung.	75
VI.4	Adiabatische Darstellung für ein Molekül mit nicht-adiabatischen Kopplungen zwischen zwei Zuständen über die kinetische Energie.	76
VI.5	Kinetische Energie- und Potentialmatrix in der (quasi-)diabatischen Darstellung.	76
VI.6	Simulation von Molekülspektren unter Verwendung des KDC-Ansatzes.	87
VII.1	Schemazeichnung einer SEVI-Apparatur ¹³²	90
VII.2	Vergleich der experimentellen Spektren von a) Kim <i>et al.</i> ¹³¹ (1995, gespiegelt) und b) Garand <i>et al.</i> ¹³³ (2010)	92
VII.3	Darstellung der energetisch höchsten besetzten Molekülorbitale des Formyloxylradikals mit Hilfe von MOLDEN ausgehend von einer HF-SCF/ANO1-Rechnung. Die gezeigte Einhüllende ergibt sich durch alle Punkte, an denen das Orbital einen Wert von 0.08 a.u. (grün) bzw. -0.08 a.u. (orange) besitzt.	93
VII.4	Schwingungsmoden des HCO ₂ -Radikals	94
VII.5	Untere Ebene der adiabatischen Potentialfläche von HCO ₂ , berechnet mit Hilfe verschiedener vertikaler Parametrisierungen. Auf der LVC-Potentialfläche kann man sich monoton "bergab" von der C _{2v} ² A ₁ -Geometrie (links) zum ² B ₂ -Minimum (rechts) bewegen, während die ² A ₁ - und ² B ₂ -Bereiche im VP2- und VP4-Modell durch Pseudorotationsbarrieren getrennt sind. Die Konturen sind im Abstand von 50 cm ⁻¹ -Intervallen gezeichnet.	104

- VII.6 Konturdarstellung der Differenz zwischen verschiedenen Modell-Hamilton-Potentialhyperflächen und der *ab initio*-Potentialhyperfläche des 2A_1 -Zustands. Bei den Koordinaten q_2 und q_3 handelt es sich um Normalkoordinaten des Anions (CO-Streckschwingung und OCO-Scherschwingung), es werden Schnitte durch das Potential an $q_1 = 0$ (CH-Streckschwingung) gezeigt. Die Konturlinien haben Abstände von jeweils 100 cm^{-1} , dabei werden durchgezogene Linien verwendet, wenn $V_{\text{Modell}} < V_{\text{ab initio}}$, und gestrichelte Konturlinien, wenn das Modellpotential oberhalb der *ab initio*-Potentialhyperfläche liegt. Die Werte von q_2 und q_3 an den Geometrien des 2A_1 - und 2B_2 -Zustands werden durch kleine Kreise dargestellt, der Koordinatenursprung entspricht der Geometrie des Anions. 108
- VII.7 Konturdarstellung der Differenz zwischen verschiedenen Modell-Hamilton-Potentialhyperflächen und der *ab initio*-Potentialhyperfläche des 2B_2 -Zustands. Bei den Koordinaten q_2 und q_3 handelt es sich um Normalkoordinaten des Anions (CO-Streckschwingung und OCO-Scherschwingung), es werden Schnitte durch das Potential an $q_1 = 0$ (CH-Streckschwingung) gezeigt. Die Konturlinien haben Abstände von jeweils 100 cm^{-1} , dabei werden durchgezogene Linien verwendet, wenn $V_{\text{Modell}} < V_{\text{ab initio}}$, und gestrichelte Konturlinien, wenn das Modellpotential oberhalb der *ab initio*-Potentialhyperfläche liegt. Die Werte von q_2 und q_3 an den Geometrien des 2A_1 - und 2B_2 -Zustands werden durch kleine Kreise dargestellt, der Koordinatenursprung entspricht der Geometrie des Anions. 109
- VII.8 Projektion der zweidimensionalen Naht der konischen Durchschneidungen auf die Ebene $q_1 = 0$ (bei q_1 , q_2 und q_3 handelt es sich um die Normalkoordinaten des Anions) für die verschiedenen Modell-Hamilton-Potentialhyperflächen und das *ab initio*-Potential. 111
- VII.9 Simulation des Photoelektronenspektrums von HCO_2 unter Verwendung der vertikalen Parametrisierungen. Die Ursprungsbanden des 2A_1 - und 2B_2 -Zustands sind durch Pfeile gekennzeichnet, wobei jeweils die Bande mit der größeren Intensität dem 2A_1 -Zustand zugeordnet werden kann. Die schwarzen und roten Stäbe kennzeichnen vibronische Zustände mit A_1 - und B_2 -Symmetrie. 112

VII.10 Simulation des Photoelektronenspektrums von HCO_2 unter Verwendung der adiabatischen Parametrisierungen. Die Ursprungsbanden des 2A_1 - und 2B_2 -Zustands sind durch Pfeile gekennzeichnet, wobei jeweils die Bande mit der größeren Intensität dem 2A_1 -Zustand zugeordnet werden kann. Die schwarzen und roten Stäbe kennzeichnen vibronische Zustände mit A_1 - und B_2 -Symmetrie. 113

VII.11 Vergleich des aufgenommenen SEVI-Spektrums von HCO_2 mit der vollständigen *ab initio*-AP4-Simulation (der 2A_1 -Ursprung der Simulation wurde so verschoben, dass er mit dem experimentellen Ursprung übereinstimmt). Experimentelle Banden, die mit einem Stern gekennzeichnet wurden, entspringen schwingungsangeregten Zuständen und wurden in Referenz 133 zugeordnet. 114

Tabellenverzeichnis

II.1	Skalierungsverhalten des Rechenaufwands zur Lösung abgebrochener CC-Entwicklungen mit der Systemgröße M	26
II.2	Wichtige Moleküleigenschaften, die durch Energieableitungen bestimmt werden können, mit ϵ_i und B_i als den Komponenten eines angelegten äußeren elektrischen bzw. magnetischen Feldes, q_i, q_j, \dots als Kernkoordinaten des betrachteten Moleküls, m_{Ai} dem magnetischen Moment von Kern A , sowie dem Elektronenspin S_i	28
V.1	CCSD(T)/cc-pCVQZ-Geometrien für den gewählten Testsatz zur Berechnung von Polarisierbarkeiten α . Die Bindungsabstände sind in Å, die Bindungswinkel in Grad gegeben.*	57
V.2	HF, MP2, EOMIP-CCSD und CCSD(T)/cc-pCVQZ-Geometrieparameter für die betrachteten Radikale im Testsatz zur Bestimmung harmonischer Frequenzen. Die Bindungsabstände sind in Å, die Bindungswinkel in Grad gegeben.*	57
V.3	Basissatzkonvergenz der EOMIP-CCSD/cc-pCVXZ-Geometrieparameter für den Grundzustand des H_2O^+ -, CN- und des OOH-Radikals. Die Bindungsabstände sind in Å, die Bindungswinkel in Grad gegeben.	58
V.4	Polarisierbarkeiten für einen Testsatz kleiner Moleküle, berechnet unter Verwendung der aug-cc-pVTZ-Basis, in atomaren Einheiten.	59
V.5	Basissatzkonvergenz der mit aug-cc-pVXZ-Basissätzen berechneten EOMIP-CCSD-Polarisierbarkeiten für den Grundzustand von H_2O^+ , CN und CO^+ , in atomaren Einheiten.	62
V.6	α_{zz} -Komponenten des Polarisierbarkeitstensors von H_2O^+ , CN und CO^+ in atomaren Einheiten. In allen durchgeführten Rechnungen wurden Orbitalrelaxationseffekte berücksichtigt. Zur Berechnung wurde jeweils eine aug-cc-pVTZ-Basis verwendet.	64

V.7	Harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) für die betrachteten Radikale H_2O^+ , CN , CO^+ , OOH , CH_2N und NO_2 im elektronischen Grundzustand, berechnet mit Hilfe der HF-, MP2-, EOMIP-CCSD- und CCSD(T)-Methode unter Verwendung einer cc-pCVQZ-Basis.*	65
V.8	Harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) für NH_2 und CH_3 im elektronischen Grundzustand, berechnet mit Hilfe der HF-, MP2-, EOMIP-CCSD- und CCSD(T)-Methode unter Verwendung einer cc-pCVQZ-Basis.*	67
V.9	Harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von NH_2 , H_2O^+ und CN im elektronischen Grundzustand, berechnet mit Hilfe der EOMIP-CCSD- und CCSD(T)-Methode unter Verwendung einer aug-cc-pCVQZ-Basis.*	68
V.10	Harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von H_2O^+ , CN und OOH im elektronischen Grundzustand, berechnet mit Hilfe von EOMIP-CCSD/cc-pCVXZ und CCSD(T)/cc-pCVQZ.*	70
VII.1	Diabatische Kraftkonstanten zur adiabatischen und vertikalen Parametrisierung in cm^{-1}	100
VII.2	Quasidiabatische Kopplungskonstanten λ für die Kopplungsmoden ν_5 und ν_6 in cm^{-1}	100
VII.3	Verschiedene Parametrisierungen der Potentialflächen für HCO_2 . Gegeben sind die Abstände q_i^e von der Referenzgeometrie (in Einheiten der Normalkoordinaten des Anions), harmonische Frequenzen ν_i in cm^{-1} , Stabilisierungsenergien E_{stab} (die Differenz zwischen der Geometrie des Anions und den Gleichgewichtsgeometrien), relative adiabatische Energien E_{rel} und die vertikalen Energiedifferenzen Δ_e (alle in cm^{-1}) an den Gleichgewichtsgeometrien.	102
VII.4	Verschiedene Parametrisierungen der Potentialflächen für HCO_2 . Gegeben sind die Geometrien auf dem Minimum der Naht (C_{2v} -Symmetrie) der konischen Durchschneidung bezüglich der Normalkoordinaten der Referenz und die Energie des Minimums (in cm^{-1}) relativ zum 2A_1 -Zustand an der Geometrie des Anions.	103
IX.1	CCSD(T)/cc-pCVQZ-Geometrien (in Bohr) der in dieser Arbeit betrachteten Radikale im Grundzustand.	127
IX.2	HF/cc-pCVQZ-Geometrien (in Bohr) der in dieser Arbeit betrachteten Radikale im Grundzustand.	128

IX.3	MP2/cc-pCVQZ-Geometrien (in Bohr) der in dieser Arbeit betrachteten Radikale im Grundzustand.	129
IX.4	EOMIP-CCSD/cc-pCVQZ-Geometrien (in Bohr) der in dieser Arbeit betrachteten Radikale im Grundzustand.	130
IX.5	EOMIP-CCSD-Geometrien (in Bohr) für das H ₂ O ⁺ -Radikal im Grundzustand.	131
IX.6	EOMIP-CCSD-Geometrien (in Bohr) für das CN-Radikal im Grundzustand.	131
IX.7	EOMIP-CCSD-Geometrien (in Bohr) für das OOH-Radikal im Grundzustand.	132
IX.8	aug-cc-pCVQZ-Geometrien (in Bohr) der in dieser Arbeit betrachteten Radikale im Grundzustand.	133

I Einführung

In der heutigen chemischen Forschung gewinnt die Computerchemie aufgrund der höheren Verfügbarkeit von rechentechnischen Ressourcen¹ (z.B. durch gesteigerte Prozessoraktraten und größere Festplattenkapazitäten) und der innerhalb der letzten Jahrzehnte fortgeschrittenen Entwicklung und Implementierung neuer quantenchemischer Methoden² zunehmend an Bedeutung. Dabei liefert vor allem die Kombination von Rechnung und Experiment wertvolle neue Ergebnisse, denn mit Hilfe der Quantenchemie ist es sowohl möglich, Vorhersagen über die Stabilität und Struktur unbekannter Moleküle zu treffen und damit die Durchführung neuer Experimente zu unterstützen, als auch bei der Auswertung experimenteller Ergebnisse, z.B. durch Berechnung der Energetik einer Reaktion oder von Spektren, mitzuwirken. Die Anwendungsmöglichkeiten umfassen dabei heute eine große Zahl von Forschungsgebieten, welche von der Untersuchung metallischer Oberflächen³ oder von Biomolekülen⁴ bis hin zu kleinen Molekülen in der Gasphase⁵ reichen. Während für große Moleküle und Festkörper meist semiempirische Verfahren wie z.B. die Dichtefunktionaltheorie (DFT)^{6,7} zum Einsatz kommen, benötigt man zum Erreichen chemischer Genauigkeit (Fehler für berechnete Energien ≤ 1 kcal/mol) Methoden, welche die Elektronenkorrelation berücksichtigen (siehe Abbildung I.1). Dabei sind vor allem die störungstheoretische Behandlung von Korrelationseffekten⁸⁻¹⁰ (Møller-Plesset (MP)-Störungstheorie) und die hochgenauen *Coupled-Cluster* (CC)-Methoden¹¹⁻¹⁵ von Bedeutung. Die benötigte Rechenleistung für die Berechnung von Energien und Eigenschaften steigt dabei mit der gewünschten Genauigkeit und im Falle der CC-Methoden mit der Anzahl der Anregungen, welche über den sogenannten Clusteroperator zur Wellenfunktion beitragen. Als Standardmethoden werden heute zumeist die *Coupled-Cluster Singles Doubles*-Methode¹⁶ (CCSD, Berücksichtigung von Einfach- und Zweifachanregungen im Clusteroperator) und die CCSD-Methode mit störungstheoretischen Korrekturen für Dreifachanregungen (CCSD(T))¹⁷ verwendet.

Beim Verständnis chemischer Reaktionen nehmen, neben den meist stabilen und quantenchemisch gut zu beschreibenden geschlossenschaligen Molekülen, auch Radikale eine zentrale Rolle ein. Dies ist vor allem der Fall in den Bereichen der Katalyse,¹⁸ der Verbrennungs¹⁹- und der Atmosphärenchemie²⁰ und bei der Detektion neuer Molekülspezies im All,²¹ wo Radikale aufgrund niedriger Temperaturen und Konzentrationen zuweilen

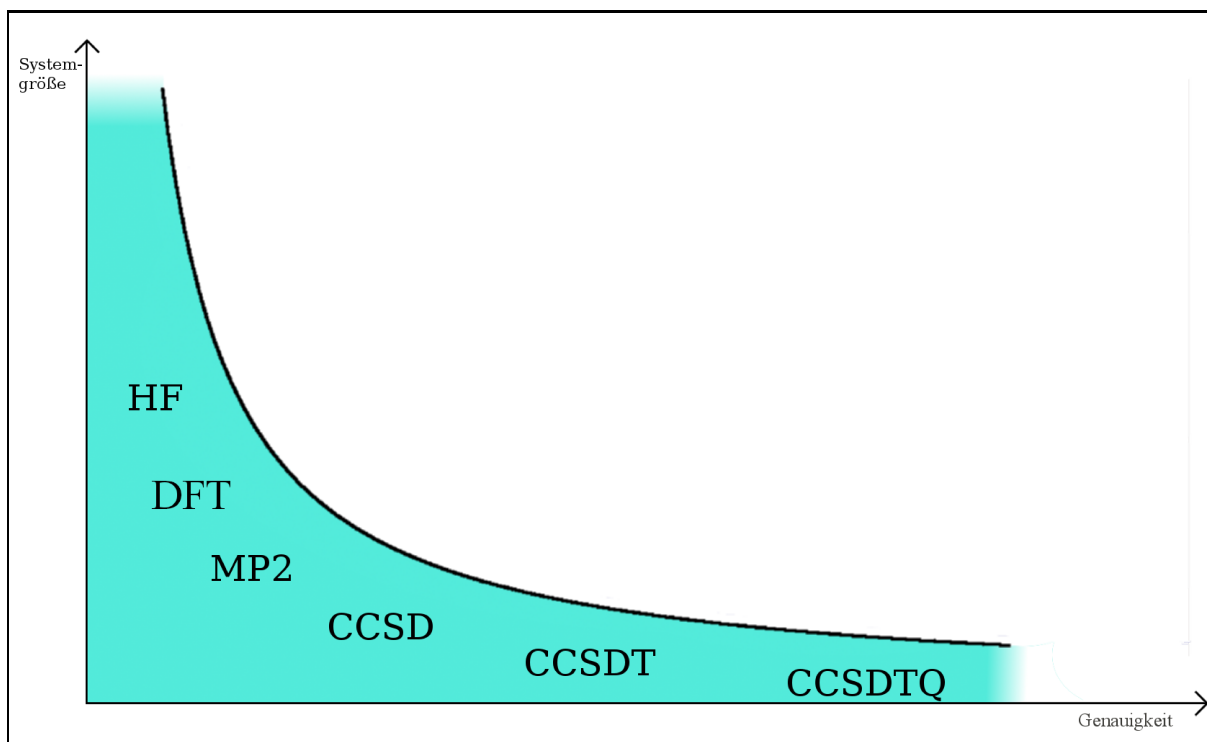


Abbildung I.1: Anwendungsbereich verschiedener quantenchemischer Methoden in Abhängigkeit von der Molekülgröße. HF bezeichnet hier das Hartree-Fock-Verfahren, DFT die Dichtefunktionaltheorie, MP2 die zweite Ordnung der Møller-Plesset-Störungstheorie und CCSD, CCSDT sowie CCSDTQ die verschiedenen CC-Methoden mit bis zu Doppel-, Dreifach- oder sogar Vierfachanregungen.

eine längere Lebensdauer aufweisen.²² Im Labor hingegen erweisen sich Messungen an offenschaligen Systemen wegen der häufig geringen Lebensdauer und der hohen Reaktivität als schwierig und aufwändig, deshalb muss oft bei niedrigen Temperaturen und unter Verwendung von Inertgastechiken gearbeitet werden. Zur Strukturaufklärung von Radikalen finden vor allem die Infrarotspektroskopie (IR) von in einer Edelgasmatrix isolierten Molekülen²³ und die Elektronenspinresonanz (ESR),²⁴ bei der das permanente magnetische Moment der Moleküle, das durch den Spin ungepaarter Elektronen entsteht, ausgenutzt wird, Verwendung. Auch mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (PES),²⁵ wo kurzlebige Radikale durch das Entfernen eines Elektrons mit Hilfe von UV- oder Röntgenstrahlung entstehen (siehe Abbildung I.2²⁶), können wertvolle Hinweise auf die Elektronenstruktur offenschaliger Systeme gewonnen werden. Durch die Berechnung von Geometrien²⁷ oder spektroskopischen Parametern wie z.B. den elektronischen g-Tensoren²⁸ kann die Quan-

tenchemie einen wichtigen Beitrag zur Planung und Interpretation der Experimente und zur Charakterisierung der Radikale liefern. Während für geschlossenschalige Moleküle eine

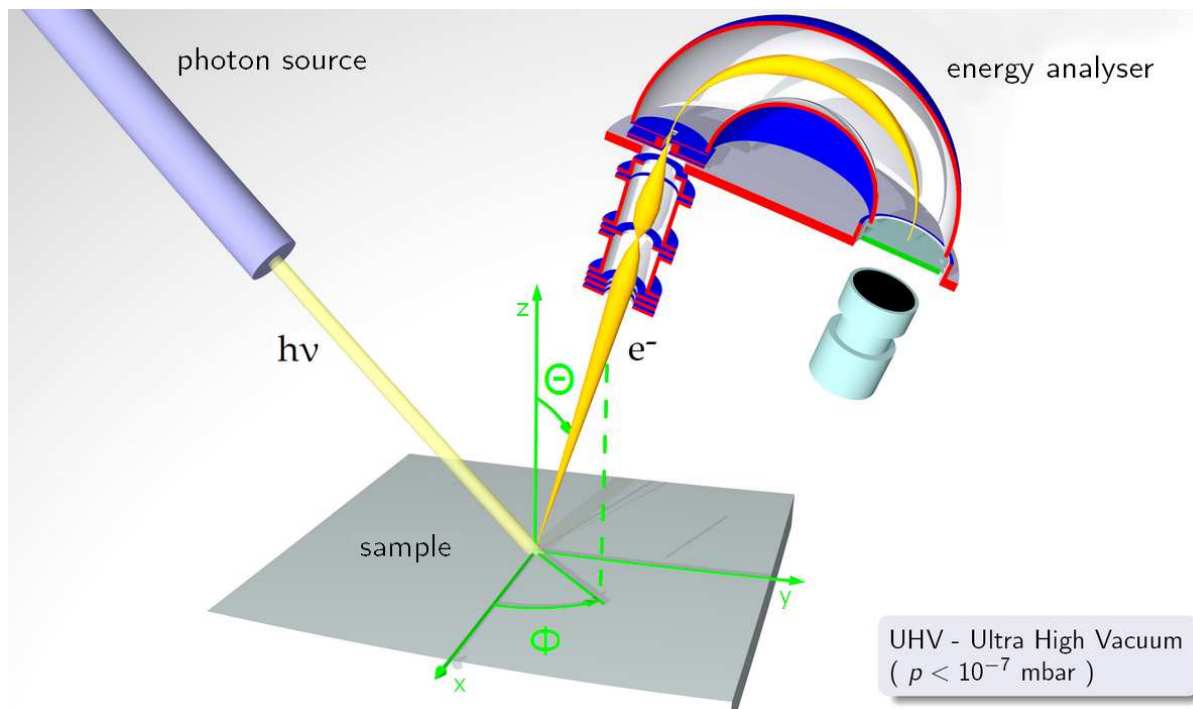


Abbildung I.2: Skizzierter Aufbau eines PES-Experimentes²⁶

Vielzahl von Implementierungen der oben genannten Standardmethoden zur Berechnung von Energien und Eigenschaften vorhanden sind, existieren nur vereinzelt Ansätze, um auch offenschalige Systeme in vergleichbarer Weise zu charakterisieren. Die Beschreibung von Radikalen stellt deshalb nach wie vor eine Herausforderung für die Quantenchemie dar. Eines der auftretenden Probleme rührt daher, dass z. B. genäherte CC-Methoden wie der CCSD-Ansatz für offenschalige Verbindungen keine Spineigenfunktion²⁹ als Lösung liefern. Dieser Effekt wird als Spinkontamination³⁰ bezeichnet und erschwert die Beschreibung offenschaliger Systeme erheblich. Des Weiteren erhält man bei Verwendung einer offenschaligen Referenzdeterminante³¹ in vielen Fällen Lösungen, die sich nicht wie die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls transformieren. Dieses Verhalten für die Wellenfunktion wird als Symmetriebrechung³² bezeichnet. Weiterhin steigt der Rechenaufwand im Vergleich zur Berechnung eines geschlossenschaligen Moleküls gleicher Größe um das etwa Drei- bis Vierfache, da bei der Berechnung der Integrale und Wellenfunktionsparameter keine Spinadaptierung³¹ mehr möglich ist. Eine Alternative stellt die Berechnung von Radikalen mit Hilfe des *Configuration-Interaction* (CI)-Ansatzes³³ dar,

welcher auf einer linearen Entwicklung der Wellenfunktion ausgehend von einer Referenzdeterminante und der variationellen Bestimmung der Energie beruht. Der Rechenaufwand ist nur unwesentlich größer als bei der Betrachtung vergleichbarer geschlossenschaliger Systeme, da eine Spinadaptierung und damit die Verwendung von Spineigenfunktionen verhältnismäßig einfach durchzuführen ist. Allerdings treten auch bei Verwendung der CI-Methoden Symmetriebrechungseffekte³⁴ auf, welche durch die Referenzdeterminante verursacht werden und darüber hinaus sind abgebrochene CI-Entwicklungen nicht größenkonsistent, d.h. die Beschreibung eines Systems verschlechtert sich mit zunehmender Größe.³⁵ Um Symmetriebrechungseffekte zu vermeiden werden mit zunehmender Häufigkeit sogenannte Multireferenz-Methoden^{36,37} eingesetzt, die ausgehend von wenigen Referenzdeterminanten hochkorrelierte Wellenfunktionen für offenschalige Systeme liefern und für viele Radikale mit komplexer Elektronenstruktur die einzige Möglichkeit einer plausiblen Beschreibung darstellen. Die entsprechenden Rechnungen sind jedoch sehr aufwändig und nicht immer einfach durchzuführen, außerdem liefert auch der oft verwendete Multireferenz-*Configuration-Interaction* (MRCI)-Ansatz³⁷ keine größenkonsistenten Energien. Die bisher gemachten Vorschläge für eine Multireferenz-Beschreibung innerhalb der CC-Theorie (MRCC)³⁸⁻⁴⁰ sind als experimentell anzusehen.

Konzeptionell stellen alle erwähnten Ansätze Methoden dar, die eine direkte Beschreibung des offenschaligen Zustands zur Grundlage haben. Alternativ ist jedoch auch eine Herangehensweise möglich, die die Wellenfunktion des offenschaligen Zustands in mehreren Schritten erzeugt. In dieser Arbeit wird ein solcher modifizierter CC-Ansatz zur Darstellung der Wellenfunktion gewählt. In dem sogenannten *Equation-of-Motion*-Ionisierungspotential-CC (EOMIP-CC)-Ansatz^{41,42} wird die Wellenfunktion des offenschaligen Systems mit Hilfe eines Ionisierungsoperators aus der Wellenfunktion eines geschlossenschaligen Referenzsystems erhalten. Bildhaft gesprochen ähnelt dieser Ansatz dem Vorgehen in der Photoelektronenspektroskopie (siehe Abbildung I.3), wo stabile geschlossenschalige Moleküle als Grundlage für die Untersuchung der offenschaligen Systeme dienen. Dieser zweistufige Ansatz zur Beschreibung von radikalischen Zuständen hat sich in vielen Anwendungen bewährt und als eine interessante Alternative zur herkömmlichen CC-Behandlung etabliert.⁴³ Von Vorteil ist bei dem EOMIP-CC-Ansatz, dass hier im Rahmen der CC-Theorie Spineigenfunktionen zur Beschreibung der gewünschten offenschaligen Verbindungen erhalten werden. Weiterhin bietet die EOMIP-CC-Methode eine Möglichkeit, Rechnungen für offenschalige Moleküle mit etwa dem ähnlichen Aufwand wie für entsprechende geschlossenschalige Systeme durchzuführen. Zusätzlich treten Symmetriebrechungseffekte in EOMIP-CC-Rechnungen deutlich seltener auf.

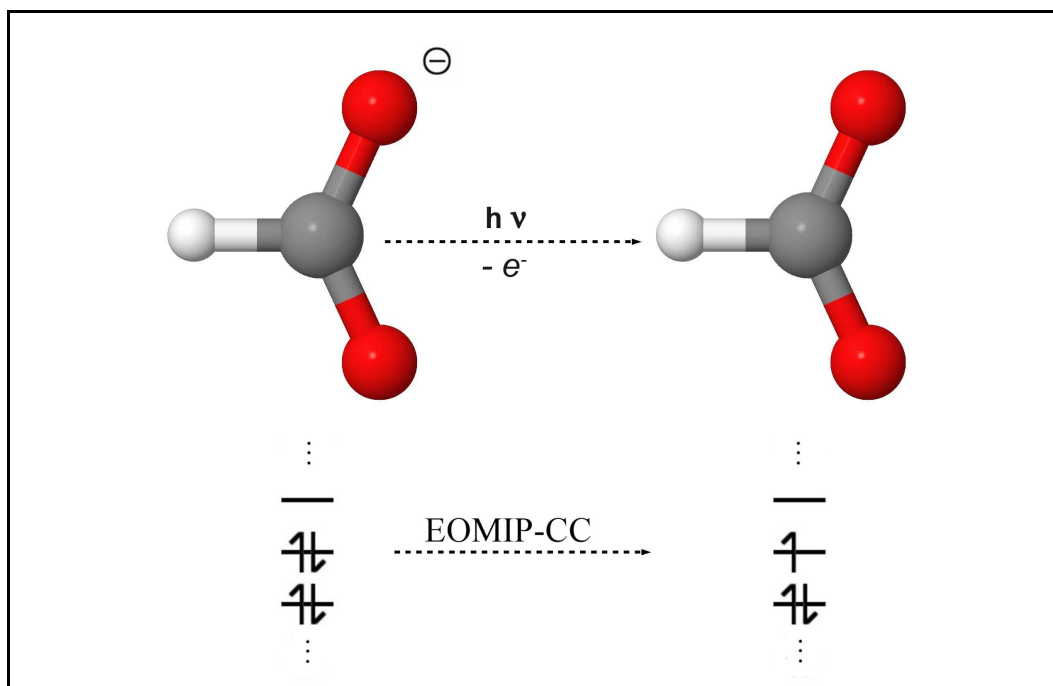


Abbildung I.3: Bildung eines Radikalzustands aus der korrespondierenden geschlossenschaligen Verbindung am Beispiel der Photoionisation des Formatanions

Als wichtige Grundlage für die Untersuchung offenschaliger Systeme mit quantenchemischen Mitteln ist nicht nur die Charakterisierung über Energie und Wellenfunktion von Bedeutung, sondern auch die Bestimmung spektroskopischer Parameter und von Molekülgeometrien. Dazu werden standardmäßig Ableitungen der Energie verwendet,^{44,45} als Beispiele wären die Berechnung des Dipolmoments als erste Ableitung der Energie nach den Komponenten eines angelegten elektrischen Feldes oder die Bestimmung harmonischer Kraftkonstanten als zweite Ableitung des Energieausdrucks nach den Kernkoordinaten zu nennen. Während für Standardmethoden zur Beschreibung geschlossenschaliger Verbindungen heute analytische Ausdrücke der ersten, zweiten und sogar vereinzelt dritten Ableitungen der Energie in vielen Quantenchemieprogrammen implementiert sind,⁴⁶ ist dies für den EOMIP-CC-Ansatz nicht der Fall. Für offenschalige Systeme können lediglich erste Ableitungen analytisch berechnet werden,⁴² höhere Ableitungen werden bisher unter Verwendung numerischer Ableitungstechniken erhalten. Diese Techniken weisen allerdings eine größere numerische Ungenauigkeit (z.B. durch Rundungsfehler und zu groß gewählte Schrittgrößen) und einen erheblich erhöhten Rechenaufwand im Vergleich mit einer Rechnung unter Verwendung analytischer Techniken auf.

Weiterhin erweist sich die Verwendung des EOMIP-CC-Ansatzes auch für die Bestimmung von Übergangseigenschaften (Übergangsdipolmomente,⁴⁷ Spin-Bahn-Aufspaltungen⁴⁸) als nutzbringend, da die Wechselwirkung mehrerer radikalischer Zustände auf der Basis einer geschlossenschaligen Referenz beschrieben werden kann. Durch die Implementierung analytischer Ableitungen erhält man z.B. auch Zugang zu vibronischen Kopplungskonstanten,⁴⁹ welche die Wechselwirkung verschiedener elektronischer Zustände beschreiben und für die Berechnung von Schwingungsspektren eine wichtige Rolle einnehmen.

Ziel dieser Arbeit ist die Berechnung analytischer zweiter Ableitungen der Energie in der EOMIP-CCSD-Näherung. Durch die Implementierung im Quantenchemieprogramm CFOUR⁵⁰ ist eine effiziente Berechnung wichtiger spektroskopischer Parameter wie z.B. harmonischer Kraftkonstanten für Radikalsysteme möglich. Die Berechnung vibronischer Kopplungskonstanten zweiter Ordnung wird auf der Basis zweiter Energieableitungen in der EOMIP-CC-Theorie diskutiert und deren Verwendung zur Berechnung schwingungsaufgelöster Spektren erläutert.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Zum Verständnis, wie im Rahmen der EOMIP-CC-Theorie Eigenschaften über Energieableitungen berechnet werden können, wird zunächst auf Grundlagen der CC-Theorie eingegangen. Weiterhin wird die Berechnung analytischer Ableitungen für den CC-Ansatz skizziert (Kapitel II). In Kapitel III wird die Darstellung der Wellenfunktion durch den EOMIP-CC-Ansatz behandelt und eine detaillierte Herleitung der erforderlichen Theorie für die Berechnung erster und zweiter Ableitungen in der EOMIP-CC-Theorie gegeben. Die Implementierung zur Berechnung damit verbundener Eigenschaften im Quantenchemie-Programmpaket CFOUR⁵⁰ wird in Kapitel IV vorgestellt. Anhand von berechneten Polarisierbarkeiten und harmonischen Kraftkonstanten für offenschalige Beispielsysteme werden die Anwendungsmöglichkeiten des implementierten Programms aufgezeigt (Kapitel V). Im letzten Teil dieser Arbeit wird eine Erweiterung des Ableitungsansatzes zur Berechnung von vibronischen Kopplungsparametern sowie deren Verwendung zur Beschreibung von Molekülspektren diskutiert (Kapitel VI). Die Bedeutung der Kopplungskonstanten für die Berechnung von Photoelektronenspektren wird weiterhin in Kapitel VII am Beispiel des Formyloxyl-Radikals (HCO_2) veranschaulicht.

II Theoretische Grundlagen

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

bildet im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenchemie die Grundlage zur Beschreibung von Atomen oder Molekülen. Der Zustand eines Moleküls wird hierbei vollständig durch die Wellenfunktion Ψ charakterisiert, welche durch Lösung des obigen Eigenwertproblems für den Hamilton-Operator \hat{H} mit der Gesamtenergie E als Eigenwert erhalten wird. Der Hamilton-Operator für beliebige Moleküle³⁵ beschreibt die auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen (Indizes A, B, \dots) und Elektronen (Indizes i, j, \dots) im System (ohne äußere Felder, in atomaren Einheiten):

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_k} - \underbrace{\sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{ke}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{V}_{kk}}, \quad (\text{II.2})$$

mit Abständen r , der Masse der Atomkerne M_A , sowie deren Kernladungszahlen Z_A . Die mit \hat{T} gekennzeichneten Operatoren beschreiben die kinetische Energie der Kerne und Elektronen, während die als \hat{V} bezeichneten Operatoren die potentielle Energie definieren und die elektrostatischen Wechselwirkungen aller Teilchen beinhalten. Innerhalb der Born-Oppenheimer (BO)-Näherung⁵¹ nimmt man an, dass sich die Bewegungen von Elektronen und Atomkernen aufgrund des Geschwindigkeitsunterschieds ($m_{\text{Kern}} \gg m_{\text{Elektron}}$) voneinander separieren lassen. Als Ansatz für die Wellenfunktion verwendet man

$$\Psi(r, R) = \Psi_{el}(r; R) \Psi_{Kern}(R), \quad (\text{II.3})$$

mit der Kernwellenfunktion Ψ_{Kern} , welche nur die Kernkoordinaten R als Variablen enthält, und der elektronischen Wellenfunktion Ψ_{el} , die von den Koordinaten r der Elektronen sowie parametrisch von R abhängt. Durch Lösung der elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(r; R) = E_{el}(R) \Psi_{el}(r; R) \quad (\text{II.4})$$

mit

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.5})$$

lässt sich die elektronische Wellenfunktion Ψ_{el} bestimmen und man erhält die elektronische Energie E_{el} als Funktion der Kernkoordinaten. Die elektronische Energie definiert zusammen mit der Funktion der Kern-Kern-Wechselwirkung V_{kk} das äußere Potential $V(R)$ für die Kernbewegung, sodass die Schrödingergleichung für die Kerne wie folgt lautet:

$$\hat{H}_{Kern}\Psi_{Kern}(R) = [\hat{T}_k + \underbrace{\hat{V}_{kk} + E_{el}(R)}_{V(R)}]\Psi_{Kern}(R) = E\Psi_{Kern}(R). \quad (\text{II.6})$$

Die Quantenchemie als Teilbereich der theoretischen Chemie beschäftigt sich mit der Elektronenstruktur von Atomen und Molekülen und somit mit der (näherungsweise) Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. Für das Verständnis von Spektren sowie deren Simulation ist jedoch auch die Lösung der Kern-Schrödingergleichung erforderlich.

II.1 Hartree-Fock-Theorie

In der Hartree-Fock (HF)-Theorie³⁵ wird als elektronische Wellenfunktion eine Slaterdeterminante verwendet. Diese stellt den einfachsten möglichen Ansatz zur Beschreibung eines N -Elektronensystems unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips dar:

$$\Psi_{HF}(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (\text{II.7})$$

Die Normierungskonstante ergibt sich dabei zu $\frac{1}{\sqrt{N!}}$, bei den Spinorbitalen $\varphi_i(j)$ handelt es sich um Eielektronenwellenfunktionen, die sowohl von den Ortskoordinaten r_j als auch der Spinkoordinate σ_j des j -ten Teilchens abhängen. Diese Funktionen werden meist als Produkt aus sogenannten Ortsorbitalen $\phi_i(r_j)$ und einer Spinfunktion $s_i(\sigma_j)$ (meist verwendet man hier die Eigenfunktionen zu \hat{s}_z , die als α und β bezeichnet werden) gebildet:

$$\varphi_i(j) = |i\rangle = \phi_i(r_j) \cdot s_i(\sigma_j). \quad (\text{II.8})$$

Für den Energieerwartungswert, der sogenannten HF-Energie, ergibt sich mit dem Ansatz für die Wellenfunktion aus Gleichung II.7

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{el} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle, \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

mit dem Einelektronenintegral

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int d\tau_1 \varphi_i^*(1) \hat{h}(1) \varphi_i(1), \quad (\text{II.10})$$

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (\text{II.11})$$

Der Einelektronenoperator \hat{h} enthält Beiträge für die kinetische Energie der Elektronen und die Kern-Elektron-Wechselwirkung. Das antisymmetrisierte Zweielektronenintegral

$$\langle ij || ij \rangle = \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \quad (\text{II.12})$$

beschreibt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung:

$$\langle ij | ij \rangle = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2). \quad (\text{II.13})$$

Dabei beinhaltet τ_j die Gesamtheit aller Koordinaten des j -ten Teilchens, d.h. r_j und σ_j , von denen die Orbitale φ_i abhängen. Über das Variationsprinzip⁵² bestimmt man nun in der HF-Theorie diejenigen Spinorbitale φ_i , die bei Verwendung einer Slaterdeterminante als Wellenfunktion den niedrigsten Energieerwartungswert liefern. Aus der Minimierung der HF-Energie in Gleichung II.9 unter der Nebenbedingung, dass die Molekülorbitale (MOs) orthonormal zueinander sind

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}, \quad (\text{II.14})$$

erhält man die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{F} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.15})$$

mit dem Fock-Operator

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) \quad (\text{II.16})$$

und den Orbitalenergien ϵ_i . Der Fock-Operator \hat{F} enthält neben dem Eielektronenoperator \hat{h} die Operatoren \hat{J}_j und \hat{K}_j . Während der Coulomb-Operator \hat{J}_j die elektrostatische Wechselwirkung mit einem zweiten Elektron im Molekülorbital φ_j beschreibt

$$\hat{J}_j \varphi_i(1) = \left(\int d\tau_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \right) \varphi_i(1), \quad (\text{II.17})$$

ist \hat{K}_j der sogenannte Austauschoperator, der die rein quantenmechanische Austauschwechselwirkung zwischen zwei Fermionen erfasst:

$$\hat{K}_j \varphi_i(1) = \left(\int d\tau_2 \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \right) \varphi_j(1). \quad (\text{II.18})$$

Da die gesuchten Orbitale φ_i über die Operatoren \hat{J}_j und \hat{K}_j in den Fock-Operator eingehen, handelt es sich bei den HF-Gleichungen um Pseudo-Eigenwertgleichungen, welche durch ein iteratives Verfahren, z.B. dem sogenannten *Self-Consistent-Field* (SCF)-Verfahren,²⁷ gelöst werden können.

Bei der konkreten Lösung der HF-Gleichungen stellt man die Ortsorbitale in der Regel mit Hilfe einer endlichen, d.h. unvollständigen Basis von Atomorbitalen (AOs) χ_μ dar (*Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO)-Ansatz⁵³):

$$\phi_i = \sum_{\mu}^M c_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (\text{II.19})$$

Durch Einsetzen von Gleichung II.19 in die kanonischen HF-Gleichungen, Integration über den Spin (im Folgenden unter Annahme eines geschlossenschaligen Systems, in dem alle Orbitale doppelt besetzt sind) und Projektion auf $\langle \chi_\mu |$ gelangt man zu den Roothaan-Hall-Gleichungen:^{54,55}

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \epsilon_i, \quad (\text{II.20})$$

mit den Überlappungsmatrixelementen

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle \quad (\text{II.21})$$

und den Elementen der Fock-Matrix

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho} \left(\langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle \right). \quad (\text{II.22})$$

Die HF-Dichtematrix $D_{\sigma\rho}$ ist dabei über

$$D_{\sigma\rho} = 2 \sum_i c_{\sigma i}^* c_{\rho i} \quad (\text{II.23})$$

definiert. Die Roothaan-Hall-Gleichungen können ebenfalls über ein iteratives SCF-Verfahren gelöst werden.

Für die Behandlung offenschaliger Systeme ist die Verwendung gleicher Ortsorbitale für beide Spinfälle (siehe Gleichung II.8) nicht immer der bevorzugte Lösungsweg. Das *Unrestricted* Hartree-Fock (UHF)-Verfahren⁵⁶ verwendet daher unterschiedliche Ortsorbitale ϕ_i^α und ϕ_i^β für Elektronen mit α - und β -Spin um die unterschiedlichen Austauschwechselwirkungen für beide Spinfälle zu berücksichtigen:

$$\varphi_i^\alpha = \phi_i^\alpha \alpha, \quad \varphi_i^\beta = \phi_i^\beta \beta. \quad (\text{II.24})$$

Man erhält auf diese Weise zwei Fock-Operatoren

$$\hat{F}^\alpha = \hat{h} + \sum_j \left(\hat{J}^\alpha + \hat{J}^\beta - \hat{K}^\alpha \right), \quad \hat{F}^\beta = \hat{h} + \sum_j \left(\hat{J}^\alpha + \hat{J}^\beta - \hat{K}^\beta \right), \quad (\text{II.25})$$

wobei \hat{F}^α auf die Ortsfunktionen der α -Spinorbitale und \hat{F}^β auf die der β -Spinorbitale wirkt. In Gleichung II.25 beschreiben \hat{J}^α und \hat{K}^α die Coulomb- bzw. Austauschwechselwirkung mit Elektronen in den α -Spinorbitalen, während \hat{J}^β und \hat{K}^β die entsprechenden Wechselwirkungen mit Elektronen in β -Spinorbitalen berücksichtigen. Die zu lösenden Gleichungen sind (unter Verwendung des LCAO-Ansatzes) die Pople-Nesbet-Gleichungen:⁵⁶

$$\sum_\nu F_{\mu\nu}^\alpha c_{\nu i}^\alpha = \sum_{\nu,i} S_{\mu\nu} c_{\nu i}^\alpha \epsilon_i^\alpha, \quad (\text{II.26})$$

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu}^{\beta} c_{\nu i}^{\beta} = \sum_{\nu, i} S_{\mu\nu} c_{\nu i}^{\beta} \epsilon_i^{\beta}, \quad (\text{II.27})$$

welche zusammen gelöst werden müssen, da die Fock-Matrixelemente jedes Spinfalls von den Koeffizienten aller Spinorbitale abhängen. Die UHF-Energie kann daraufhin als

$$E_{UHF} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} [(D_{\mu\nu}^{\alpha} + D_{\mu\nu}^{\beta}) h_{\mu\nu} + D_{\mu\nu}^{\alpha} F_{\mu\nu}^{\alpha} + D_{\mu\nu}^{\beta} F_{\mu\nu}^{\beta}] \quad (\text{II.28})$$

bestimmt werden. Die beiden Dichtematrizen sind über

$$D_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_i c_{\mu i}^{\alpha} * c_{\nu i}^{\alpha}, \quad D_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_i c_{\mu i}^{\beta} * c_{\nu i}^{\beta} \quad (\text{II.29})$$

definiert.

Anhand der Wechselwirkungen innerhalb der Fock-Operatoren ist zu erkennen, dass die HF-Theorie die Austausch- oder auch Fermikorrelation der Elektronen mit Hilfe des Austauschoperators \hat{K}_j vollständig berücksichtigt. Im Gegensatz dazu wird die sogenannte Coulombkorrelation im HF-Ansatz nicht einbezogen. Diese beschreibt die aufgrund der Coulombabstoßung korrelierte Bewegung von Elektronen. In der HF-Theorie werden die auf ein Elektron wirkenden Coulombkräfte nur durch das mittlere Feld aller anderen Elektronen im Molekül beschrieben.

Die (nichtrelativistisch) exakte elektronische Energie eines Systems kann deshalb in

$$E_{\text{exakt}} = E_{HF} + E_{\text{kor}} \quad (\text{II.30})$$

aufgespalten werden. Die Korrelationsenergie E_{kor} ist als Differenz zwischen der Bewegung der Elektronen im mittleren Feld und ihrer vollständig korrelierten Bewegung definiert. Viele Methoden zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation gehen vom HF-Ansatz aus. Als Beispiele sind die MP-Störungstheorie,^{8,35} der CI-Ansatz^{33,57} und die CC-Methoden^{11-15,58} zu nennen. Im folgenden Abschnitt soll der CC-Ansatz vorgestellt werden, der sich in den letzten Jahren als Standardmethode insbesondere für hochgenaue Berechnungen in der Quantenchemie etabliert hat.⁵⁹⁻⁶¹

II.2 Coupled-Cluster-Theorie

Die CC-Methode^{11-15,58} beschreibt die Elektronenkorrelation mit Hilfe des Ansatzes

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle, \quad (\text{II.31})$$

wobei es sich bei Ψ_0 um eine Referenzdeterminante, meist die HF-Wellenfunktion, handelt. Durch den Clusteroperator \hat{T} werden alle möglichen Anregungen aus besetzten in virtuelle Orbitale in der Wellenfunktion berücksichtigt. Er besitzt die Form

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (\text{II.32})$$

mit \hat{T}_1 für Einfachanregungen, \hat{T}_2 für Zweifachanregungen, usw. Im Formalismus der zweiten Quantisierung⁶² ist er als

$$\hat{T} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ij..ab..}^n t_{ij..}^{ab..} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \dots \quad (\text{II.33})$$

definiert. Bei den t_i^a , t_{ij}^{ab} , ... handelt es sich um Wichtungskoeffizienten, die sogenannten Clusteramplituden. Die Indices i, j, k, \dots bezeichnen dabei besetzte Spinorbitale, während sich a, b, c, \dots auf unbesetzte (virtuelle) Spinorbitale beziehen. Bei \hat{a}_p handelt es sich um einen Vernichtungsoperator, welcher ein Elektron aus dem Spinorbital φ_p entfernt und bei \hat{a}_p^\dagger um den entsprechenden Erzeugungsoperator.

Zur Bestimmung der Clusteramplituden t_i^a , t_{ij}^{ab} , ... wird die CC-Wellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = E_{CC} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle \quad (\text{II.34})$$

eingesetzt und anschließend von links mit $e^{-\hat{T}}$ multipliziert. Durch Projektion auf die Referenzdeterminante Ψ_0 erhält man einen Ausdruck für die CC-Energie

$$\langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = E_{CC} \quad (\text{II.35})$$

und durch Projektion auf angeregte Determinanten Ψ_i^a , Ψ_{ij}^{ab} , Ψ_{ijk}^{abc} , ... die Amplitudengleichungen^{11-15,31}

$$\langle \Psi_{ij..}^{ab..} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0. \quad (\text{II.36})$$

Diese bilden ein System aus nichtlinearen Gleichungen zur Bestimmung der t_{ij}^{ab} . (siehe Anhang IX.1), welches iterativ gelöst werden kann.

Hilfreich für die Auswertung der CC-Gleichungen ist die Baker–Campbell–Hausdorff (BCH)-Entwicklung.⁶³ Sie erleichtert die Berechnung der benötigten algebraischen Ausdrücke des Ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operators $\bar{H} = e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}$ erheblich:

$$\begin{aligned} e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} &= \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]] \\ &+ \frac{1}{4!} [[[[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]]. \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

Da der Hamilton-Operator lediglich aus Ein- und Zweielektronenoperatoren besteht und daher nur mit höchstens vier Anregungsoperatoren über Summationsindizes verbunden werden kann (sog. *linked* Terme),⁵⁸ bricht die BCH-Entwicklung für \bar{H} nach dem fünften Term ab, obgleich für die Wellenfunktion ein exponentieller Ansatz verwendet wird.

Bei Berücksichtigung aller möglichen Anregungen im Clusteroperator liefert die CC-Methode die exakte nichtrelativistische Energie im Rahmen der verwendeten Basissatzentwicklung und ist somit äquivalent zum *Full-Configuration-Interaction* (Full-CI)-Ansatz.⁵⁷ Da es allerdings schon für kleine Moleküle und Basissätze rechentechnisch unmöglich ist, alle Anregungen in den Clusteroperator aufzunehmen (siehe Tabelle II.1), verwendet man gewöhnlich abgebrochene Entwicklungen wie CCSD¹⁶ (nur Einfach- und Zweifachanregungen im Clusteroperator \hat{T}) oder CCSDT^{64,65} (Einfach-, Zweifach- und Dreifachanregungen in \hat{T}). Der Übergang zu später abgebrochenen Entwicklungen (z.B. von CCSD nach CCSDT) eröffnet dabei die Möglichkeit einer systematischen Verbesserung der Ergebnisse. Aufgrund der direkten Wechselwirkung der zweifach angeregten Determinanten mit der HF-Determinante wird jedoch der allergrößte Beitrag an Korrelationseffekten (in der Regel $> 90\%$)² schon in CCSD-Rechnungen erhalten.

Da der Operator $e^{\hat{T}}$ über die folgende Potenzreihe definiert ist

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{6}\hat{T}^3 + \dots, \quad (\text{II.38})$$

enthält die CC-Entwicklung selbst für einen abgebrochenen Clusteroperator höhere Anregungen. Ein Beispiel ist die Vierfachanregung $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2$, die in der CCSD-Näherung einen Beitrag liefert, obwohl der Clusteroperator nur $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ enthält. Die Berücksichtigung dieser “zusammengesetzten” (*disconnected*) Anregungen verbessert die Ergebnisse signifikant im Vergleich zur CI *Singles Doubles*-Methode⁶⁶ bei ähnlichem Rechenaufwand, denn die Zahl der benötigten Amplituden erhöht sich nicht gegenüber der Anzahl der Koeffizien-

Tabelle II.1: Skalierungsverhalten des Rechenaufwands zur Lösung abgebrochener CC-Entwicklungen mit der Systemgröße M

Clusteroperator	Bezeichnung	Skalierung
$\hat{T} = \hat{T}_2$	CC doubles (CCD)	$\mathcal{O}(M^6)$
$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$	CC singles, doubles (CCSD)	$\mathcal{O}(M^6)$
$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$	CC singles, doubles, triples (CCSDT)	$\mathcal{O}(M^8)$
$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4$	CC singles, doubles, triples, quadruples (CCSDTQ)	$\mathcal{O}(M^{10})$

ten in einer linearen CI-Entwicklung. Des Weiteren gewährleistet der exponentielle Ansatz die Größenkonsistenz von CC-Rechnungen, da die CC-Wellenfunktion für nicht wechselwirkende Systeme A und B das korrekte multiplikative Verhalten besitzt und sich damit die Gesamtenergie als Summe der CC-Energien für A und B ergibt.³⁵ Eine interessante Möglichkeit hochgenaue Ergebnisse bei möglichst niedrigem Rechenaufwand zu erhalten bietet die zusätzliche Berücksichtigung höherer Anregungen über eine störungstheoretische Behandlung. Dabei wird die enge Verknüpfung zwischen der MP-Störungstheorie und der CC-Theorie⁶⁷⁻⁶⁹ ausgenutzt um die CC-Energie und die CC-Gleichungen in verschiedenen Ordnungen der Störungstheorie zu entwickeln. Mit Hilfe dieses Vergleiches wird klar, dass im CCD-Energieausdruck bereits die MP-Energiekorrektur zweiter Ordnung (MP2) enthalten ist, lediglich mit abweichenden t_{ij}^{ab} -Koeffizienten, da diese in den jeweiligen Verfahren entweder iterativ (CCD) oder störungstheoretisch (MP2) bestimmt werden. Das gleiche Verhalten stellt man bei der Analyse der MP-Energiekorrektur dritter Ordnung (MP3) im Vergleich mit dem CCD-Ansatz fest. Der CCD-Energieausdruck enthält alle Terme, die bis zur dritten Ordnung der Störungstheorie auftreten. Darüber hinaus liefert CCSD diejenigen MP4-Beiträge, welche nur Amplituden der Einfach- und Zweifachanregungen enthalten.

Es bietet sich daher für eine näherungsweise Berücksichtigung von Dreifachanregungen an, ausgehend von CCSD zunächst die fehlenden Terme der nächsthöheren Ordnungen der Störungstheorie (MP4, MP5) einzubeziehen, da diese erwartungsgemäß den größten Beitrag zur Korrelationsenergie liefern. Im CCSD(T)-Ansatz^{17,70} werden so die folgenden

Korrekturbeiträge zur CCSD-Energie addiert:

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + E_T^{(4)} + E_T^{(5)} \quad (\text{II.39})$$

$$E_T^{(4)} = \frac{1}{36} \sum_{ijk} \sum_{abc} t_{ijk}^{abc*} \underbrace{(F_{ii} + F_{jj} + F_{kk} - F_{aa} - F_{bb} - F_{cc})}_{D_{ijk}^{abc}} t_{ijk}^{abc} \quad (\text{II.40})$$

$$E_T^{(5)} = \frac{1}{4} \sum_{ijk} \sum_{abc} \langle jk || bc \rangle t_i^{a*} t_{ijk}^{abc}. \quad (\text{II.41})$$

$E_T^{(4)}$ bezeichnet dabei den aus vierter Ordnung der MP-Störungstheorie hergeleiteten Beitrag für die Dreifachanregungen, $E_T^{(5)}$ ist einer von mehreren MP5-Beiträgen. Die Amplituden der Dreifachanregung t_{ijk}^{abc} werden dabei nicht über ein iteratives Verfahren ermittelt, sondern nach der CCSD-Rechnung aus den konvergierten t_i^a - und t_{ij}^{ab} -Koeffizienten bestimmt:

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \hat{P}_{i/jk} \hat{P}_{a/bc} \left[\sum_e \langle bc || ei \rangle t_{jk}^{ae} - \sum_m \langle ma || jk \rangle t_{im}^{bc} \right]. \quad (\text{II.42})$$

Der Permutationsoperator $\hat{P}_{i/jk}$ ist durch

$$\hat{P}_{i/jk} f(i, j, k) = f(i, j, k) - f(k, j, i) - f(j, i, k) \quad (\text{II.43})$$

definiert.

Mit Hilfe der CCSD(T)-Methode gelangt man zu ähnlich genauen oder – bedingt durch Fehlerkompensation – sogar zu teilweise besseren Ergebnissen als mit dem CCSDT-Ansatz. Dabei skaliert allerdings der Rechenaufwand nur mit M^7 . Wegen ihrer vielfältigen Anwendbarkeit wird die CCSD(T)-Methode deshalb oft als “Goldstandard” der Quantenchemie⁷¹ bezeichnet.

II.3 Theorie analytischer Ableitungen

Für die Charakterisierung von Atomen und Molekülen ist es nicht nur von Bedeutung Energie und Wellenfunktion möglichst genau zu bestimmen. Eine direkte Verbindung zwischen Rechnung und Experiment wird häufig erst durch die Berechnung von Moleküleigenschaften und spektroskopischen Parametern hergestellt. Die meisten dieser Eigenschaften lassen sich über Ableitungen der Energie nach bestimmten Störparametern

Tabelle II.2: Wichtige Moleküleigenschaften, die durch Energieableitungen bestimmt werden können, mit ϵ_i und B_i als den Komponenten eines angelegten äußeren elektrischen bzw. magnetischen Feldes, q_i, q_j, \dots als Kernkoordinaten des betrachteten Moleküls, m_{A_i} dem magnetischen Moment von Kern A , sowie dem Elektronenspin S_i .

Energieableitung	Observable
$\frac{dE}{d\epsilon_i}$	Dipolmoment
$\frac{d^2 E}{d\epsilon_i d\epsilon_j}$	Polarisierbarkeit
$\frac{d^3 E}{d\epsilon_i d\epsilon_j d\epsilon_k}$	Hyperpolarisierbarkeit
$\frac{dE}{dq_i}$	Kräfte auf die Kerne \rightarrow Gleichgewichtsgeometrie
$\frac{d^2 E}{dq_i dq_j}$	harmonische Kraftkonstante \rightarrow harm. Schwingungsfrequenzen
$\frac{d^3 E}{dq_i dq_j dq_k}$	kubische Kraftkonstante \rightarrow Fundamentalfrequenzen
$\frac{d^2 E}{dB_i dB_j}$	Magnetisierbarkeit
$\frac{d^2 E}{dm_{A_i} dB_j}$	NMR-Verschiebung
$\frac{d^2 E}{dS_i dB_j}$	elektronischer g-Tensor

(z.B. nach Komponenten elektromagnetischer Felder) ausdrücken.⁷² Eine Auswahl ist in Tabelle II.2 angegeben. Die einfachste Möglichkeit zur Bestimmung einer Ableitung der Energie nach einer Störung x stellt dabei die numerische Differentiation dar:

$$\frac{dE(x)}{dx} \approx \frac{E(x + \Delta) - E(x - \Delta)}{2\Delta}, \quad (\text{II.44})$$

$$\frac{d^2 E(x)}{dx^2} \approx \frac{E(x + \Delta) - 2E(x) + E(x - \Delta)}{\Delta^2}, \quad (\text{II.45})$$

...

Bei ihrer Verwendung müssen lediglich die Energien in Gegenwart der Störung ermittelt werden. Allerdings ist in vielen Fällen, vor allem bei der numerischen Bestimmung höherer Ableitungen, die Genauigkeit reduziert, da die Schrittgröße Δ in der Praxis nicht beliebig klein gewählt werden kann. Die Berechnung von Energieableitungen mit Hilfe finiter Differenzen hat zudem Nachteile, wenn eine große Anzahl von Störungen berücksichtigt werden muss. So erfordert z.B. ein Iterationsschritt im Rahmen einer Geometrieoptimierung für ein Molekül mit n_K Kernen die Berechnung von $2 \cdot 3 n_K$ Energien. Für magnetische Eigenschaften ergeben sich weitere Probleme, da die Wellenfunktionsparameter bei einge-

schaltetem Feld komplex sind. Die meisten quantenchemischen Programme können jedoch nur Berechnungen mit reellen Wellenfunktionsparametern durchführen.

Die genannten Schwierigkeiten lassen sich bei der Verwendung analytischer Techniken zur Berechnung von Energieableitungen vermeiden. Dazu muss die vollständige Ableitung der Energie nach der Störung x berechnet werden. Mit $u_i(x)$ als den Wellenfunktionsparametern (d.h. MO-Koeffizienten, CC-Amplituden, etc.) ergibt sich folgender allgemeiner Ausdruck für die erste Ableitung der Energie:

$$\frac{dE(x, u(x))}{dx} = \frac{\partial E}{\partial x} + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial u_i(x)} \right) \left(\frac{\partial u_i(x)}{\partial x} \right). \quad (\text{II.46})$$

Der erste Term erfasst die direkte Abhängigkeit der Energie von x über den Hamilton-Operator \hat{H} . Diese Beiträge werden in quantenchemischen Rechnungen durch die Ableitungen der AO-Integrale $\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x}$ und $\frac{\partial \langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle}{\partial x}$ berücksichtigt und sind in der Regel unproblematisch zu bestimmen.⁷³ Die Berechnung der gestörten Wellenfunktionsparameter $\frac{du_i(x)}{dx}$ ist dagegen hinsichtlich des Rechenaufwands problematischer.

Eine direkte Berechnung der gestörten Wellenfunktion lässt sich zumindest bei ersten Ableitungen umgehen, indem man die Methode der Lagrange-Multiplikatoren verwendet. Dabei fügt man die Randbedingungen $g_i(x, u(x))$ für die Koeffizienten der Wellenfunktion multipliziert mit sogenannten Lagrange-Multiplikatoren λ_i zum Energieausdruck hinzu:

$$\tilde{E}(x, u(x), \lambda(x)) = E(x, u(x)) + \sum_i \lambda_i(x) g_i(x, u(x)). \quad (\text{II.47})$$

Dabei werden alle Bestimmungsgleichungen $g_i(x, u(x))$ so dargestellt, dass die Addition keinen Beitrag zur Energie liefert:

$$g_i(x, u(x)) = 0. \quad (\text{II.48})$$

Nach Berücksichtigung aller Nebenbedingungen im Energiefunktional $\tilde{E}(x, u(x), \lambda(x))$ muss dieses bezüglich aller Parameter minimiert werden:

$$\frac{d\tilde{E}}{d\lambda_i} = 0, \quad (\text{II.49})$$

$$\frac{d\tilde{E}}{du_i} = 0. \quad (\text{II.50})$$

Während der Ausdruck II.49 den bereits gelösten Bestimmungsgleichungen für die Wellenfunktionsparameter $u_i(x)$ entspricht (z.B. den HF-Gleichungen oder CC-Amplitudengleichungen), können die benötigten Lagrange-Multiplikatoren $\lambda_i(x)$ aus der Ableitung des Energiefunktional nach den Koeffizienten $u_i(x)$ berechnet werden. Durch Differentiation des Funktional nach der Störung x erhält man die folgende allgemeine Gleichung für die erste Ableitung:

$$\frac{d\tilde{E}}{dx} = \frac{\partial E}{\partial x} + \sum_i \lambda_i \frac{\partial g_i}{\partial x}. \quad (\text{II.51})$$

Um diese Vorgehensweise zu veranschaulichen werden in den folgenden Abschnitten Ansätze für die ersten und zweiten Ableitungen im Rahmen der HF- und CC-Theorie skizziert.

II.3.1 Analytische Ableitungen der HF-SCF-Energie

Im Rahmen variationeller Methoden wie der HF-Theorie werden die Wellenfunktionsparameter über eine Energieminimierung bestimmt, d.h.

$$\left. \frac{\partial E}{\partial c_{\mu i}(x)} \right|_{x=0} = 0. \quad (\text{II.52})$$

Die Ableitung der Energie nach den Koeffizienten $c_{\mu i}(x)$ verschwindet; für die erste Ableitung der HF-Energie muss demnach nur der erste Term des allgemeinen Ableitungsausdrucks (Gleichung II.46) berücksichtigt werden. Allerdings muss bei der Berechnung der Ableitung auch die Orthonormalität der Molekülorbitale erhalten bleiben:

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu j} - \delta_{ij} = 0. \quad (\text{II.53})$$

Im *Restricted* Hartree-Fock (RHF)-Fall geht man deshalb von folgendem Energiefunktional unter Berücksichtigung dieser Nebenbedingung aus:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{HF} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\rho} D_{\mu\nu} D_{\sigma\rho} \left(\langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle \right) \\ &- 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left(\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu j} - \delta_{ij} \right). \end{aligned} \quad (\text{II.54})$$

Die Lagrange-Multiplikatoren ϵ_{ij} werden durch die HF-Gleichungen bestimmt und entsprechen im kanonischen Fall den Orbitalenergien:

$$\epsilon_{ii} = \epsilon_i, \quad \epsilon_{ij} = 0 \text{ für } i \neq j. \quad (\text{II.55})$$

Die erste Ableitung der HF-Energie⁷³ kann durch Differentiation von \tilde{E}_{HF} aus Gleichung II.54 erhalten werden. Dabei genügt es aufgrund der Stationaritätsbedingungen

$$\frac{\partial \tilde{E}_{HF}}{\partial c_{\mu i}} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{E}_{HF}}{\partial \epsilon_i} = 0 \quad (\text{II.56})$$

nur die AO-Integrale nach der Störung abzuleiten:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{HF}}{dx} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\rho} D_{\mu\nu} D_{\sigma\rho} \left(\frac{\partial \langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle}{\partial x} \right) \\ &- \sum_{\mu\nu} 2 \underbrace{\left(\sum_i c_{\mu i}^* \epsilon_i c_{\nu i} \right)}_{W_{\mu\nu}} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x}. \end{aligned} \quad (\text{II.57})$$

Die Größe $W_{\mu\nu}$ in Gleichung II.57 wird häufig als energiegewichtete Dichtematrix bezeichnet.

Ein analytischer Ausdruck für die zweite Ableitung der HF-Energie kann durch Differentiation nach einer weiteren Störung y erhalten werden:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 E_{HF}}{dx dy} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\rho} D_{\mu\nu} D_{\sigma\rho} \left(\frac{\partial^2 \langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle}{\partial x \partial y} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle}{\partial x \partial y} \right) \\ &+ \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial y} \left(\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho} \left(\frac{\partial \langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle}{\partial x} \right) \right) \\ &- \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} - \sum_{\mu\nu} \frac{\partial W_{\mu\nu}}{\partial y} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x}, \end{aligned} \quad (\text{II.58})$$

mit

$$\frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial y} = 2 \sum_i \left(\frac{\partial c_{\mu i}^*}{\partial y} c_{\nu i} + c_{\mu i}^* \frac{\partial c_{\nu i}}{\partial y} \right) \quad (\text{II.59})$$

und

$$\frac{\partial W_{\mu\nu}}{\partial y} = 2 \sum_i \left(\frac{\partial c_{\mu i}^*}{\partial y} \epsilon_i c_{\nu i} + c_{\mu i}^* \epsilon_i \frac{\partial c_{\nu i}}{\partial y} \right) + \sum_{ij} c_{\mu i}^* \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial y} c_{\nu j}. \quad (\text{II.60})$$

Hier treten zum ersten Mal Ableitungen der MO-Koeffizienten auf, welche durch Lösung der sogenannten *Coupled Perturbed* Hartree-Fock (CPHF)-Gleichungen⁷³⁻⁷⁵ bestimmt werden müssen. Üblicherweise stellt man die gestörten Koeffizienten mit Hilfe der ungestörten MO-Parameter als

$$\frac{\partial c_{\mu i}}{\partial x} = \sum_p c_{\mu p} U_{pi}^x \quad (\text{II.61})$$

dar. Die U_{ij}^x -Koeffizienten können dabei gleich $-\frac{1}{2}S_{ij}^x$ gesetzt werden mit

$$S_{ij}^x = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} c_{\nu j}. \quad (\text{II.62})$$

Durch diese Wahl wird die differenzierte Orthonormalitätsbedingung

$$\sum_{\mu\nu} \left(c_{\mu i}^* \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} c_{\nu j} + \frac{\partial c_{\mu i}^*}{\partial x} S_{\mu\nu} c_{\nu j} + c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} \frac{\partial c_{\nu j}}{\partial x} \right) = 0 \quad (\text{II.63})$$

durch die gestörten Orbitale automatisch erfüllt. Die U_{ai}^x -Koeffizienten müssen hingegen über die CPHF-Gleichungen bestimmt werden. Diese lauten für reelle Störungen (z.B. für ein elektrisches Feld oder die Kernkoordinaten)^{74,75}

$$\begin{aligned} \sum_{em} U_{em}^x (4\langle ae|im\rangle - \langle ae|mi\rangle - \langle am|ei\rangle + \delta_{ae}\delta_{im}(\epsilon_a - \epsilon_i)) \\ = -F_{ai}^{(x)} + \sum_{mn} S_{mn}^x (2\langle am|in\rangle - \langle am|ni\rangle) + S_{ai}^x \epsilon_i, \end{aligned} \quad (\text{II.64})$$

mit

$$F_{ai}^{(x)} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^* c_{\nu i} \left(\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho} \left(\frac{\partial \langle \mu\sigma|\nu\rho\rangle}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \langle \mu\sigma|\rho\nu\rangle}{\partial x} \right) \right). \quad (\text{II.65})$$

Die CPHF-Gleichungen als lineares Gleichungssystem können mit Hilfe iterativer Verfahren gelöst werden.

II.3.2 Analytische Ableitungen des Coupled-Cluster-Energieausdrucks

Für nichtvariationelle Methoden wie z. B. die MP-Störungstheorie oder die CC-Methode sieht es auf den ersten Blick so aus, als würden bereits für die Berechnung von Gradienten die gestörten Wellenfunktionsparameter benötigt. Diese kann man, wie in Abschnitt II.3 dargestellt, durch Ableitung der Bestimmungsgleichungen (z.B. der CC-Amplitudengleichungen) erhalten. Eine elegantere Möglichkeit zur Formulierung bietet jedoch wie bereits beschrieben die Eliminierung der gestörten Koeffizienten durch die Verwendung von Lagrange-Multiplikatoren.^{76,77}

In der CC-Theorie werden als Nebenbedingung die CC-Gleichungen zur Bestimmung der $t_{ij..}^{ab..}$ -Amplituden zum Energiefunktional hinzugefügt:

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= \langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle + \sum_p \lambda_p \langle p | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle.\end{aligned}\quad (\text{II.66})$$

Dabei repräsentiert $\{ \langle p | \}$ die Menge angeregter Determinanten:

$$\langle p | = \Psi_i^a \oplus \Psi_{ij}^{ab} \oplus \dots \quad (\text{II.67})$$

Der Ausdruck lässt sich durch die Einführung des $\hat{\Lambda}$ -Operators,^{49,78} der in zweiter Quantisierung durch

$$\hat{\Lambda} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{n!} \right)^2 \sum_{ij..ab..}^n \lambda_{ab..}^{ij..} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_b \dots \quad (\text{II.68})$$

definiert ist, in eine kompaktere Form überführen. Die $\lambda_{ab..}^{ij..}$ -Amplituden werden durch die Lösung des linearen Gleichungssystems

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{E}}{\partial t_{ij..}^{ab..}} &= 0 \\ &= \langle \Psi_0 | (1 + \hat{\Lambda}) (e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} - E_{CC}) | \Psi_{ij..}^{ab..} \rangle,\end{aligned}\quad (\text{II.69})$$

erhalten, welches die Stationarität von \tilde{E} bezüglich der t -Amplituden sicherstellt. Daraufhin kann die abgeleitete CC-Energie durch

$$\frac{d\tilde{E}}{dx} = \langle \Psi_0 | \left(1 + \hat{\Lambda}\right) e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{II.70})$$

berechnet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier auf Terme, die sich aus der Ableitung der MO-Koeffizienten ergeben, verzichtet. Gleichung II.70 bedeutet in anderen Worten, dass bei Verwendung der Lagrange-Multiplikatoren die Berechnung der gestörten t -Amplituden (und MO-Koeffizienten) erst zur Bestimmung der zweiten Energieableitung notwendig ist. Allgemein wird der Zusammenhang, dass es zur Berechnung der $(2n+1)$ -ten Ableitung der Energie ausreicht, die Koeffizienten n -ter Ordnung zu kennen, als $(2n+1)$ -Regel bezeichnet. Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit, die $(2n+2)$ -Regel, kann auch für die Lagrange-Multiplikatoren abgeleitet werden.⁷⁷

Unter Anwendung der $(2n+1)$ - und $(2n+2)$ -Regeln ist es somit möglich einen Ausdruck für die analytische zweite Ableitung in der CC-Theorie zu erhalten:⁷⁹

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \tilde{E}}{dx dy} &= \langle \Psi_0 | \left(1 + \hat{\Lambda}\right) e^{-\hat{T}} \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial x \partial y} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\ &+ \langle \Psi_0 | \left(1 + \hat{\Lambda}\right) \left[e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} e^{\hat{T}}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} \right] | \Psi_0 \rangle \\ &+ \langle \Psi_0 | \left(1 + \hat{\Lambda}\right) \left[e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial y} e^{\hat{T}}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial x} \right] | \Psi_0 \rangle \\ &+ \langle \Psi_0 | \left(1 + \hat{\Lambda}\right) \left[\left[e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial x} \right], \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} \right] | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.71})$$

Zur Bestimmung der abgeleiteten Amplituden des Clusteroperators müssen die abgeleiteten CC-Gleichungen

$$\langle p | e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle + \langle p | \left[e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial x} \right] | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (\text{II.72})$$

für die betrachteten Störungen gelöst werden.

Grundsätzlich gibt es in der Ableitungstheorie verschiedene Möglichkeiten Ausdrücke für die zweiten und höheren Ableitungen herzuleiten.⁸⁰ Eine *symmetrische* Formulierung ergibt sich durch die Ableitung des Energiefunktional unter Berücksichtigung der $(2n+1)$ -

und $(2n+2)$ -Regeln (siehe Gleichung II.71.). Diese Form bietet den Vorteil, dass keine gestörten λ -Parameter in den Ausdruck für die zweite Ableitung eingehen. Die symmetrische Formulierung bringt jedoch Nachteile mit sich, wenn gemischte Ableitungen wie z.B. IR-Intensitäten berechnet werden sollen. So müssen die t -Amplituden bei der in Gleichung II.71 dargestellten zweiten Ableitung sowohl nach den drei Komponenten des elektrischen Feldes, als auch nach den 3 n_K Kernkoordinaten abgeleitet werden. Diese unter Umständen große Anzahl an zu bestimmenden gestörten Amplituden umgeht man durch die direkte Ableitung des Gradienten (Gleichung II.70) nach der zweiten Störung y :

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 \tilde{E}}{dxdy} &= \langle \Psi_0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial x \partial y} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle & (II.73) \\
 &+ \langle \Psi_0 | (1 + \hat{\Lambda}) \left[e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} e^{\hat{T}}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} \right] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{\Lambda}}{\partial y} e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle.
 \end{aligned}$$

Wie zu erkennen ist, müssen im Fall dieser *asymmetrischen* Formulierung zwar zusätzlich die gestörten λ -Gleichungen für die Störung y gelöst werden; diese Variante bietet dafür einen Vorteil, wenn die Zahl der Komponenten der Störung x die Zahl der Komponenten von y übersteigt. Die Berechnung der gestörten λ -Amplituden erhöht dabei die Zahl der zu lösenden Gleichungen nur unwesentlich, der benötigte Speicherplatz kann hingegen abhängig von der berechneten Eigenschaft erheblich zurückgehen. Zudem erleichtert die asymmetrische Formulierung die Implementierung, da alle Parameter nur noch innerhalb einer Schleife für die Störung y abgeleitet werden müssen (siehe Kapitel IV). Im folgenden Kapitel wird daher nur die Herleitung eines asymmetrischen Ausdrucks für zweite Ableitungen innerhalb der EOMIP-CC-Theorie dargelegt.

III Energieableitungen in der Equation-of-Motion Coupled-Cluster-Theorie

Ausgehend von der in Kapitel II diskutierten CC-Wellenfunktion können offenschalige Zustände nicht nur auf der Basis einer UHF-Determinante beschrieben werden, sondern auch durch Entfernen eines Elektrons (siehe Abbildung I.3) ausgehend von einer geschlossenschaligen HF- oder CC-Wellenfunktion.

In der *Equation-of-Motion Coupled-Cluster* (EOM-CC)-Theorie werden offenschalige Zustände allgemein mit Hilfe eines Anregungsoperators aus der CC-Wellenfunktion des Grundzustands gebildet. Dabei ist zunächst die *Equation-of-Motion Coupled-Cluster for Excitation Energies* (EOMEE-CC)-Methode^{81,82} zu nennen, durch die elektronisch angeregte Zustände und deren Eigenschaften beschrieben werden. Mit Hilfe des EOM-CC-Ansatzes ist es jedoch nicht nur möglich elektronisch angeregte Wellenfunktionen zu erhalten, sondern auch durch Lösung der zugehörigen Eigenwertgleichungen in weiteren Unterräumen des Fockraums ionisierte (*Equation-Of-Motion Coupled-Cluster for Ionization Potentials*^{41,42} (EOMIP-CC)) oder durch Hinzufügen von Elektronen⁸³ (*Equation-of-Motion Coupled-Cluster for Electron Attachment* (EOMEA-CC)) entstandene Zustände zu charakterisieren.

Alle EOM-CC-Methoden zeichnen sich dadurch aus, dass mehrere offenschalige Zustände gleichzeitig beschrieben werden können und dass sie auch für die Beschreibung von Zuständen mit Multireferenz-Charakter geeignet sind. So konnte z.B. für den EOMIP-CC und den EOMEA-CC-Ansatz gezeigt werden, dass die gleichen Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten erhalten werden wie unter Anwendung der entsprechenden *Fock-Space* Multireferenz-CC (FSMRCC)-Methoden.⁸⁴⁻⁸⁸ Weiterhin eignet sich die EOM-CC-Theorie gut zur Berechnung von Übergangseigenschaften, worauf in Kapitel VI noch näher eingegangen werden soll.

In diesem Abschnitt wird die näherungsweise Lösung der Schrödingergleichung mittels des EOM-CC-Ansatzes zunächst allgemein für elektronisch angeregte Zustände betrachtet und dann mit Blick auf die Bestimmung von Eigenschaften für offenschalige Moleküle

auf den EOMIP-CC-Ansatz erweitert.

III.1 Equation-of-Motion Coupled-Cluster-Theorie

In der EOM-CC-Theorie⁸¹ werden allgemein ausgehend von der CC-Wellenfunktion des geschlossenschaligen Grundzustands elektronisch angeregte Zustände mit Hilfe eines Operators \hat{R} erzeugt:

$$|\Psi_{EOM}\rangle = \hat{R}e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle. \quad (\text{III.1})$$

Der Anregungsoperator \hat{R} ist in zweiter Quantisierung über

$$\hat{R} = \hat{R}_0 + \hat{R}_1 + \hat{R}_2 + \dots \quad (\text{III.2})$$

$$= \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ij\dots ab\dots}^n r_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \dots \quad (\text{III.3})$$

definiert. Die Lösung der EOM-CC-Gleichungen erfolgt analog zur Bestimmung der CC-Energie durch Einsetzen in die Schrödingergleichung und Multiplikation von links mit $e^{-\hat{T}}$:

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}\hat{R}|\Psi_0\rangle = E_{EOM}\hat{R}|\Psi_0\rangle. \quad (\text{III.4})$$

Gleichung III.4 bedeutet, dass die Amplituden des Anregungsoperators durch Lösung der Eigenwertgleichung für den Ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operator \bar{H} erhalten werden können. Die Vertauschung der Operatoren \hat{R} und $e^{\hat{T}}$ ist möglich, da es sich bei beiden um reine Anregungsoperatoren handelt und diese kommutieren. Durch Subtraktion der Eigenwertgleichung für den CC-Grundzustand, $\bar{H}\Psi_0 = E_{CC}\Psi_0$, von Gleichung III.4 können dann Anregungsenergien $\Delta E_{EOM} = E_{EOM} - E_{CC}$ berechnet werden:

$$[\bar{H}_N, \hat{R}]|\Psi_0\rangle = \Delta E_{EOM}\hat{R}|\Psi_0\rangle, \quad (\text{III.5})$$

mit $\bar{H}_N = (\bar{H} - E_{CC})$. Durch die Bestimmung verschiedener Eigenfunktionen und Eigenwerte zu \bar{H} ist es möglich, mehrere angeregte Zustände gleichzeitig zu betrachten.

Bei dem Ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operator \bar{H} handelt es sich um einen nicht-hermiteschen Operator.⁸¹ Daher entspricht die linksseitige Eigenfunktion $\langle\Psi_{EOM}|$, welche

die Schrödingergleichung

$$\langle \Psi_{EOM} | \hat{H} = E_{EOM} \langle \Psi_{EOM} | \quad (\text{III.6})$$

löst, nicht der adjungierten rechtsseitigen Eigenfunktion. Die linksseitige Wellenfunktion

$$\langle \Psi_{EOM} | = \langle \Psi_0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} \quad (\text{III.7})$$

wird mit Hilfe des Abregungsoperators

$$\hat{L} = \sum_{n=0}^N \left(\frac{1}{n!} \right)^2 \sum_{ij\dots ab\dots}^n l_{ab\dots}^{ij\dots} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_b \dots \quad (\text{III.8})$$

dargestellt. Die Amplituden des \hat{L} -Operators werden durch Lösung des linksseitigen Eigenwertproblems

$$\langle \Psi_0 | \hat{L} \bar{H}_N = \Delta E_{EOM} \langle \Psi_0 | \hat{L} \quad (\text{III.9})$$

erhalten. Weiterhin bilden die rechts- und linksseitigen Wellenfunktionen zu verschiedenen angeregten Zuständen I, J, \dots ein Biorthogonalsystem:⁸¹

$$\langle \Psi_0 | \hat{L}_I \hat{R}_J | \Psi_0 \rangle = A \delta_{IJ}, \quad (\text{III.10})$$

für die Konstante A wählt man üblicherweise den Faktor 1 (Biorthonormalität).

Die \bar{H} -Matrix, welche durch Projektion von $\bar{H}|\Psi_I\rangle$ auf den Grundzustand Ψ_0 sowie angeregte Determinanten Ψ_{ij}^{ab} entsteht, besitzt allgemein die folgende Form:

$$\bar{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \bar{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \bar{H} | \Psi_i^a \rangle & \langle \Psi_0 | \bar{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle & \dots \\ \langle \Psi_i^a | \bar{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_i^a | \bar{H} | \Psi_i^a \rangle & \langle \Psi_i^a | \bar{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle & \dots \\ \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Psi_i^a \rangle & \ddots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{III.11})$$

Dabei enthalten die erste Zeile und Spalte Wechselwirkungen der angeregten Determinante mit dem geschlossenschaligen Grundzustand und man erhält als niedrigsten Eigenwert die CC-Energie des Grundzustands $\langle \Psi_0 | \bar{H} | \Psi_0 \rangle = E_{CC}$. In der ersten Spalte der \bar{H} -Matrix

sind außerdem die Matrixelemente der CC-Amplitudengleichungen

$$\langle \Psi_{ij..}^{ab..} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (\text{III.12})$$

enthalten, wodurch die Größenkonsistenz der Energien gewährleistet ist. Dies führt zu einer Entkopplung des Grundzustands von den betrachteten angeregten Zuständen und die Eigenvektoren des Grundzustands sind somit bereits als

$$r_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad l_0 = \begin{pmatrix} 1 & \Lambda \end{pmatrix} \quad (\text{III.13})$$

bestimmt. Der linksseitige Eigenvektor zu Ψ_0 enthält dabei die Amplituden des $\hat{\Lambda}$ -Operators, dem in der CC-Ableitungstheorie eine wichtige Rolle zukommt (siehe Kapitel II.3.2). Für alle weiteren Lösungen des Eigenwertproblems (zu Eigenwerten $\neq E_{CC}$) verschwinden die Beiträge des CC-Grundzustands durch die Entkopplung. Die \bar{H} -Matrix wird daher zur Lösung für angeregte Zustände meist ohne die erste Reihe und Spalte betrachtet:

$$\bar{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_i^a | \bar{H} | \Psi_i^a \rangle & \langle \Psi_i^a | \bar{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle & \dots \\ \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Psi_i^a \rangle & \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{III.14})$$

Durch rechentechnische Einschränkungen ist es weiterhin notwendig, die Reihenentwicklung für \hat{L} und \hat{R} bei einer bestimmten Zahl von Anregungen abzurechnen. Dabei ist es sinnvoll die Eigenwertgleichungen für \bar{H} unter Projektion auf die angeregten Determinanten $|p\rangle$ zu lösen, welche auch in der CC-Entwicklung des Grundzustands berücksichtigt wurden. In der EOM-CCSD-Näherung wird deshalb

$$|p\rangle = | \Psi_i^a \rangle \oplus | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (\text{III.15})$$

gewählt und gesucht sind die Eigenwerte und -vektoren der Matrix

$$\bar{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_i^a | \bar{H} | \Psi_i^a \rangle & \langle \Psi_i^a | \bar{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \\ \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Psi_i^a \rangle & \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \end{pmatrix}. \quad (\text{III.16})$$

In ähnlicher Weise können, wie bereits erläutert, durch die Verwendung einer solchen linearen Entwicklung und der anschließenden Lösung der zugehörigen Eigenwertgleichungen auch ionisierte Zustände mit Hilfe des EOMIP-CC- oder EOMEA-CC-Ansatzes beschrieben werden. Der EOMEA-CC-Ansatz findet nur selten Anwendung, denn zur Parametrisierung eines negativ ionisierten Zustands benötigt man im Vergleich mit der EOMIP-CC-Methode einen zusätzlichen virtuellen Index:

$$\hat{R} = \sum_a r^a \hat{a}_a^\dagger + \frac{1}{2} \sum_{abi} r_i^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger + \frac{1}{6} \sum_{abcij} r_{ij}^{abc} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_c^\dagger + \dots \quad (\text{III.17})$$

Die Lösung der Eigenwertgleichungen skaliert dabei in der CCSD-Näherung mit $n_{virt}^4 \cdot n_{occ}$ mit der Anzahl der virtuellen und besetzten Orbitale, n_{virt} und n_{occ} . Da die Zahl der virtuellen Orbitale bei Verwendung eines für hochgenaue Rechnungen geeigneten Basissatzes die Anzahl an besetzten Orbitalen übersteigt, ist die Lösung des Eigenwertproblems für \bar{H} im entsprechenden Sektor des Fockraums als eher kostspielig anzusehen. Außerdem ist es innerhalb der EOMEA-CCSD-Näherung häufig nicht möglich alle wichtigen Beiträge der Orbitalrelaxation zur Beschreibung des anionischen Zustands zu erhalten.

Der EOMIP-CC-Ansatz^{41,42} stellt hingegen eine elegante Möglichkeit dar, ausgehend von den Coupled-Cluster-Gleichungen kostengünstig Energien und Eigenschaften von offenschaligen Systemen zu berechnen. Hierbei wird die CC-Wellenfunktion der offenschaligen Verbindung $|\Psi_{EOM}\rangle$ durch die Entfernung eines Elektrons aus der CC-Wellenfunktion mittels des Ionisierungsoperators \hat{R} erhalten:

$$\hat{R} = \sum_i r_i \hat{a}_i + \frac{1}{2} \sum_{ija} r_{ij}^a \hat{a}_i \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_j + \dots \quad (\text{III.18})$$

Der Term $r_i \hat{a}_i$ wird dabei benötigt zur Parametrisierung der Entfernung eines Elektrons aus dem Orbital φ_i , während durch den Operator $r_{ij}^a \hat{a}_i \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_j$ und Terme höherer Ordnung zusätzliche Änderungen in der Elektronenkorrelation sowie Orbitalrelaxationseffekte berücksichtigt werden können. Durch Einsetzen von Ψ_{EOM} in die Schrödinger-Gleichung gelangt man zu einem Eigenwertproblem der Form

$$\hat{H} \hat{R} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle = E_{EOM} \hat{R} e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle. \quad (\text{III.19})$$

Analog zur Lösung des Eigenwertproblems für angeregte Zustände, erhält man durch Multiplikation von links mit $e^{-\hat{T}}$ und Subtraktion der ursprünglichen CC-Gleichungen eine kompakte Darstellung der EOMIP-CC-Eigenwertgleichungen zur Berechnung von

Ionisierungsenergien ΔE_{IP} :

$$[\bar{H}_N, \hat{R}] | \Psi_0 \rangle = \Delta E_{IP} \hat{R} | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{III.20})$$

Auch das entsprechende linksseitige Eigenwertproblem

$$\langle \Psi_0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} \hat{H} = E_{EOM} \langle \Psi_0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} \quad (\text{III.21})$$

mit der linksseitigen EOMIP-CC-Wellenfunktion

$$\langle \Psi_{EOM} | = \langle \Psi_0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} \quad (\text{III.22})$$

und dem Elektronenerzeuger

$$\hat{L} = \sum_i l^i \hat{a}_i^\dagger + \frac{1}{2} \sum_{ija} l^{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_j^\dagger + \dots \quad (\text{III.23})$$

kann auf diese Weise erhalten werden.

Zur Implementierung der obigen Ansätze ist die Verwendung algebraischer Ausdrücke anstelle von Operatorgleichungen sinnvoll. Dazu wird das Eigenwertproblem zunächst auf die offenschaligen Zustände $|p^\ominus\rangle = |\Psi_i\rangle \oplus |\Psi_{ij}^a\rangle \oplus \dots$ projiziert:

$$\langle p^\ominus | [\bar{H}_N, \hat{R}] | \Psi_0 \rangle = \Delta E_{IP} \langle p^\ominus | \hat{R} | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{III.24})$$

Unter Verwendung der Vollständigkeitsrelation im Unterraum aller ionisierter Zustände mit $N - 1$ Elektronen, $\sum_p |p^\ominus\rangle \langle p^\ominus| = \mathbf{I}$, gelangt man zu

$$\sum_q \underbrace{\langle p^\ominus | \bar{H}_N | q^\ominus \rangle}_{(\bar{H}_N)_{pq}} \underbrace{\langle q^\ominus | \hat{R} | \Psi_0 \rangle}_{r_q} = \Delta E_{IP} \underbrace{\langle p^\ominus | \hat{R} | \Psi_0 \rangle}_{r_p} \quad (\text{III.25})$$

mit den Matrixelementen der \bar{H}_N -Matrix $(\bar{H}_N)_{pq}$ und den EOMIP-CC-Amplituden r_p . Die Vektoren der r - und l -Amplituden können somit durch Lösung der Matrix-Eigenwertgleichungen

$$\bar{H}_N r = \Delta E_{IP} r, \quad (\text{III.26})$$

$$l \bar{H}_N = l \Delta E_{IP} \quad (\text{III.27})$$

erhalten werden.

Die Terme, die zur \bar{H}_N -Matrix beitragen, können mit Hilfe des Wick'schen Theorems⁸⁹ oder diagrammatischer Techniken^{90,91} ausgewertet werden und sind im Anhang IX.2 aufgeführt. Dabei kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass nur solche Terme zur \bar{H}_N -Matrix beitragen, die mindestens eine Kontraktion mit jedem Clusteroperator \hat{T}_N auf der rechten Seite von \bar{H}_N beinhalten. Das heißt, der Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung muss mit jedem Clusteroperator mindestens einen gemeinsamen Index besitzen. Im diagrammatischen Bild bedeutet dies, dass keine Terme ohne eine verbindende Linie zwischen dem Hamilton-Operator und den Clusteroperatoren auftreten. Daher werden diese Diagramme häufig als *linked* bezeichnet⁹⁰ (siehe Kapitel II.2).

In der EOMIP-CCSD-Näherung muss berücksichtigt werden, dass zwar nur *linked*-Terme innerhalb von \bar{H}_N einen nicht verschwindenden Beitrag liefern, der EOMIP-CC-Ansatz jedoch durch seine lineare Parametrisierung des offenschaligen Zustands CI-Charakter besitzt, so dass auch *unlinked*-Terme der Form

$$\langle \Psi_0 | \bar{H}_N | \Psi_0 \rangle \cdot \langle \Psi_0 | \hat{L} \hat{R} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{III.28})$$

zwischen den EOMIP-CC-Amplituden und dem Ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operator \bar{H}_N zur Gesamtenergie

$$E_{EOM} = \langle \Psi_0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{R} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{III.29})$$

beitragen. Für Energien und Energieableitungen verschwinden diese Terme jedoch, denn der erhaltene Beitrag von $\langle \Psi_0 | \bar{H}_N | \Psi_0 \rangle$ (für zum gleichen Zustand I gehörige Wellenfunktionen $\langle \Psi_0 | \hat{L}_I$ und $\hat{R}_I | \Psi_0 \rangle$) entspricht genau 0.

III.2 Analytische erste Ableitungen in der EOMIP-Coupled-Cluster-Theorie

Ein einfacher Ausdruck für die erste Ableitung der EOMIP-CC-Energie kann mit Hilfe der in Kapitel II.3 eingeführten Konzepte hergeleitet werden. Ausgehend vom Energieausdruck

$$E_{EOM} = \langle \Psi_0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{R} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{III.30})$$

ist die Berücksichtigung von Nebenbedingungen für die r - und l -Amplituden nicht notwendig, da diese durch Lösung eines Eigenwertproblems erhalten werden, d.h.

$$\frac{\partial E_{EOM}}{\partial r_p} = 0, \quad \frac{\partial E_{EOM}}{\partial l_p} = 0. \quad (\text{III.31})$$

Daher werden zur Berechnung der ersten Ableitung keine abgeleiteten EOMIP-CC-Eigenvektoren benötigt. Für die t -Amplituden müssen analog zur ersten Ableitung der CC-Energie (siehe Gleichung II.70) die CC-Gleichungen erfüllt bleiben. Entsprechend dem für den Grundzustand verwendeten $\hat{\Lambda}$ -Operator, wird in der EOM-CC-Theorie der Abregungsoperator

$$\hat{Z} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{n!} \right)^2 \sum_{ij..ab..}^n \zeta_{ab..}^{ij..} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_b \dots \quad (\text{III.32})$$

mit den Lagrange-Multiplikatoren $\zeta_{ab..}^{ij..}$ eingeführt. Für das Energiefunktional ergibt sich damit⁴²

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{EOM} &= \langle \Psi_0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{R} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{Z} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\ &+ 2 \sum_{ai} D_{ai} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^* F_{\mu\nu} c_{\nu i} + 2 \sum_{pq} I_{pq} \sum_{\mu\nu} (c_{\mu p}^* S_{\mu\nu} c_{\nu q} - \delta_{pq}). \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

In Gleichung III.33 werden noch weitere Nebenbedingungen für die MO-Koeffizienten berücksichtigt, da diese zwar bezüglich der HF-Energie variationell optimiert werden, in der EOMIP-CC-Energie jedoch nichtvariationelle Parameter darstellen. Als Nebenbedingungen werden das Brillouin-Theorem, $F_{ai} = 0$, und die Orthonormalitätsbedingung der Orbitale, $S_{pq} = \delta_{pq}$, verwendet. Die Lagrange-Multiplikatoren D_{ai} entsprechen dem von Handy und Schaefer eingeführten Z -Vektor,⁹² während es sich bei I_{pq} um eine verallgemeinerte energiegewichtete Dichtematrix in der MO-Darstellung handelt (vgl. $W_{\mu\nu}$ in Gleichung II.57).

Die Ableitung des Energiefunktionals \tilde{E}_{EOM} nach der Störung x unter Anwendung der $(2n+1)$ -Regel für die Clusteramplituden und MO-Koeffizienten liefert den folgenden Aus-

druck für die erste Ableitung in der EOMIP-CC-Theorie:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\tilde{E}_{EOM}}{dx} &= \langle \Psi_0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} \hat{H}^{(x)} e^{\hat{T}} \hat{R} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{Z} e^{-\hat{T}} \hat{H}^{(x)} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{III.34}) \\
 &+ 2 \sum_{ai} D_{ai} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^* \left[\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho}^{SCF} \frac{\partial \langle \mu\sigma || \nu\rho \rangle}{\partial x} \right] c_{\nu i} \\
 &+ 2 \sum_{pq} I_{pq} \sum_{\mu\nu} c_{\mu p}^* \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} c_{\nu q},
 \end{aligned}$$

mit der HF-Dichtematrix $D_{\sigma\rho}^{SCF}$ und

$$\hat{H}^{(x)} = \sum_{pq} F_{pq}^{(x)} \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle^{(x)} \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r \}. \quad (\text{III.35})$$

Dabei enthalten die Ableitungen der Fock-Matrix-Elemente und Zweielektronenintegrale keine Beiträge der gestörten MO-Koeffizienten:

$$F_{pq}^{(x)} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu p}^* \left[\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho}^{SCF} \frac{\partial \langle \mu\sigma || \nu\rho \rangle}{\partial x} \right] c_{\nu q}, \quad (\text{III.36})$$

$$\langle pq || rs \rangle^{(x)} = \sum_{\mu\nu\sigma\rho} c_{\mu p}^* c_{\sigma q}^* \frac{\partial \langle \mu\sigma || \nu\rho \rangle}{\partial x} c_{\nu r} c_{\rho s}. \quad (\text{III.37})$$

Die Gleichungen zur Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren für die MO-Koeffizienten entsprechen denen der CC-Ableitungstheorie (siehe Referenz 42,49), daher wird im Folgenden nur auf die Herleitung der Gleichungen zur Ermittlung der ζ -Amplituden eingegangen. Wie in der CC-Theorie erhält man Bestimmungsgleichungen für die Parameter $\zeta_{ab..}^{ij..}$ durch die Ableitung des Energiefunktional nach den t -Amplituden:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\tilde{E}_{EOM}}{dt_{ij..}^{ab..}} &= \langle \Psi_0 | \hat{L} [\hat{H}, \hat{\tau}_{ij..}^{ab..}] \hat{R} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{Z} [\hat{H}, \hat{\tau}_{ij..}^{ab..}] | \Psi_0 \rangle \quad (\text{III.38}) \\
 &\equiv 0
 \end{aligned}$$

mit den Anregungsoperatoren

$$\hat{\tau}_{ij..}^{ab..} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{n!} \right)^2 \sum_{ij..ab..}^n \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \dots \quad (\text{III.39})$$

Daraus ergibt sich unter Zuhilfenahme der Identität $\mathbf{I} = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| + \sum_p |p\rangle\langle p|$

$$\begin{aligned}\langle\Psi_0|\hat{L}[\bar{H},\hat{\tau}]\hat{R}|\Psi_0\rangle &= -\langle\Psi_0|\hat{Z}[\bar{H},\hat{\tau}]|\Psi_0\rangle \\ &= -\sum_p\langle\Psi_0|\hat{Z}|p\rangle\langle p|[\bar{H},\hat{\tau}]|\Psi_0\rangle.\end{aligned}\quad (\text{III.40})$$

Durch die Verwendung weiterer Identitäten im N - und $(N-1)$ -Unterraum können die Gleichungen umgeformt werden zu

$$\sum_q\langle\Psi_0|\hat{L}\bar{H}|q^\ominus\rangle\langle q^\ominus|\hat{R}|p\rangle = -\sum_q\langle\Psi_0|\hat{Z}|q\rangle\langle q|(\bar{H}-E_{CC})|p\rangle, \quad (\text{III.41})$$

$$\longrightarrow\langle\Psi_0|\hat{\Xi}|p\rangle = -\sum_q\langle\Psi_0|\hat{Z}|q\rangle\langle q|(\bar{H}-E_{CC})|p\rangle. \quad (\text{III.42})$$

Die linearen Bestimmungsgleichungen für \hat{Z} ergeben sich damit als:

$$\langle\Psi_0|\hat{Z}|q\rangle = -\sum_p\langle\Psi_0|\hat{\Xi}|p\rangle\cdot[\langle q|(\bar{H}-E_{CC})|p\rangle]^{-1}. \quad (\text{III.43})$$

Daraufhin können z.B. mittels diagrammatischer Techniken algebraische Ausdrücke für den Abregungsoperator

$$\hat{\Xi} = \sum_{n=1}^N\left(\frac{1}{n!}\right)^2\sum_{ij..ab..}^n\xi_{ab..}^{ij..}\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_a\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_b\dots \quad (\text{III.44})$$

hergeleitet werden, bevor das Gleichungssystem auf iterativem Weg gelöst werden kann. Die expliziten Matrixelemente für ξ_a^i und ξ_{ab}^{ij} innerhalb der EOMIP-CCSD-Näherung wurden in Referenz 42 bestimmt und sind im Anhang IX.3 angegeben.

III.3 Analytische zweite Ableitungen in der EOMIP-Coupled-Cluster-Theorie

Einen analytischen Ausdruck für die zweite Ableitung in der EOMIP-CC-Theorie kann man in Analogie zur CC-Theorie für den Grundzustand durch die Differentiation der

ersten Energieableitung (siehe Gleichung III.35) nach einer zweiten Störung y erhalten:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 E_{EOM}}{dx dy} &= \langle \Psi_0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} H^{(xy)} e^{\hat{T}} \hat{R} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{Z} e^{-\hat{T}} H^{(xy)} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (III.45) \\
 &+ \langle \Psi_0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} H^{(x)} e^{\hat{T}} \frac{\partial \hat{R}}{\partial y} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{L}}{\partial y} e^{-\hat{T}} H^{(x)} e^{\hat{T}} \hat{R} | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_0 | \hat{L} [e^{-\hat{T}} H^{(x)} e^{\hat{T}}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial y}] \hat{R} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{Z} [e^{-\hat{T}} H^{(x)} e^{\hat{T}}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial y}] | \Psi_0 \rangle \\
 &+ \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{Z}}{\partial y} e^{-\hat{T}} H^{(x)} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\
 &+ 2 \sum_{ai} D_{ai} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^* \left[\frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho}^{SCF} \frac{\partial^2 \langle \mu\sigma || \nu\rho \rangle}{\partial x \partial y} \right] c_{\nu i} \\
 &+ 2 \sum_{ai} D_{ai} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^* \left[\sum_{\sigma\rho} \frac{\partial D_{\sigma\rho}^{SCF}}{\partial y} \frac{\partial \langle \mu\sigma || \nu\rho \rangle}{\partial x} \right] c_{\nu i} \\
 &+ 2 \sum_{ai} D_{ai} \sum_{\mu\nu} \frac{\partial c_{\mu a}^*}{\partial y} \left[\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho}^{SCF} \frac{\partial \langle \mu\sigma || \nu\rho \rangle}{\partial x} \right] c_{\nu i} \\
 &+ 2 \sum_{ai} D_{ai} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^* \left[\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho}^{SCF} \frac{\partial \langle \mu\sigma || \nu\rho \rangle}{\partial x} \right] \frac{\partial c_{\nu i}}{\partial y} \\
 &+ 2 \sum_{ai} \frac{\partial D_{ai}}{\partial y} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a}^* \left[\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho}^{SCF} \frac{\partial \langle \mu\sigma || \nu\rho \rangle}{\partial x} \right] c_{\nu i} \\
 &+ 2 \sum_{pq} I_{pq} \sum_{\mu\nu} c_{\mu p}^* \frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} c_{\nu q} + 2 \sum_{pq} \frac{\partial I_{pq}}{\partial y} \sum_{\mu\nu} c_{\mu p}^* \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} c_{\nu q},
 \end{aligned}$$

mit

$$H^{(xy)} = \sum_{pq} F_{pq}^{(xy)} \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle^{(xy)} \{ \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r \} \quad (III.46)$$

und

$$F_{pq}^{(xy)} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu p}^* \left[\frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho}^{SCF} \frac{\partial^2 \langle \mu\sigma || \nu\rho \rangle}{\partial x \partial y} \right] c_{\nu q}, \quad (III.47)$$

$$\langle pq || rs \rangle^{(xy)} = \sum_{\mu\nu\sigma\rho} c_{\mu p}^* c_{\sigma q}^* \frac{\partial^2 \langle \mu\sigma || \nu\rho \rangle}{\partial x \partial y} c_{\nu r} c_{\rho s}. \quad (III.48)$$

Für diese asymmetrische Form der zweiten Energieableitung wird sowohl die Berechnung gestörter Wellenfunktionsparameter als auch der gestörten Lagrange-Multiplikatoren benötigt. Die Gleichungen für die abgeleiteten t -Amplituden und Lagrange-Multiplikatoren D_{ai} und I_{pq} sowie die zweiten Ableitungen des Hamilton-Operators werden bereits für die Berechnung von Eigenschaften in der HF- und CC-Theorie⁸⁰ bestimmt (siehe Kapitel II.3), daher soll in den folgenden Abschnitten nur auf die Lösung der Gleichungen für die abgeleiteten Eigenvektoren r und l und die gestörten ζ -Parameter eingegangen werden.

III.3.1 Berechnung der abgeleiteten Eigenvektoren

Ausgehend von der rechtsseitigen Eigenwertgleichung

$$\sum_q \langle p^\ominus | \bar{H} | q^\ominus \rangle \langle q^\ominus | \hat{R} | \Psi_0 \rangle = E_{EOM} \langle p^\ominus | \hat{R} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{III.49})$$

gelangt man durch Ableitung nach der Störung x zu dem folgenden linearen Gleichungssystem für $\frac{\partial \hat{R}}{\partial x}$:

$$\begin{aligned} & \sum_q \langle p^\ominus | \bar{H} - E_{EOM} | q^\ominus \rangle \langle q^\ominus | \frac{\partial \hat{R}}{\partial x} | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_q \left(-\langle p^\ominus | e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} e^{\hat{T}} | q^\ominus \rangle - \langle p^\ominus | [\bar{H}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial x}] | q^\ominus \rangle + \frac{\partial E_{EOM}}{\partial x} \right) \langle q^\ominus | \hat{R} | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{III.50})$$

Die Ableitung des linksseitigen Eigenwertproblems (Gleichung III.27) liefert eine ähnliche Gleichung für $\frac{\partial \hat{L}}{\partial x}$:

$$\begin{aligned} & \sum_q \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{L}}{\partial x} | q^\ominus \rangle \langle q^\ominus | \bar{H} - E_{EOM} | p^\ominus \rangle \\ &= \sum_q \langle \Psi_0 | \hat{L} | q^\ominus \rangle \left(-\langle q^\ominus | e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} e^{\hat{T}} | p^\ominus \rangle - \langle q^\ominus | [\bar{H}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial x}] | p^\ominus \rangle + \frac{\partial E_{EOM}}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (\text{III.51})$$

Die beiden Gleichungssysteme können nach dem Aufbau der abgeleiteten \bar{H} -Matrix (siehe Anhang IX.2) mit Hilfe eines iterativen Algorithmus gelöst werden. Dabei werden zunächst die Gleichungen zum Erhalt des rechtsseitigen Vektors gelöst, da der abgeleitete r -Vektor orthogonal zum ungestörten Vektor gewählt werden muss:

$$\langle \Psi_0 | \hat{R}^\dagger \hat{R} | \Psi_0 \rangle = 1 \implies \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{R}^\dagger}{\partial x} \hat{R} | \Psi_0 \rangle = 0. \quad (\text{III.52})$$

Im Rahmen des iterativen Lösungsalgorithmus führt man daher in jedem Iterationsschritt eine Orthogonalisierung des gestörten und ungestörten Lösungsvektors durch:

$$\frac{\partial \hat{R}^{neu}}{\partial x} = \frac{\partial \hat{R}}{\partial x} - \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{R}^\dagger}{\partial x} \hat{R} | \Psi_0 \rangle \hat{R}. \quad (\text{III.53})$$

Danach kann der abgeleitete linksseitige Vektor durch Berücksichtigung der Biorthogonalität der ungestörten Eigenvektoren errechnet werden:

$$\langle \Psi_0 | \hat{L} \hat{R} | \Psi_0 \rangle = 1 \implies \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{L}}{\partial x} \hat{R} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{L} \frac{\partial \hat{R}}{\partial x} | \Psi_0 \rangle = 0. \quad (\text{III.54})$$

In diesem Fall werden bei der Berechnung von $\frac{\partial \hat{L}}{\partial x}$ in jedem Schritt die Überlappungsmatrixelemente zwischen den gestörten und ungestörten links- und rechtsseitigen Eigenvektoren bestimmt:

$$\frac{\partial \hat{L}^{neu}}{\partial x} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial x} - \left[\langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{L}}{\partial x} \hat{R} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{L} \frac{\partial \hat{R}}{\partial x} | \Psi_0 \rangle \right] \hat{L}. \quad (\text{III.55})$$

Aus den erhaltenen Vektoren der abgeleiteten EOMIP-CC-Parameter und den bereits bekannten abgeleiteten Clusteramplituden können die gestörten Ein- und Zweielektro-nendichtematrizen (vgl. Anhang IX.4) berechnet werden. Da auch die sogenannte t -Relaxation, d.h. der Beitrag der CC-Amplitudengleichungen als Nebenbedingung im Energiefunktional \tilde{E}_{EOM} , in der CCSD-Näherung einen nicht vernachlässigbaren Beitrag liefert, besteht der nächste Schritt zur vollständigen Berechnung zweiter Ableitungseigenschaften in der Bestimmung der abgeleiteten Lagrange-Multiplikatoren.

III.3.2 Lösung der gestörten Zeta-Gleichungen

Um den Beitrag der t -Relaxation zu bestimmen, müssen zunächst die Bestimmungsgleichungen für die gestörten ζ -Parameter definiert werden. Dies erfolgt durch Ableitung der ungestörten ζ -Gleichungen (siehe Gleichung III.43) nach dem Störparameter x :

$$\begin{aligned} & \sum_q \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{Z}}{\partial x} | q \rangle \langle q | (\bar{H} - E_{CC}) | p \rangle \\ &= -\langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{\Xi}}{\partial x} | p \rangle - \sum_q \langle \Psi_0 | \hat{Z} | q \rangle \langle q | \frac{\partial (\bar{H} - E_{CC})}{\partial x} | p \rangle. \end{aligned} \quad (\text{III.56})$$

Die Berechnung erfolgt unter Zuhilfenahme des iterativen Lösungsverfahrens für die ungestörten ζ -Gleichungen. Verwendet man im Lösungsalgorithmus anstelle der ungestörten ξ -Amplituden⁴² die gestörten ξ -Parameter, erweitert um den Zusatzterm aus ungestörten ζ -Amplituden und der gestörten \bar{H} -Matrix (Gleichung III.56), so erhält man die Vektoren der abgeleiteten ζ -Amplituden.

Die gestörten ξ -Amplituden können durch Ableitung der Bestimmungsgleichungen III.42 nach x

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{\Xi}}{\partial x} | p \rangle &= \sum_q \left[\langle \Psi_0 | \hat{L} \frac{\partial \bar{H}}{\partial x} | q^\ominus \rangle \langle q^\ominus | \hat{R} | p \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{L}}{\partial x} \bar{H} | q^\ominus \rangle \langle q^\ominus | \hat{R} | p \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{L} \bar{H} | q^\ominus \rangle \langle q^\ominus | \frac{\partial \hat{R}}{\partial x} | p \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{III.57})$$

bzw. durch die Differentiation der algebraischen Ausdrücke (siehe Anhang IX.3) erhalten werden. Unter Verwendung der ersten sieben Beiträge aus Gleichung III.45 können damit Eigenschaften ohne Orbitalrelaxation berechnet werden, welche z. B. im Fall von Polarisierbarkeiten eine gute Beschreibung liefern können.^{93,94}

Für die vollständige Berechnung der zweiten Ableitung im Rahmen des EOMIP-CCSD-Ansatzes benötigt man weiterhin die Beiträge der gestörten MO-Koeffizienten und der zugehörigen Lagrange-Multiplikatoren D_{ai} sowie I_{pq} , welche bereits für die Berechnung zweiter Energieableitungen in der CC-Theorie benötigt werden. Eine Implementierung, welche die Beiträge der ungestörten und gestörten EOMIP-CC-Dichtematrizen mit denen der t - und Orbitalrelaxation effizient zusammenführt, ist in Kapitel IV beschrieben.

IV Implementierung

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Implementierung zur Berechnung zweiter Ableitungen der Energie mit Hilfe des EOMIP-CCSD-Ansatzes wurde innerhalb des Quantenchemiepakets CFOUR⁵⁰ durchgeführt. Durch den modularen Aufbau von CFOUR konnte dabei auf bereits vorhandene Implementierungen analytischer Ableitungen für die zugrundeliegenden CC- und EOM-CC-Methoden zurückgegriffen werden.^{42,95} Um diese Infrastruktur optimal zu nutzen wurde die Programmierung hauptsächlich innerhalb des Moduls *sdcc* durchgeführt, welches die Berechnung zweiter Ableitungen in der CC-Theorie steuert. Diese Vorgehensweise setzte zwar die Übertragung von Programmcode zur Berechnung von Energien und ersten Energieableitungen für den EOMIP-CCSD-Ansatz nach *sdcc* voraus; dieser zusätzliche Aufwand wurde aber aufgewogen durch die in *sdcc* vorhandene Schleifenstruktur zur Kontraktion aller benötigten Koeffizienten mit den zugehörigen (Ableitungs-)Integralen und zur Berechnung derselben. Im Folgenden wird zunächst näher auf die Verwendung von Dichtematrizen bei der Implementierung der zweiten Energieableitung eingegangen, bevor der Ablauf einer Berechnung von Eigenschaften zweiter Ordnung innerhalb von CFOUR erläutert wird.

IV.1 Verwendung von Dichtematrizen zur Bestimmung zweiter Ableitungen

Alle Informationen, welche die Wellenfunktion beschreiben, können bei der Formulierung und Implementierung von Energien und Energieableitungen über Dichtematrizen ausgedrückt werden.⁹⁶ In der HF-Theorie (Gleichung II.23) oder in der CC-Theorie (siehe z.B. Gleichung III.45) bietet dieser Ansatz eine effiziente Möglichkeit die verschiedenen Wellenfunktionsparameter zusammenzufassen. Um die Kontraktion mit den zu berechnenden Integralen zu vereinfachen, werden die verschiedenen Ein- und Zweiteilchendichtematrizen

aus der MO-Darstellung in die AO-Basis überführt:

$$D_{\mu\nu} = \sum_{pq} c_{\mu p}^* D_{pq} c_{\nu q}, \quad (\text{IV.1})$$

$$I_{\mu\nu} = \sum_{pq} c_{\mu p}^* I_{pq} c_{\nu q}, \quad (\text{IV.2})$$

$$\Gamma_{\mu\nu\sigma\rho} = \sum_{pqrs} c_{\mu p}^* c_{\nu q}^* \Gamma_{pqrs} c_{\sigma r} c_{\rho s}. \quad (\text{IV.3})$$

Der Ausdruck zur Berechnung der zweiten Ableitung lässt sich damit kompakt als

$$\begin{aligned} \frac{d^2 E_{EOM}}{dx dy} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left(\frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} + \sum_{\sigma\rho} \left(D_{\sigma\rho}^{SCF} \frac{\partial^2 \langle \mu\nu || \sigma\rho \rangle}{\partial x \partial y} + \frac{\partial D_{\sigma\rho}^{SCF}}{\partial y} \frac{\partial \langle \mu\nu || \sigma\rho \rangle}{\partial x} \right) \right) \\ &+ \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial y} \left(\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\sigma\rho} D_{\sigma\rho}^{SCF} \frac{\partial \langle \mu\nu || \sigma\rho \rangle}{\partial x} \right) \\ &+ \sum_{\mu\nu\sigma\rho} \left(\Gamma_{\mu\nu\sigma\rho} \frac{\partial^2 \langle \mu\nu || \sigma\rho \rangle}{\partial x \partial y} + \frac{\partial \Gamma_{\mu\nu\sigma\rho}}{\partial y} \frac{\partial \langle \mu\nu || \sigma\rho \rangle}{\partial x} \right) \\ &+ \sum_{\mu\nu} \left(I_{\mu\nu} \frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial I_{\mu\nu}}{\partial y} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

darstellen. Die Einteilchendichtematrix in der AO-Darstellung $D_{\mu\nu}$ setzt sich dabei zusammen aus

$$D_{\mu\nu} = D_{\mu\nu}^{EOM} + D_{\mu\nu}^{CC} + D_{\mu\nu}^{Z\text{-Vektor}} + D_{\mu\nu}^{SCF}, \quad (\text{IV.5})$$

mit der Einteilchendichtematrix der EOMIP-CC-Amplituden $D_{\mu\nu}^{EOM}$ (siehe Anhang IX.4). Die CC-Dichtematrix⁹⁷ $D_{\mu\nu}^{CC}$ wird in diesem Fall durch Kontraktion der t-Amplituden mit den ζ -Koeffizienten anstelle der in der CC-Theorie verwendeten λ -Amplituden berechnet. Zur Einteilchenmatrix tragen außerdem der Z-Vektor in der AO-Darstellung

$$D_{\mu\nu}^{Z\text{-Vektor}} = \sum_{ai} c_{\mu a}^* D_{ai} c_{\nu i} \quad (\text{IV.6})$$

und die HF-Dichtematrix $D_{\mu\nu}^{SCF}$ bei. Auf ähnliche Weise geht man bei der Konstruktion der abgeleiteten Einelektronendichtematrix $\frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial y}$ vor:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial y} &= \sum_{pq} c_{\mu p}^* \left(\frac{\partial D_{pq}^{EOM}}{\partial y} + \frac{\partial D_{pq}^{CC}}{\partial y} \right) c_{\nu q} + \sum_{ai} c_{\mu a}^* \frac{\partial D_{ai}}{\partial y} c_{\nu i} + \frac{\partial D_{\mu\nu}^{SCF}}{\partial y} \quad (IV.7) \\
 &+ \sum_{pqr} [U_{rp}^y * c_{\mu r}^* (D_{pq}^{EOM} + D_{pq}^{CC}) c_{\nu q} + c_{\mu p}^* (D_{pq}^{EOM} + D_{pq}^{CC}) U_{rq}^y c_{\nu r}] \\
 &+ \sum_{abi} U_{ab}^y * c_{\mu a}^* D_{bi} c_{\nu i} + \sum_{aij} c_{\mu a}^* D_{ai} U_{ji}^y c_{\nu j}.
 \end{aligned}$$

Für die vollständige Zweielektronendichtematrix addiert man wiederum die EOMIP-CC- und CC-Zweiteilchendichtematrizen (ebenfalls berechnet durch Kontraktion mit den ζ -Amplituden) sowie die Beiträge aus der HF-Theorie, bestehend aus Z-Vektor und der HF-Dichtematrix:

$$\Gamma_{\mu\nu\sigma\rho} = \Gamma_{\mu\nu\sigma\rho}^{EOM} + \Gamma_{\mu\nu\sigma\rho}^{CC} + D_{\mu\sigma}^{Z\text{-Vektor}} D_{\nu\rho}^{SCF} + D_{\mu\sigma}^{SCF} D_{\nu\rho}^{SCF}. \quad (IV.8)$$

Der Ausdruck für die gestörte Zweiteilchendichtematrix kann analog zu Gleichung IV.7 hergeleitet werden:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Gamma_{\mu\nu\sigma\rho}}{\partial y} &= \sum_{pqrs} c_{\mu p}^* c_{\nu q}^* \left(\frac{\partial \Gamma_{pqrs}^{EOM}}{\partial y} + \frac{\partial \Gamma_{pqrs}^{CC}}{\partial y} \right) c_{\sigma r} c_{\rho s} \quad (IV.9) \\
 &+ \sum_{ai} \left[c_{\mu a}^* \frac{\partial D_{ai}}{\partial y} c_{\sigma i} D_{\nu\rho}^{SCF} + c_{\mu a}^* D_{ai} c_{\sigma i} \frac{\partial D_{\nu\rho}^{SCF}}{\partial y} \right] \\
 &+ \frac{\partial D_{\mu\sigma}^{SCF}}{\partial y} D_{\nu\rho}^{SCF} + D_{\mu\sigma}^{SCF} \frac{\partial D_{\nu\rho}^{SCF}}{\partial y} \\
 &+ \sum_{pqrst} [U_{tp}^y * c_{\mu t}^* c_{\nu q}^* (\Gamma_{pqrs}^{EOM} + \Gamma_{pqrs}^{CC}) c_{\sigma r} c_{\rho s} + c_{\mu p}^* U_{tq}^y * c_{\nu t}^* (\Gamma_{pqrs}^{EOM} + \Gamma_{pqrs}^{CC}) c_{\sigma r} c_{\rho s} \\
 &+ c_{\mu p}^* c_{\nu q}^* (\Gamma_{pqrs}^{EOM} + \Gamma_{pqrs}^{CC}) U_{tr}^y c_{\sigma t} c_{\rho s} + c_{\mu p}^* c_{\nu q}^* (\Gamma_{pqrs}^{EOM} + \Gamma_{pqrs}^{CC}) c_{\sigma r} U_{ts}^y c_{\rho t}] \\
 &+ \sum_{abi} U_{ab}^y * c_{\mu a}^* D_{bi} c_{\sigma i} D_{\nu\rho}^{SCF} + \sum_{aij} c_{\mu a}^* D_{ai} U_{ji}^y c_{\sigma j} D_{\nu\rho}^{SCF}.
 \end{aligned}$$

Bei $I_{\mu\nu}$ handelt es sich um die verallgemeinerte energiegewichtete Dichtematrix in der AO-Darstellung. Die entsprechenden abgeleiteten Größen $\frac{\partial I_{\mu\nu}}{\partial y}$ können analog zu den obigen Ausdrücken (Gleichung IV.7 und IV.9) durch Differentiation von I_{pq} nach der Störung y und unter Verwendung der CPHF-Koeffizienten U_{pq}^y berechnet werden.

IV.2 Ablauf einer Berechnung von Eigenschaften zweiter Ordnung in der EOMIP-CC-Theorie

Die Berechnung zweiter Ableitungen der Energie in der EOMIP-CC-Theorie erfolgt schematisch wie in Abbildung IV.1 dargestellt. Dabei sind bereits in CFOUR vorhandene Programmteile blau gekennzeichnet, während aus dem *vip*-Modul übernommene oder modifizierte Berechnungsschritte grün eingefärbt sind. Erweiterungen in der Funktionalität, welche eine Neuimplementierung erfordern, sind rot markiert.

Bis zur Lösung der CPHF-Gleichungen läuft der Aufruf der CFOUR-Module analog zu einer Berechnung von Eigenschaften erster Ordnung ab. Dabei werden die Koeffizienten aus den einzelnen Schritten (z.B. ungestörte t -Amplituden) vom entsprechenden Modul (hier *vcc*) in Dateien geschrieben und später zum Aufbau der Dichtematrizen von dort wieder eingelesen, da die Datenmenge im Allgemeinen den zur Verfügung stehenden Arbeitsspeicher überschreitet.

Nach dem Aufbau der ungestörten EOMIP-CC- und CC-Dichtematrizen aus den t -, r -, l - und ζ -Amplituden werden die abgeleiteten MO-Koeffizienten durch Lösung der CPHF-Gleichungen bestimmt.

Alle folgenden Schritte müssen für jede Komponente der Störung y durchgeführt werden, was sich durch die Implementierung innerhalb einer Schleifenstruktur umsetzen lässt. Zunächst berechnet man die ersten Ableitungen der Zweielektronenintegrale in der MO-Darstellung für alle Komponenten der Störung y (z.B. für alle Kernkoordinaten) um alle für die Lösung der CPHF-Gleichungen erforderlichen Größen zu erhalten (d.h. $\frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial x}$). Bei Verwendung einer großen Basis können aber nur die Zweiteilchenintegrale $\frac{\partial \langle pq||rs \rangle}{\partial y}$ für jeweils eine Komponente y auf der Festplatte gespeichert werden. Das bedeutet, dass die Zweielektronenintegrale in jedem Berechnungsschritt für eine weitere Komponente der Störung neu berechnet werden müssen.

Als nächsten Schritt löst man die gestörten CC-Gleichungen und erhält die abgeleiteten t -Amplituden. Daraufhin erfolgt die Lösung der gestörten EOMIP-CC-Gleichungen III.50, indem die abgeleitete \bar{H} -Matrix aufgebaut wird und die abgeleiteten rechts- und linksseitigen Eigenvektoren über eine iterative Lösung der zugehörigen linearen Gleichungssysteme ermittelt werden. Die gestörten ζ -Gleichungen werden, wie in Abschnitt III.3.2 beschrieben, durch die Berechnung der abgeleiteten ξ -Amplituden und der wiederum iterativen Lösung des zugehörigen linearen Gleichungssystems erhalten.

Im dritten neuen Implementierungsschritt (siehe Abbildung IV.1) für die Bestimmung von

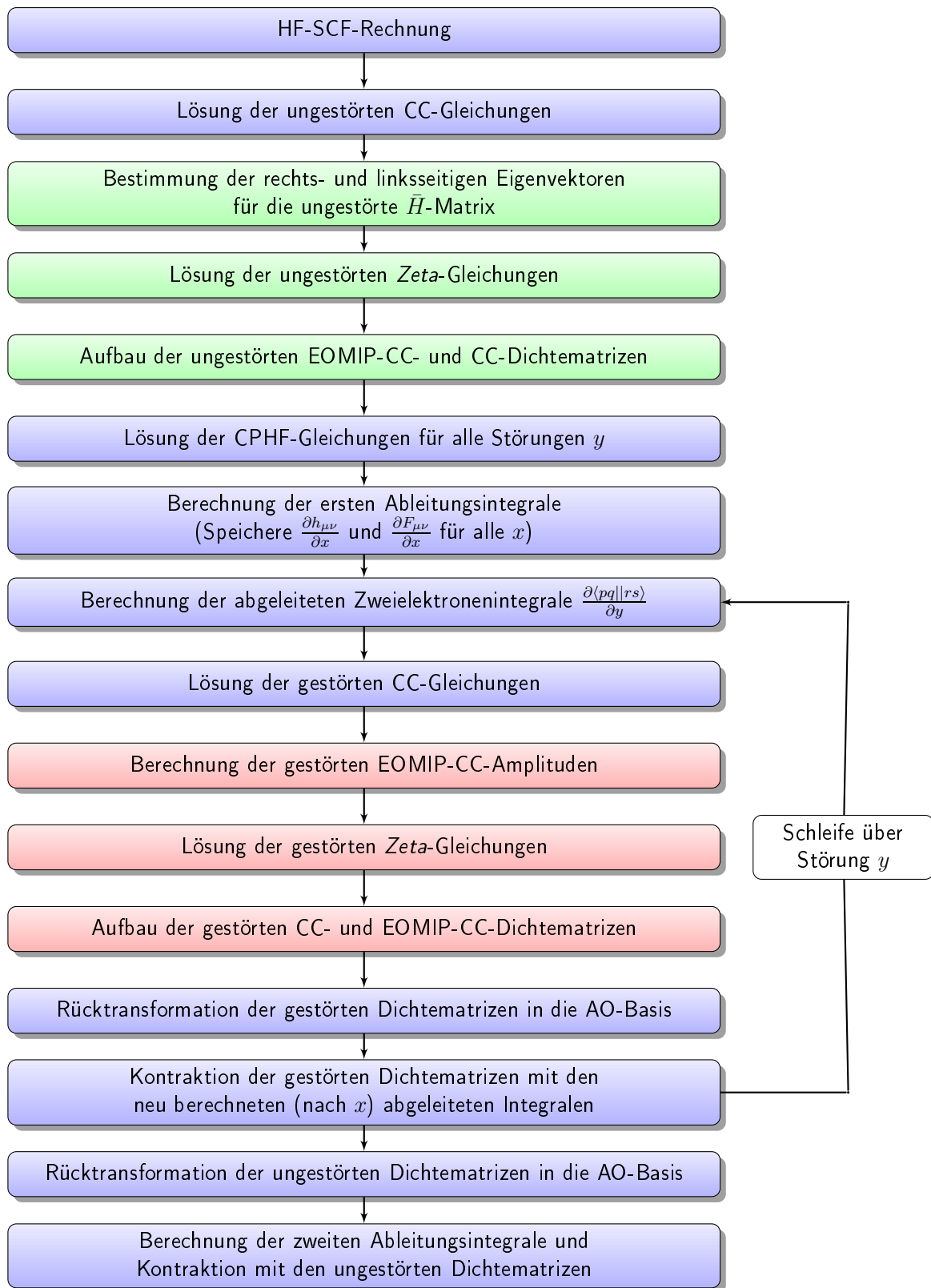


Abbildung IV.1: Schematischer Ablauf der Berechnung von Eigenschaften zweiter Ordnung in der EOMIP-CC-Theorie

Eigenschaften zweiter Ordnung in CFOUR werden die gestörten EOMIP-CC-Dichten (in der MO-Basis) unter Verwendung der ungestörten und gestörten t -, r - und l -Amplituden aufgebaut (siehe Anhang IX.4). Die abgeleiteten ζ -Koeffizienten werden an die Programmroutine zur Berechnung der CC-Dichtematrizen übergeben.

Nachdem alle benötigten Dichtematrizen in die dafür vorgesehenen Dateien geschrieben sind, können zur Transformation in die AO-Basis und zur Kontraktion der Dichtematrizen mit den Ableitungsintegralen wieder vorhandene Module genutzt werden um die gewünschten Eigenschaften zweiter Ordnung zu berechnen.

V Eigenschaften zweiter Ordnung für offenschalige Systeme

In diesem Abschnitt werden EOMIP-CCSD-Ergebnisse für zwei wichtige Eigenschaften zweiter Ordnung, statische Polarisierbarkeiten sowie harmonische Schwingungsfrequenzen, mit den Resultaten verschiedener quantenchemischer Standardmethoden verglichen. Dazu wird jeweils ein Satz offenschaliger Beispielsysteme verwendet. Als Referenz dienen Ergebnisse aus CCSD(T)-Berechnungen und (soweit experimentell zugänglich) Messwerte für die betrachteten Moleküle.

V.1 Rechentechnische Details

Für die Berechnung der Polarisierbarkeiten wurden für die Grundzustände aller betrachteten Moleküle (NH_2 , CH_3 , CN , CO^+ , H_2O^+ , OOH und NO_2) Geometrieoptimierungen mit der CCSD(T)-Methode unter Verwendung eines *correlation consistent polarized core valence quadruple zeta* (cc-pCVQZ)-Basissatzes⁹⁸ durchgeführt um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen (siehe Tabelle V.1). Dazu wurden sowohl die auf die Kerne wirkenden Kräfte als auch die erhaltenen Energien allen Rechnungen in Abschnitt V.1 auf neun Stellen auskonvergiert. Detailliertere Angaben zu den Molekülgeometrien befinden sich im Anhang IX.5. Da die Verschiebbarkeit von Ladungen im System beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes am besten unter Verwendung von weiteren diffusen Basisfunktionen (sogenannte *augmented* Basissätze⁹⁹) beschrieben wird, wurde zur Bestimmung der Polarisierbarkeitstensoren jeweils eine *augmented correlation consistent polarized valence triple zeta* (aug-cc-pVTZ)-Basis⁹⁹ verwendet. Zur Überprüfung der Konvergenz wurden weiterhin für H_2O^+ , CN und CO^+ Berechnungen mit den entsprechenden aug-cc-pVDZ-, aug-cc-pVQZ- und aug-cc-pV5Z-Basissätzen⁹⁹ durchgeführt.

Die Bestimmung harmonischer Schwingungsfrequenzen wird sinnvollerweise am Ort der Gleichgewichtsgeometrie durchgeführt. Daher wurden zum Vergleich der EOMIP-CCSD-Schwingungsfrequenzen mit den mit Hilfe weiterer Methoden (HF, MP2, CCSD(T)) berechneter Frequenzen cc-pCVQZ-Geometrieoptimierungen für alle Moleküle und Methoden durchgeführt (siehe Tabelle V.2).

Tabelle V.1: CCSD(T)/cc-pCVQZ-Geometrien für den gewählten Testsatz zur Berechnung von Polarisierbarkeiten α . Die Bindungsabstände sind in Å, die Bindungswinkel in Grad gegeben.*

elektronischer Zustand	Geometrieparameter		
2B_1 NH ₂	$R_{NH}=1.0238$	$\angle_{HNH}=102.8$	
${}^2A_2''$ CH ₃	$R_{CH}=1.0762$	$\angle_{HCH}=120.0$	$\angle_{HCHH}=180.0$
${}^2\Sigma^+$ CN	$R_{CN}=1.1674$		
${}^2\Sigma^+$ CO ⁺	$R_{CO}=1.1121$		
2B_1 H ₂ O ⁺	$R_{OH}=0.9984$	$\angle_{HOH}=109.4$	
${}^2A''$ OOH	$R_{OO}=1.3276$	$R_{OH}=0.9697$	$\angle_{OOH}=104.3$
2A_1 NO ₂	$R_{NO}=1.1933$	$\angle_{ONO}=134.2$	

* Die CCSD(T)-Berechnungen wurden unter Verwendung einer UHF-Referenz durchgeführt.

Tabelle V.2: HF, MP2, EOMIP-CCSD und CCSD(T)/cc-pCVQZ-Geometrieparameter für die betrachteten Radikale im Testsatz zur Bestimmung harmonischer Frequenzen. Die Bindungsabstände sind in Å, die Bindungswinkel in Grad gegeben.*

Radikal	Parameter	HF	MP2	EOMIP-CCSD	CCSD(T)
2B_1 H ₂ O ⁺ :	R_{OH}	0.9797	0.9958	0.9962	0.9984
	\angle_{HOH}	111.7	109.6	109.6	109.4
${}^2\Sigma^+$ CN:	R_{CN}	1.1479	1.1213	1.1613	1.1674
${}^2\Sigma^+$ CO ⁺ :	R_{CO}	1.0852	1.0877	1.1041	1.1121
${}^2A''$ OOH:	R_{OO}	1.2983	1.3051	1.3167	1.3276
	R_{OH}	0.9456	0.9696	0.9650	0.9697
	\angle_{OOH}	106.2	104.8	104.7	104.3
2B_2 CH ₂ N:	R_{CN}	1.2488	1.2083	1.2358	1.2439
	R_{CH}	1.0815	1.0905	1.0908	1.0933
	\angle_{HCN}	120.7	121.2	121.3	121.2
	\angle_{HCNN}	180.0	180.0	180.0	180.0
2A_1 NO ₂ :	R_{NO}	1.1535	1.1954	1.1832	1.1933
	\angle_{ONO}	136.4	134.1	134.1	134.2

*Die HF-, MP2- und CCSD(T)-Berechnungen wurden mit einer UHF-Referenz durchgeführt.

Weiterhin wurden zur Überprüfung der Basissatzkonvergenz Berechnungen der Gleichgewichtsgeometrie für den Grundzustand des H₂O⁺-, des CN- und des OOH-Radikals mit

Tabelle V.3: Basissatzkonvergenz der EOMIP-CCSD/cc-pCVXZ-Geometrieparameter für den Grundzustand des H_2O^+ -, CN- und des OOH-Radikals. Die Bindungsabstände sind in Å, die Bindungswinkel in Grad gegeben.

Radikal	X	Geometrie		
2B_1 H_2O^+	D	$R_{OH}=1.0062$	$\angle_{HOH}=107.6$	
2B_1 H_2O^+	T	$R_{OH}=0.9982$	$\angle_{HOH}=109.3$	
2B_1 H_2O^+	Q	$R_{OH}=0.9962$	$\angle_{HOH}=109.6$	
2B_1 H_2O^+	5	$R_{OH}=0.9957$	$\angle_{HOH}=109.7$	
$^2\Sigma^+$ CN	D	$R_{CN}=1.2380$		
$^2\Sigma^+$ CN	T	$R_{CN}=1.1650$		
$^2\Sigma^+$ CN	Q	$R_{CN}=1.1613$		
$^2\Sigma^+$ CN	5	$R_{CN}=1.1601$		
$^2A''$ OOH	D	$R_{OO}=1.3285$	$R_{OH}=0.9735$	$\angle_{OOH}=104.1$
$^2A''$ OOH	T	$R_{OO}=1.3220$	$R_{OH}=0.9658$	$\angle_{OOH}=104.4$
$^2A''$ OOH	Q	$R_{OO}=1.3167$	$R_{OH}=0.9650$	$\angle_{OOH}=104.7$
$^2A''$ OOH	5	$R_{OO}=1.3159$	$R_{OH}=0.9655$	$\angle_{OOH}=104.8$

Hilfe der cc-pCVDZ-, cc-pCVTZ- und cc-pCV5Z-Basissätze durchgeführt (siehe Tabelle V.3).

V.2 Polarisierbarkeiten

V.2.1 Vergleich mit Standardmethoden

Zur Untersuchung der Genauigkeit des EOMIP-CCSD-Ansatzes wurden statische Polarisierbarkeiten für den gewählten Satz kleiner Radikale mit Ergebnissen aus HF-, MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Berechnungen verglichen. Weiterhin wurden auch unrelaxierte Polarisierbarkeitstensoren für den EOMIP-CCSD-Ansatz berechnet, da bei der Verwendung von CC-Methoden unter Umständen bessere Resultate erwartet werden können, wenn die Orbitalrelaxation (siehe auch Gleichung III.45) ignoriert wird.^{100,101} In Tabelle V.4 sind die Elemente der berechneten Polarisierbarkeitstensoren für die betrachteten Radikale aufgeführt. In den meisten Fällen weichen die sogenannten orbitalrelaxierten EOMIP-CCSD-Polarisierbarkeiten stark (bis zu 7 a.u.) von den ausgehend von einer UHF-Determinante ermittelten CCSD- und CCSD(T)-Werten ab, während die EOMIP-CCSD-Polarisierbarkeiten ohne Orbitalrelaxation Ergebnisse liefern, welche eine geringere

Tabelle V.4: Polarisierbarkeiten für einen Testsatz kleiner Moleküle, berechnet unter Verwendung der aug-cc-pVTZ-Basis, in atomaren Einheiten.

	2B_1 NH ₂	${}^2A_2''$ CH ₃	${}^2\Sigma^+$ CN	${}^2\Sigma^+$ CO ⁺	2B_1 H ₂ O ⁺	${}^2A''$ OOH	2A_1 NO ₂
EOMIP-CCSD							
(unrel.)							
α_{xx}	9.38	0.77	17.76	7.95	4.68	20.94	12.98
α_{yy}	14.18	-16.61	17.76	7.95	6.96	13.48	33.58
α_{zz}	16.07	-16.61	29.53	12.64	5.91	10.02	16.14
α_{xy}	-	-	-	-	-	1.11	-
EOMIP-CCSD							
α_{xx}	-14.85	-110.87	13.49	7.29	3.62	14.42	11.42
α_{yy}	10.45	14.78	13.49	7.29	5.80	8.31	30.50
α_{zz}	6.90	14.78	22.95	11.59	4.55	6.59	13.16
α_{xy}	-	-	-	-	-	0.96	-
HF							
α_{xx}	9.66	14.62	13.14	6.67	4.10	15.87	11.40
α_{yy}	11.94	15.07	13.14	6.67	6.07	10.19	27.22
α_{zz}	11.67	15.07	18.58	11.65	4.86	8.87	13.30
α_{xy}	-	-	-	-	-	0.86	-
MP2							
α_{xx}	10.49	15.89	17.06	7.82	4.30	18.74	12.70
α_{yy}	12.54	15.67	17.06	7.82	6.29	11.29	37.56
α_{zz}	12.82	15.67	22.21	7.24	5.16	9.87	14.12
α_{xy}	-	-	-	-	-	0.92	-
CCSD							
α_{xx}	10.31	15.53	15.73	7.28	4.25	17.90	12.43
α_{yy}	12.44	15.50	15.73	7.28	6.31	11.16	31.46
α_{zz}	12.62	15.50	24.13	11.18	5.13	9.56	13.83
α_{xy}	-	-	-	-	-	0.95	-
CCSD(T)							
α_{xx}	10.43	15.70	16.16	7.39	4.27	18.21	12.69
α_{yy}	12.59	15.63	16.16	7.39	6.35	11.39	31.53
α_{zz}	12.87	15.63	25.58	11.23	5.18	9.72	14.05
α_{xy}	-	-	-	-	-	0.98	-

Abweichung zu den Ergebnissen aus hochgenauen CCSD(T)-Rechnungen aufweisen (siehe Abbildung V.1). Auch die Ergebnisse aus den HF-Berechnungen (Vernachlässigung von Elektronenkorrelationseffekten) und die MP2-Resultate (störungstheoretische Berücksichtigung von Korrelation) weichen zum Teil stark von den CCSD(T)-Referenzwerten ab, während die CCSD-Rechnungen zumindest qualitativ korrekte Ergebnisse liefern.

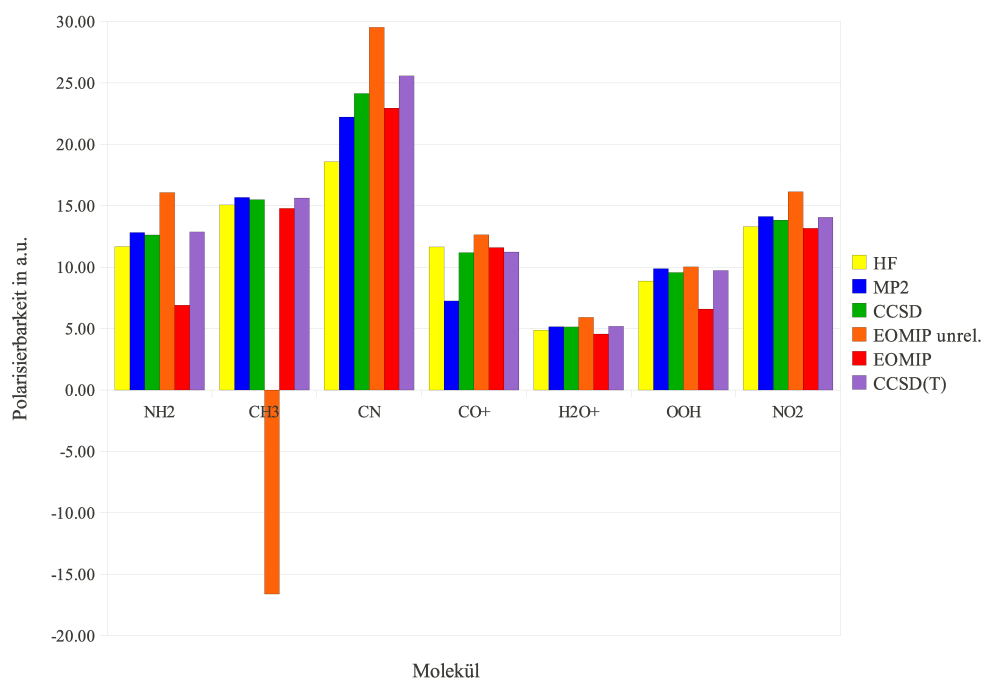


Abbildung V.1: Vergleich der berechneten Polarisierbarkeiten (aug-cc-pVTZ, α_{zz} -Komponente) für verschiedene radikalische Systeme (siehe Tabelle V.4).

Besonders bemerkenswert sind die mit Hilfe des EOMIP-CCSD-Ansatzes berechneten Polarisierbarkeiten für das NH_2 - und das CH_3 -Radikal, welche entweder viel zu niedrig oder sogar im (physikalisch nicht interpretierbaren) negativen Bereich liegen. Der zweistufige Ansatz von EOMIP-CC liefert in diesen Fällen im Vergleich zu den UHF-basierten CC-Methoden keine aussagekräftigen Ergebnisse, da die Entfernung eines Elektrons jeweils ausgehend von einem instabilen Anion (NH_2^- bzw. CH_3^-) geschieht. Dies führt zusammen mit der Verwendung diffuser Basisfunktionen dazu, dass das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Anions dem Orbital eines freien, ungebundenen Elektrons ähnelt (siehe Abbildung V.2¹⁰²).

Das verbleibende Elektron, welches durch das gleiche Ortsorbital dargestellt wird, wird somit durch die zugehörigen MO-Koeffizienten und t -Amplituden nur ungenügend beschrie-

ben. Die r - und l -Koeffizienten aus der Lösung der EOMIP-CC-Eigenwertgleichungen, welche die Ionisation zum Radikal beschreiben, werden dadurch so sehr beeinträchtigt,¹⁰³ dass keine sinnvolle Berechnung von Energien und Eigenschaften mehr möglich ist. Umgekehrt ist es nicht überraschend, dass für das CO^+ -Radikal eine gute Beschreibung erhalten wird, da mit CO ein stabiles Referenzmolekül als Ausgangspunkt für die Anwendung der EOMIP-CCSD-Methode gegeben ist.

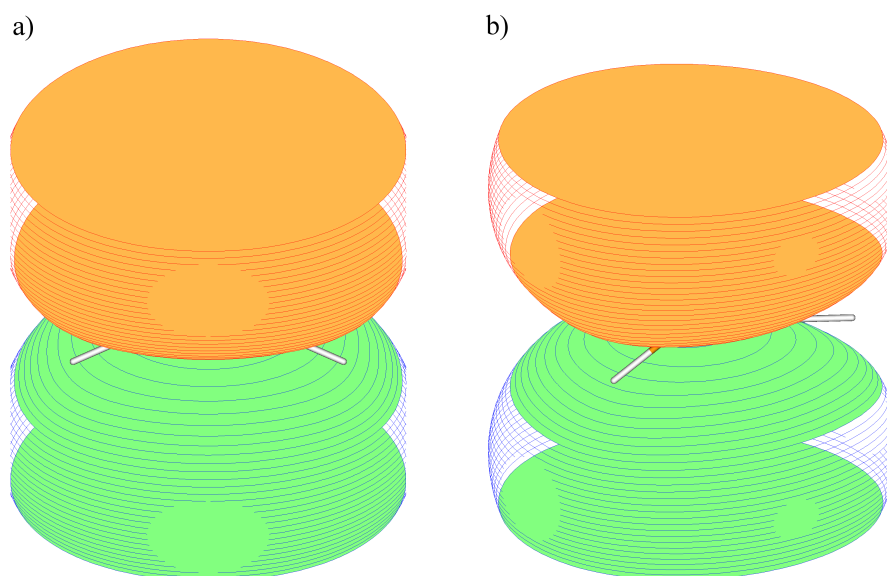


Abbildung V.2: Darstellung des HOMOs von a) NH_2^- und b) CH_3^- mit Hilfe von MOL-DEN ausgehend von einer HF-SCF/aug-cc-pVTZ-Rechnung. Die gezeigte Einhüllende ergibt sich durch alle Punkte, an denen das Orbital einen Wert von 0.05 a.u. (grün) bzw. -0.05 a.u. (orange) besitzt.

V.2.2 Untersuchung der Basissatzkonvergenz

Der für die obigen Berechnungen verwendete aug-cc-pVTZ-Basissatz ist eine “mittelgroße” Basis, in der die Valenzorbitale durch die dreifache Anzahl (TZ: *triple zeta*) der benötigten AOs beschrieben werden. Die Untersuchung des Einflusses der Basissatzgröße auf die bestimmten Polarisierbarkeiten ist von Bedeutung um herauszufinden, ob schon mit einer aug-cc-pVTZ-Rechnung hinsichtlich der Basissatzgröße hinreichend konvergierte Ergebnisse berechnet werden können. Dies könnte eine signifikante Herabsetzung des Rechenaufwandes und somit eine Anwendung auch für größere Systeme ermöglichen. Für drei ausgewählte Moleküle, für die die Anwendung des EOMIP-CCSD-Ansatzes als sinnvoll angesehen werden kann, wurden daher Polarisierbarkeiten unter Verwendung der aug-cc-

pVDZ-, aug-cc-pVQZ- und aug-cc-pV5Z-Basissätze berechnet (siehe Tabelle V.5) und die nicht-verschwindenden Elemente des Polarisierbarkeitstensors in Abbildung V.3 in Abhängigkeit von der Basissatzgröße aufgetragen. Wie aus Abbildung V.3 zu sehen ist,

Tabelle V.5: Basissatzkonvergenz der mit aug-cc-pVXZ-Basissätzen berechneten EOM-IP-CCSD-Polarisierbarkeiten für den Grundzustand von H_2O^+ , CN und CO^+ , in atomaren Einheiten.

	${}^2B_1 \text{H}_2\text{O}^+$	${}^2\Sigma^+ \text{CN}$	${}^2\Sigma^+ \text{CO}^+$
aug-cc-pVDZ			
α_{xx}	3.51	13.61	7.26
α_{yy}	5.89	13.61	7.26
α_{zz}	4.61	23.46	11.66
aug-cc-pVTZ			
α_{xx}	3.62	13.49	7.29
α_{yy}	5.80	13.49	7.29
α_{zz}	4.55	22.95	11.59
aug-cc-pVQZ			
α_{xx}	3.61	13.13	7.25
α_{yy}	5.77	13.13	7.25
α_{zz}	4.50	22.68	11.50
aug-cc-pV5Z			
α_{xx}	3.58	12.91	7.23
α_{yy}	5.76	12.91	7.23
α_{zz}	4.47	22.52	11.47

konvergieren die berechneten Elemente relativ schnell mit der Größe des verwendeten Basissatzes. So ändern sich die Polarisierbarkeiten von H_2O^+ und CO^+ nur noch in der zweiten Nachkommastelle bei der Vergrößerung des Basissatzes von TZ- nach QZ-Niveau. In den meisten Fällen kann daher die Verwendung einer aug-cc-pVTZ-Basis als zulässig angesehen werden, vor allem, wenn man berücksichtigt, dass mit Hilfe der EOMIP-CCSD-Methode in den meisten Fällen lediglich qualitative Ergebnisse erhalten werden. Für die Berechnung hochgenauer Resultate oder für Benchmark-Untersuchungen ist jedoch die Verwendung eines größeren Basissatzes wie aug-cc-pVQZ oder sogar aug-cc-pV5Z anzuraten. In solchen Fällen müssen in der Regel genauere Methoden, wie z.B. der EOMIP-CCSDT-Ansatz,¹⁰⁴ verwendet werden.

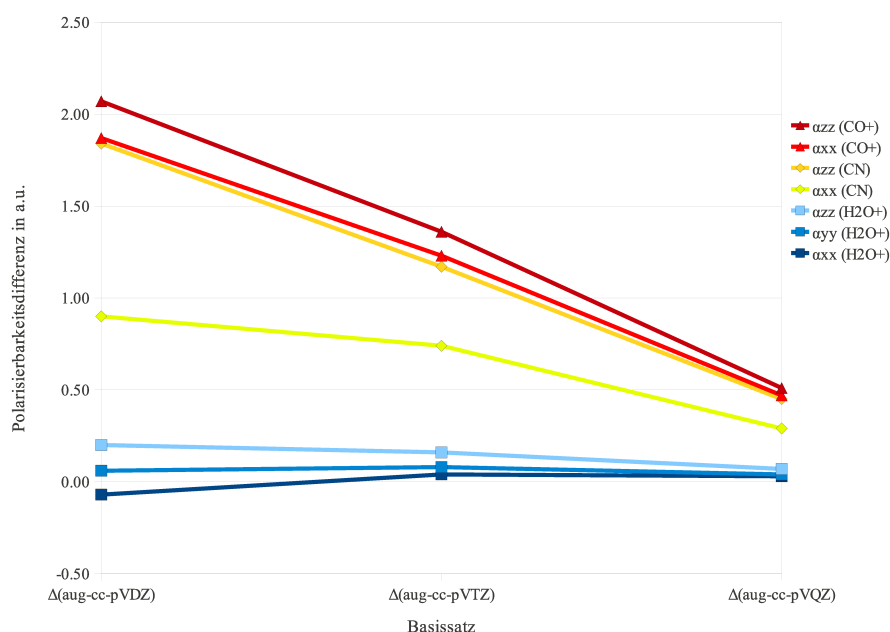


Abbildung V.3: Basissatzkonvergenz der Polarisierbarkeiten von H_2O^+ , CN und CO^+ (siehe Tabelle V.5). Aufgetragen ist jeweils die Differenz zur aug-cc-pV5Z-Rechnung.

V.2.3 Einfluss von Dreifachanregungen

Wie bereits in Abschnitt V.2.2 erwähnt, könnte die fehlende Berücksichtigung von Dreifachanregungen im Cluster-Operator eine mögliche Ursache für die Abweichungen der berechneten EOMIP-CCSD-Werte von den Polarisierbarkeiten sein, die mit Hilfe des CCSD(T)-Ansatzes bestimmt wurden. Während diese in konventionellen CC-Berechnungen keine entscheidende Rolle zu spielen scheinen, denn auch der CCSD-Ansatz liefert gute Resultate für den betrachteten Testsatz, könnten die Dreifachanregungen für die Beschreibung der Ionisierung des geschlossenschaligen Referenzzustands essentiell sein.

Zur Überprüfung bieten sich drei Methoden an: Der EOMIP-CCSD*-Ansatz,^{105,106} welcher Dreifachanregungsterme basierend auf einer Störungsentwicklung von \bar{H} berücksichtigt, sowie die EOMIP-CC3¹⁰⁷ und die EOMIP-CCSDT-Methode,^{104,108} welche eine iterative Lösung der CC-Gleichungen für die Amplituden der Dreifachanregung erfordern. Für all diese zur Verfügung stehenden Ansätze existieren jedoch keine Implementierungen zur Berechnung zweiter Energieableitungen. Da numerische Ableitungstechniken einen hohen Rechenaufwand erfordern, wurde jeweils nur die zz -Komponente des Polarisierbarkeitstensors bestimmt. In Tabelle V.6 sind die erhaltenen Ergebnisse für H_2O^+ , CN

und CO^+ im Vergleich mit den CCSD(T)-Ergebnissen aufgeführt. Während die Verwen-

Tabelle V.6: α_{zz} -Komponenten des Polarisierbarkeitstensors von H_2O^+ , CN und CO^+ in atomaren Einheiten. In allen durchgeführten Rechnungen wurden Orbitalrelaxationseffekte berücksichtigt. Zur Berechnung wurde jeweils eine aug-cc-pVTZ-Basis verwendet.

	2B_1 H_2O^+	${}^2\Sigma^+$ CN	${}^2\Sigma^+$ CO^+
EOMIP-CCSD			
α_{zz}	4.55	22.95	11.59
EOMIP-CCSD*			
α_{zz}	5.08	25.17	11.17
EOMIP-CC3			
α_{zz}	5.63	27.83	11.24
EOMIP-CCSDT			
α_{zz}	5.27	25.97	11.48
CCSD(T)			
α_{zz}	5.18	25.58	11.23

dung des EOMIP-CCSD*- und des EOMIP-CCSDT-Ansatzes für H_2O^+ und CN zu einer signifikanten Verbesserung der Ergebnisse führt, scheinen diese für die Berechnung der Polarisierbarkeiten von CO^+ eine eher untergeordnete Rolle zu spielen, da die elektronische Struktur bereits durch die Berücksichtigung von Einfach- und Doppelanregungen im Clusteroperator hinreichend gut beschrieben wird. Die EOMIP-CC3-Methode liefert für alle drei Radikale schlechtere Ergebnisse als der EOMIP-CCSD*-Ansatz und kommt daher als weniger zeitaufwändige Alternative zu EOMIP-CCSDT nicht in Frage. Generell scheint der Einfluss der Dreifachanregungen in der gleichen Größenordnung wie der der Orbitalrelaxationseffekte zu liegen und damit innerhalb des EOMIP-CC-Ansatzes eine wichtigere Rolle zu spielen als bei der Berechnung von Polarisierbarkeiten mit Hilfe konventioneller CC-Methoden. Die Berechnung unter Einbeziehung von Dreifachanregungen ist jedoch vor allem für größere Radikale mit einer drastischen Erhöhung des Rechenaufwands verbunden. Eine einfache Energieberechnung für CO^+ benötigt z.B. auf einem Intel Xeon Prozessor mit einer Taktrate von 2,9 GHz und 16 GB Arbeitsspeicher etwa eine Stunde. Da CCSDT-Methoden in der achten Potenz mit der Systemgröße M skalieren (siehe Tabelle II.1), sind solche Rechnungen schon an Molekülen mit vier oder mehr nicht-Wasserstoff-Atomen sehr zeitaufwändig. Die bisher erhaltenen Resultate deuten darauf hin, dass es häufig vom Einzelfall, also z.B. vom Rechenaufwand, dem großen Einfluss

von Dreifachanregungen oder Symmetriebrechungseffekten, abhängig ist, welcher Art der Berechnung man für welche Gruppe von Radikalen den Vorzug geben sollte.

V.3 Harmonische Schwingungsfrequenzen

V.3.1 Vergleich mit Standardmethoden

Für einen ausgewählten Satz kleiner Radikale wurden harmonische Schwingungsfrequenzen mit der EOMIP-CCSD-Methode sowie den Standardmethoden HF, MP2 berechnet und mit Referenzwerten aus CCSD(T)-Rechnungen verglichen (siehe Tabelle V.7). Während die mit Hilfe des HF- und MP2-Ansatzes berechneten Schwingungsfrequenzen

Tabelle V.7: Harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) für die betrachteten Radikale H_2O^+ , CN, CO^+ , OOH, CH_2N und NO_2 im elektronischen Grundzustand, berechnet mit Hilfe der HF-, MP2-, EOMIP-CCSD- und CCSD(T)-Methode unter Verwendung einer cc-pCVQZ-Basis.*

	HF	MP2	EOMIP-CCSD	CCSD(T)	Exp.
H_2O^+ : ω_1	1534.8	1467.7	1479.4	1474.0	1401.7 ¹⁰⁹
ω_2	3637.0	3429.2	3427.7	3394.6	3182.7 ¹⁰⁹
ω_3	3682.2	3491.3	3486.8	3451.3	3219.5 ¹⁰⁹
CN: ω_1	2026.3	2919.0	2169.0	2136.9	2068.6 ¹¹⁰
CO^+ : ω_1	2419.0	2882.8	2328.5	2300.9	2214.2 ¹¹⁰
OOH: ω_1	1265.4	1244.3	1225.6	1149.4	-
ω_2	1608.0	1462.5	1474.5	1443.8	-
ω_3	4059.9	3692.3	3789.6	3676.8	-
CH_2N : ω_1	1055.6	951.4	956.8	941.9	912.8 ¹¹¹
ω_2	1063.8	1159.2	1023.5	991.1	954.1 ¹¹¹
ω_3	1432.5	1413.2	1401.9	1386.0	1336.6 ¹¹¹
ω_4	1629.6	2161.0	1759.7	1713.7	1725.4 ¹¹¹
ω_5	3172.1	3061.7	3032.9	3004.3	2820 ¹¹²
ω_6	3255.9	3135.5	3124.1	3074.0	3103.3 ¹¹¹
NO_2 : ω_1	853.3	776.4	786.4	766.2	758.6 ¹¹³
ω_2	1600.0	1381.9	1432.0	1367.2	1347.5 ¹¹³
ω_3	1851.3	25625.3	1758.0	4322.4	1669.0 ¹¹³

*Die HF-, MP2- und CCSD(T)-Berechnungen wurden mit einer UHF-Referenz durchgeführt.

teilweise beträchtlich ($> 500 \text{ cm}^{-1}$) von den mit Hilfe von CCSD(T) berechneten Werten abweichen, liefert der EOMIP-CCSD-Ansatz Ergebnisse, die nur geringe Unterschiede zu den CCSD(T)-Referenzwerten aufweisen und in den meisten Fällen oberhalb dieser Werte zu finden sind. Dies kann zum einen darauf zurückzuführen sein, dass bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen Geometrien verwendet wurden, welche mit der jeweiligen Methode berechnet wurden. Zum anderen scheint die Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten weniger von der Berücksichtigung von Dreifachanregungen abzuhängen als die Ableitung nach der elektrischen Feldstörung im Falle der Polarisierbarkeiten (vgl. Abschnitt V.2).

Im Hinblick auf die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen ist festzustellen, dass nahezu alle berechneten Frequenzen aufgrund der harmonischen Näherung oberhalb der gemessenen Frequenzen liegen. Dabei ließe sich aber jedes der Spektren sowohl mit Hilfe der CCSD(T)- als auch mit der EOMIP-CCSD-Methode zweifelsfrei zuordnen. Einzige Ausnahme stellt die ω_3 -Frequenz (asymmetrische Streckerschwingung) des NO_2 -Radikals dar. Nach Saeh und Stanton¹⁰⁵ resultiert deren unphysikalisch hoher Wert aus einer Singularität in der Orbitalrotations-Hesse-Matrix nahe der CCSD(T)-Gleichgewichtsgeometrie. Diese Singularitäten erzeugen harmonische Kraftkonstanten mit einer Polstruktur, vor allem wenn zweite Ableitungen störungstheoretisch oder mit einer CC-Näherung bestimmt werden. Für den EOMIP-CCSD-Ansatz muss nicht mit dem Auftreten solcher Singularitäten gerechnet werden, da die Orbitale der geschlossenschaligen Referenzdeterminante, in diesem Fall also von NO_2^- , verwendet werden.

V.3.2 Beschreibung von Radikalen ausgehend von instabilen Anionen

In diesem Abschnitt werden die Moleküle im gewählten Testsatz mit korrespondierenden instabilen Anionen, NH_2^- und CH_3^- , für die im Fall der Polarisierbarkeit keine aussagekräftigen Ergebnisse erhalten werden konnten, gesondert betrachtet. Anhand der hier dargestellten Ergebnisse kann eventuell keine qualifizierte Aussage über die Leistungsfähigkeit der Methode getroffen werden.

Die EOMIP-CC-Rechnungen für Polarisierbarkeiten der beiden Radikale lieferten keine zuverlässigen Vorhersagen und lagen meist viel zu niedrig (siehe Tabelle V.4). Im folgenden wird überprüft, ob die Berechnung von harmonischen Schwingungsfrequenzen mit Hilfe des zweistufigen EOMIP-CC-Ansatzes zu ähnlichen Problemen führt oder ob die Entfernung eines Elektrons aus einem instabilen Anion (NH_2^- bzw. CH_3^-) abhängig von

der berechneten Eigenschaft unterschiedlich starke Auswirkungen hat (siehe Tabelle V.8). Während für NH₂ Schwingungsfrequenzen erhalten werden, die ähnlich gut mit den CC-

Tabelle V.8: Harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm⁻¹) für NH₂ und CH₃ im elektronischen Grundzustand, berechnet mit Hilfe der HF-, MP2-, EOMIP-CCSD- und CCSD(T)-Methode unter Verwendung einer cc-pCVQZ-Basis.*

	HF	MP2	EOMIP-CCSD	CCSD(T)
NH ₂ : ω_1	1640.2	1549.5	1567.6	1548.7
ω_2	3603.6	3464.6	3457.5	3384.7
ω_3	3690.3	3570.7	3558.7	3479.4
CH ₃ : ω_1	411.1	511.5	511.0	513.9
ω_2	1518.3	1445.0	1315.6	1425.3
ω_3	1518.3	1445.0	1537.7	1425.3
ω_4	3231.0	3188.5	3060.9	3129.2
ω_5	3406.9	3381.2	3300.0	3311.9
ω_6	3406.9	3381.2	3312.8	3311.9

*Die HF-, MP2- und CCSD(T)-Berechnungen wurden mit einer UHF-Referenz durchgeführt.

SD(T)-Ergebnissen übereinstimmen wie die der übrigen Moleküle des Testsatzes, zeigt sich am Beispiel des CH₃-Radikals, dass die Verwendung der EOMIP-CCSD-Methode auch für die Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen problematisch sein kann. Durch die schlechte EOMIP-CCSD-Beschreibung werden etwa die Entartungen der Schwingungsniveaus nicht erhalten, welche im Fall von CH₃ schon durch eine einfache UHF-Berechnung qualitativ richtig bestimmt werden.

V.3.3 Verwendung von Basissätzen mit diffusen Funktionen

Für eine Auswahl an Molekülen wurden auch Berechnungen harmonischer Schwingungsfrequenzen unter Verwendung einer aug-cc-pCVQZ-Basis durchgeführt um herauszufinden, ob die Einbeziehung zusätzlicher diffuser Basisfunktionen einen Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse hat.

Tabelle V.9: Harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von NH_2 , H_2O^+ und CN im elektronischen Grundzustand, berechnet mit Hilfe der EOMIP-CCSD- und CCSD(T)-Methode unter Verwendung einer aug-cc-pCVQZ-Basis.*

	EOMIP-CCSD	CCSD(T)
NH_2 : ω_1	1576.5	1542.1
ω_2	3434.0	3381.6
ω_3	3528.0	3477.6
H_2O^+ : ω_1	1482.4	1472.4
ω_2	3422.8	3387.8
ω_3	3481.5	3444.6
CN : ω_1	2171.7	2134.5

*Die CCSD(T)-Berechnungen wurden mit einer UHF-Referenz durchgeführt.

Im Wesentlichen werden für die Berechnungen mit Hilfe von “augmentierten” Basisfunktionen die harmonischen Schwingungsfrequenzen mit ähnlicher Genauigkeit erhalten wie in Abschnitt V.3.1 bei der Verwendung von cc-pCVQZ-Basissätzen. Auch das NH_2 -Radikal bildet hier keine Ausnahme und daher liegt die Vermutung nahe, dass die Beschreibung elektrischer Eigenschaften wesentlich empfindlicher bezüglich der Verwendung diffuser Basisfunktionen ist als die Berechnung von Ableitungen nach den Kernkoordinaten, wie es bei den harmonischen Schwingungsfrequenzen der Fall ist.

V.3.4 Untersuchung der Basissatzkonvergenz

Auch bei der Konvergenz der harmonischen Schwingungsfrequenzen, welche für die drei Moleküle H_2O^+ , CN und OOH mit vier verschiedenen großen Basissätzen berechnet wurden, zeigt sich ein ähnliches Bild, wie bei der Untersuchung der Basissatzkonvergenz für Polarisierbarkeiten in Abschnitt V.2.2: Bei der Verwendung einer *triple zeta*- oder *quadruple zeta*-Basis erhält man qualitativ gute Ergebnisse, die zur Interpretation experimenteller Spektren ausreichend sind. Die Verwendung einer *pentuple zeta*-Basis “verbessert” die Ergebnisse in keinem der Testfälle signifikant (siehe Tabelle V.10 und Abbildung V.4) und sollte daher wegen des im Verhältnis hohen Rechenaufwandes vermieden werden.

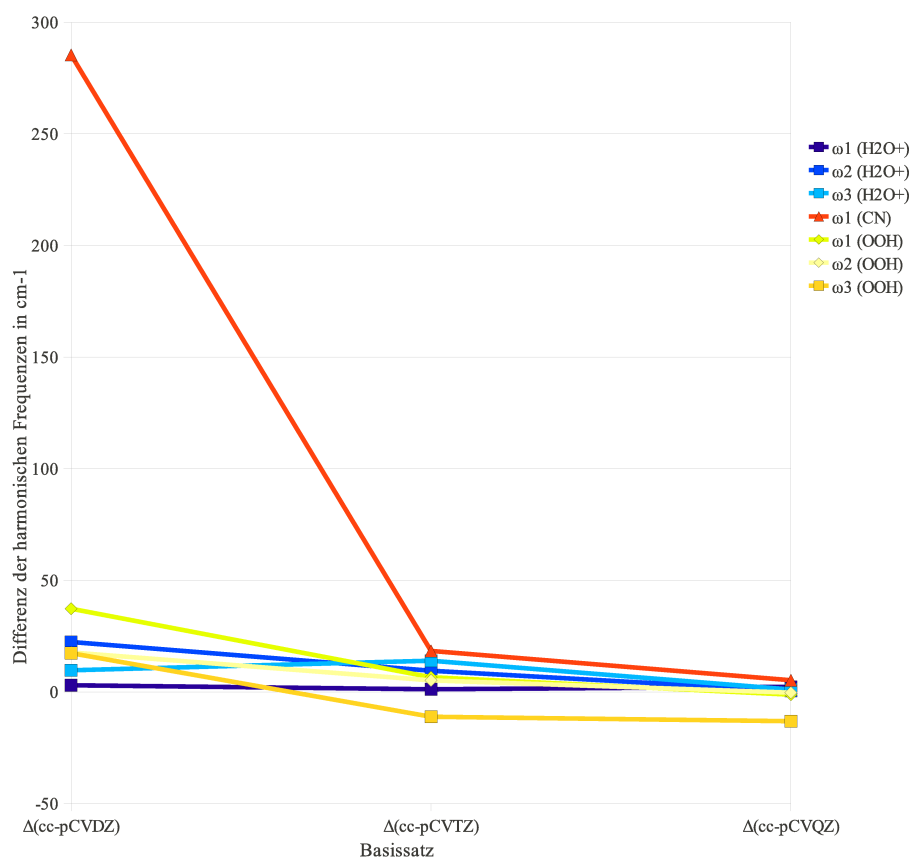


Abbildung V.4: Basissatzkonvergenz der harmonischen Schwingungsfrequenzen von H₂O⁺, CN und OOH (siehe Tabelle V.10). Aufgetragen ist jeweils die Differenz zur cc-pCV5Z-Rechnung.

Tabelle V.10: Harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von H_2O^+ , CN und OOH im elektronischen Grundzustand, berechnet mit Hilfe von EOMIP-CCSD/cc-pCVXZ und CCSD(T)/cc-pCVQZ.*

EOMIP-CCSD	cc-pCVDZ	cc-pCVTZ	cc-pCVQZ	cc-pCV5Z	CCSD(T)/cc-pCVQZ
H_2O^+ : ω_1	1478.7	1480.5	1479.4	1481.7	1474.0
ω_2	3405.8	3418.7	3427.7	3428.2	3394.6
ω_3	3478.2	3473.9	3486.8	3487.9	3451.3
CN: ω_1	1888.9	2155.9	2169.0	2174.3	2136.9
OOH: ω_1	1187.1	1217.8	1225.6	1224.4	1149.4
ω_2	1456.5	1469.0	1474.5	1474.2	1443.8
ω_3	3759.1	3787.6	3789.6	3776.5	3676.8

*Die CCSD(T)-Berechnungen wurden mit einer UHF-Referenz durchgeführt.

VI Spektrensimulation mittels vibronischer Kopplungsmodelle

Der EOMIP-CC-Ansatz kann für die Beschreibung von Radikalen nicht nur zur Berechnung statischer Moleküleigenschaften wie z.B. Dipolmoment, Polarisierbarkeit, usw. verwendet werden, sondern auch zur Bestimmung von Übergangsmatrixelementen. Diese Anwendungsmöglichkeit ist z.B. für die Simulation von elektronischen Anregungsspektren UV/Vis¹¹⁴ oder Photoelektronenspektren PES²⁵ von großem Nutzen. Die Verwendung des EOMIP-CC-Ansatzes ist vor allem dann vorteilhaft, wenn mehrere elektronische Zustände sowie Wechselwirkungen zwischen ihnen für die Interpretation der Spektren erforderlich sind.⁴⁹ Für die Simulation bzw. ein detaillierteres Verständnis dieser Spektren ist es zudem meist nicht ausreichend nur vertikale Anregungsenergien bzw. Ionisationspotentiale zu betrachten. Neben der Lösung des quantenchemischen Problems für die elektronischen Zustände wird für die Berechnung von Übergängen auch die Lösung der Kern-Schrödingergleichung benötigt (siehe Abbildung VI.1¹¹⁵). Darüber hinaus ist es bei Systemen, in welchen die elektronischen Zustände energetisch nicht gut separiert sind und es zu (vermeidenden) Kreuzungen der Potentialflächen kommt, notwendig die auftretenden Wechselwirkungen zwischen diesen elektronischen Zuständen zu berücksichtigen. Diese sogenannten nicht-adiabatischen Effekte werden durch eine Kopplung über die kinetische Energie der Kerne $\hat{T}_k = \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ hervorgerufen.ⁱ

Zur Simulation der Spektren existieren mehrere Ansätze: Der erste, sogenannte adiabatische Ansatz beruht darauf, dass zunächst für alle betrachteten elektronischen Zustände die Potentialenergiefläche innerhalb der BO-Näherung berechnet werden (siehe Abbildung VI.2). Danach werden über die Lösung der Kern-Schrödingergleichung die Schwingungsniveaus der einzelnen Zustände ermittelt. Dann werden die Anregungsenergien und Übergangsmatrixelemente bestimmt. Es ist aber möglich, auf eine vollständige Berechnung der Potentialenergiefläche zu verzichten und diese stattdessen über eine Taylor-Entwicklung zu parametrisieren. Für elektronische Zustände $\psi_{I,J,\dots}$ gelangt man dabei durch die Berechnung der sogenannten Überlappungsintegrale zwischen den Schwingungswellenfunktionen

ⁱKopplungen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen können auch durch andere Effekte, wie z.B. die Spin-Bahn-Wechselwirkung (siehe Referenz 116), verursacht werden.

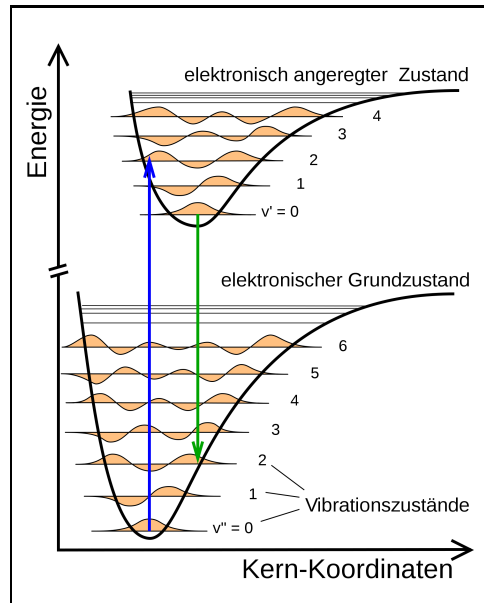


Abbildung VI.1: Anregung (blau) eines Elektrons aus dem elektronischen Grundzustand in ein angeregtes Schwingungsniveau des ersten elektronisch angeregten Zustands.¹¹⁵

$\langle \vartheta_\nu(R) | \vartheta_{\nu'}(R) \rangle$ und der Bestimmung von Übergangsdipolmomenten $\langle \psi_I | \hat{\mu}_{el} | \psi_J \rangle$ zu einer Abschätzung für die Übergangswahrscheinlichkeiten $P \approx \langle \vartheta_\nu(R) | \vartheta_{\nu'}(R) \rangle \cdot \langle \psi_I | \hat{\mu}_{el} | \psi_J \rangle$ und für die Intensitäten $I = |P|^2$ dieser Übergänge. Dieses Vorgehen liefert die Grundlage für die sogenannte Franck-Condon-Simulation,¹¹⁷ welche zu guten Ergebnissen führt, sofern keine oder nur sehr schwache Kopplungen zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen auftreten.

Eine solche adiabatische Betrachtung führt jedoch zu Problemen, wenn z.B. Doppelminimumpotentiale in der Potentialenergiefläche auftreten. Diese sind häufig die Folge starker nicht-adiabatischer Kopplungen und vermiedener konischer Durchschneidungen.¹¹⁸ Eine Alternative bietet dann die Verwendung einer diabatischen Darstellung, in welcher die Kopplung der elektronischen Zustände nicht über die kinetische Energie der Kerne sondern über das Potential beschrieben wird. Dies ist mehr oder weniger gleichbedeutend damit, dass die elektronischen Wellenfunktionen unabhängig von den Kernkoordinaten sind und damit nicht mehr für alle Kernkonfigurationen R Eigenfunktionen zu \hat{H}_{el} sind. Der Vorteil der diabatischen Darstellung ist, dass die Potentialhyperflächen in der Regel einfacher sind und somit leichter über eine Taylor-Entwicklung parametrisiert werden können (siehe Abbildung VI.2).

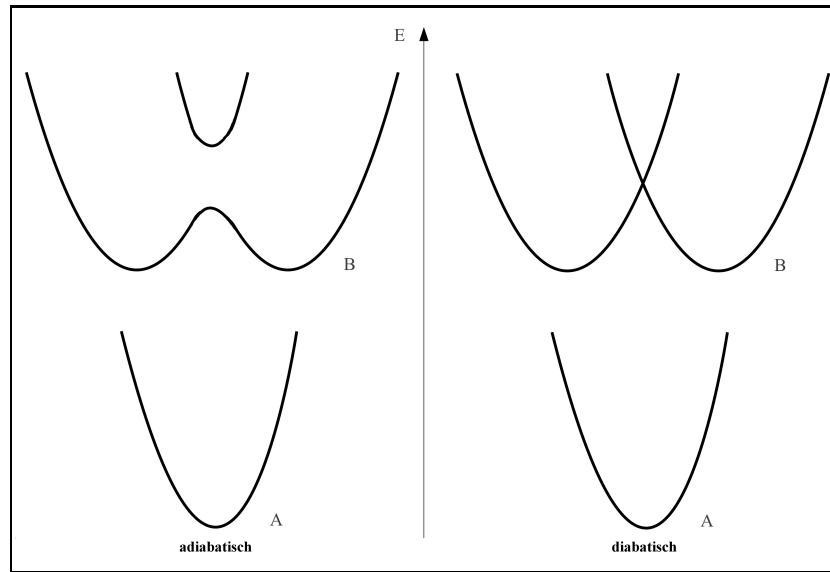


Abbildung VI.2: Adiabatische und diabatische Darstellung zweier elektronischer Zustände A und B . Die Entartung des angeregten Zustands B führt zu einem Doppelminimum bzw. einer Kreuzung in der Potentialfläche.

Allerdings ist bei der Verwendung einer diabatischen Darstellung die Berechnung der Außerdiagonalelemente in der Potentialmatrix, welche die Kopplung zwischen den betreffenden elektronischen Zuständen beschreiben, essentiell. Eine geeignete Basis für eine diabatische Darstellung der Gesamtwellenfunktion bietet eine Produktbasis aus den elektronischen Zuständen $\psi_{I,J,\dots}$ und den Basisfunktionen zur Beschreibung der Kernbewegung (Schwingungsbasisfunktionen). Am Entwicklungspunkt des Potentials tritt zunächst keine Kopplung auf, diese wird jedoch “eingeschaltet”, sobald eine Auslenkung durch die Schwingung der Kerne erfolgt. In anderen Worten findet eine Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen statt, die über die Schwingungsbewegung vermittelt wird. Man spricht daher auch von vibronischer (zusammengesetzt aus vibrationeller und elektronischer) Kopplung.

Während in der adiabatischen Näherung die Gesamtwellenfunktion Ψ als Produkt *einer* elektronischen Wellenfunktion mit den Kernwellenfunktionen gebildet wird, baut sich die Wellenfunktion in der diabatischen Darstellung durch Linearkombination mehrerer elektronischer Zustände auf, welche dann mit den Schwingungsbasisfunktionen kombiniert werden. Das heißt als Basis verwendet man $\psi_{I,el}$, $I = 1, \dots$ und für jeden Zustand beschreiben die Schwingungsbasisfunktionen ϑ_ν die Kernbewegung. Zur Lösung des Gesamtproblems und der Simulation des Spektrums muss demnach \hat{H} in der durch die Pro-

duktbasis $\psi_I \cdot \vartheta_\nu$ aufgespannten Darstellung diagonalisiert werden.

Die Herausforderung bei der Lösung des Eigenwertproblems für \hat{H} besteht vor allem darin, ein geeignetes Verfahren zur Bestimmung der Hamilton-Matrix zu finden, bzw. diese entsprechend zu parametrisieren (siehe Abschnitt VI.1). Hier spielt die Quantenchemie eine entscheidende Rolle, da sie die Voraussetzungen bietet Kraftkonstanten, Kopplungskonstanten und Anregungsenergien zu berechnen. Mit Hilfe der EOMIP-CC-Theorie können vor allem die benötigten Außerdiagonalelemente der Hamilton-Matrix bestimmt werden und gemeinsam mit den Kraftkonstanten, wie in Abschnitt VI.2 gezeigt, zur Simulation der vibronischen Kopplung in offenschaligen Systemen verwendet werden. Weiterhin wird in Kapitel VI.3 eine detailliertere Herleitung für die Kopplungskonstanten erster und zweiter Ordnung im EOMIP-CC-Formalismus auf der Grundlage der Theorie analytischer Energieableitungen gegeben. Im letzten Abschnitt wird daraufhin die Implementierung zur Lösung des Eigenwertproblems im Modul *sim* des CFOUR-Programmpakets beschrieben und näher auf den Ablauf einer Simulation eingegangen.

VI.1 Hamilton-Operator zur Beschreibung nicht-adiabatischer Kopplungen

Eine exakte Darstellung für $\Psi(r, R)$ und damit einen geeigneten Ausgangspunkt für die Betrachtung von nicht-adiabatischen Kopplungseffekten bei der Simulation von Molekülspektren liefert der Born-Huang-Ansatz.¹¹⁹ Dabei wird die Gesamtwellenfunktion $\Psi(r, R)$ eines Moleküls durch

$$\Psi(r, R) = \sum_{I\nu} C_{I\nu} \psi_I(r; R) \vartheta_\nu(R) \quad (\text{VI.1})$$

dargestellt. Bei $\psi_I(r; R)$ handelt es sich um einen Satz orthogonaler elektronischer Wellenfunktionen, welche z.B. durch die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung $\hat{H}_{el} \psi_I = E_{el} \psi_I$ erhalten werden. Weiterhin werden eine vollständigen Basis aus Schwingungswellenfunktionen $\vartheta_\nu(R)$ und die dazugehörigen Entwicklungskoeffizienten $C_{I\nu}$ benötigt.

In der adiabatischen Näherung verwendet man häufig die Born-Oppenheimer-Wellenfunktion (siehe Gleichung II.3)

$$\Psi_{\text{adiabatisch}}(r, R) = \psi_I(r; R) \sum_{\nu} C_{\nu} \vartheta_{\nu}(R), \quad (\text{VI.2})$$

wobei man im Vergleich zu Gleichung VI.1 auf die Summation über I verzichtet. So wird jeweils nur ein elektronischer Zustand berücksichtigt und damit werden die Wechselwirkungen zwischen den elektronischen Zuständen vernachlässigt (siehe Abbildung VI.3). Die Matrix der kinetischen Energie ist in der BO-Näherung blockdiagonal, die elektroni-

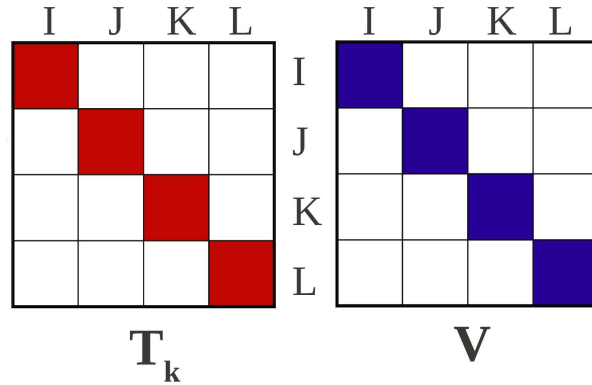


Abbildung VI.3: Adiabatische Darstellung der Hamilton-Matrix im kopplungsfreien Fall, d.h. innerhalb der BO-Näherung.

schen Energien auf den Diagonalblöcken des Potentials V werden durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung bestimmt. Um über die BO-Näherung hinauszugehen müssen die Wechselwirkungen zwischen den elektronischen Zuständen in den Außerdiagonalblöcken von V berücksichtigt werden (siehe Abbildung VI.4). Wenn die Außerdiagonalelemente von V außergewöhnlich groß sind, ist eine Franck-Condon-Simulation nur anwendbar, wenn die Kopplungselemente $\langle \psi_I(r; R_0) \vartheta_\nu(R) | \hat{T}_k | \psi_J(r; R_0) \vartheta_{\nu'}(R) \rangle$ berechnet werden, welche eine komplizierte Struktur aufweisen.¹²⁰

Eine einfachere Lösung ist die Transformation in eine diabatische Darstellung. Hier werden die Kopplungen durch einen Darstellungswechsel in die Außerdiagonalblöcke der potentiellen Energie überführt (siehe Abbildung VI.5), deren Berücksichtigung für die Simulation von Spektren essentiell ist. Diese erhält man durch eine anschließende Diagonalisierung von H in der vorgegebenen vibronischen Basis (Produkt aus elektronischen und Schwingungswellenfunktionen).

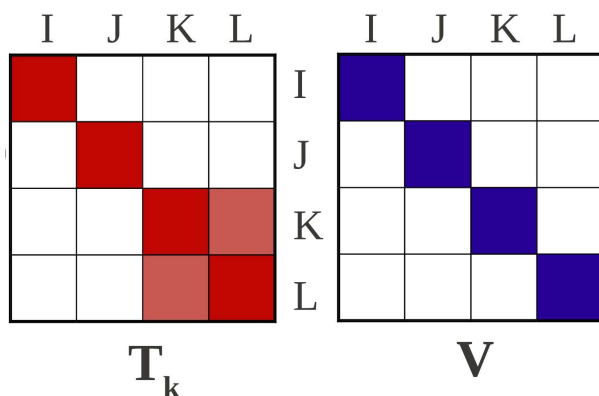


Abbildung VI.4: Adiabatische Darstellung für ein Molekül mit nicht-adiabatischen Kopplungen zwischen zwei Zuständen über die kinetische Energie.

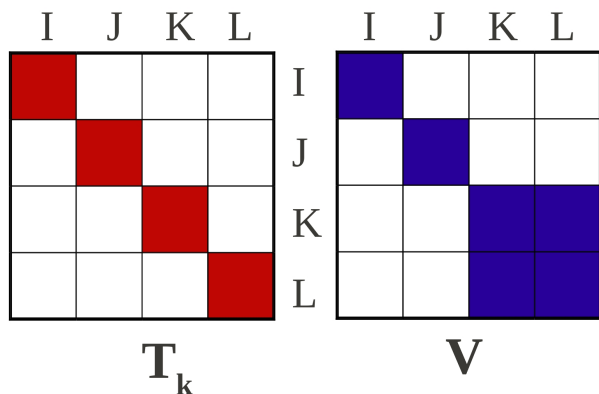


Abbildung VI.5: Kinetische Energie- und Potentialmatrix in der (quasi-)diabatischen Darstellung.

In einer rigorosen diabatischen Darstellung müssen die Kopplungen zwischen allen elektronischen Zuständen bestimmt werden. Typischerweise wechselwirken jedoch nur einige wenige elektronische Zustände durch starke Kopplungen. In solchen Fällen bietet sich die Verwendung des quasidiabatischen Ansatzes von Köppel, Domcke und Cederbaum (KDC)¹²¹ an. Dabei werden nur die miteinander koppelnden elektronischen Zustände im “diabatischen Bild” betrachtet, während man die Wechselwirkung mit und zwischen den übrigen Zuständen adiabatisch beschreibt. Die verbleibenden Außerdiagonalelemente der kinetischen Energiematrix sind bei einer sinnvollen Wahl der Zustände so klein, dass sie vernachlässigt werden können.

Bei der Bestimmung diabatischer Zustände verwendet man in der Regel einen Satz von

Wellenfunktionen, der an einer fest vorgegebenen Geometrie R_0 , z.B. der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands, berechnet wurde. Die elektronischen Wellenfunktionen $\psi_I(r; R)$ lassen sich wie folgt darstellen:

$$\psi_I(r; R) = \sum_J C_J \psi_J(r; R_0). \quad (\text{VI.3})$$

Für die Born-Huang-Wellenfunktion gilt dann

$$\Psi(r, R) = \sum_{I\nu} C_{I\nu} \psi_I(r; R_0) \vartheta_\nu(R). \quad (\text{VI.4})$$

Die Beschränkung auf eine feste Geometrie R_0 stellt für die Born-Huang-Wellenfunktion keine Näherung dar. Durch Einsetzen der Wellenfunktion aus Gleichung VI.4 in die Schrödingergleichung ist daher die Bestimmung der Energie bzw. des Potentials möglich. Die Matrixelemente des Hamilton-Operators (siehe Gleichung II.2) können nach Integration über die Elektronenkoordinaten durch

$$\begin{aligned} H_{I\nu, J\nu'} &= \langle \psi_I(r; R_0) \vartheta_\nu(R) | \hat{T}_k + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{kk} | \psi_J(r; R_0) \vartheta_{\nu'}(R) \rangle \quad (\text{VI.5}) \\ &= E_I \delta_{IJ} \delta_{\nu\nu'} + \langle \vartheta_\nu(R) | \hat{T}_k | \vartheta_{\nu'}(R) \rangle \cdot \delta_{IJ} + \langle \vartheta_\nu(R) | V_{IJ}(R) | \vartheta_{\nu'}(R) \rangle \end{aligned}$$

bestimmt werden. Bei E_I handelt es sich um die elektronische Energie des Zustands $\psi_I(r; R_0)$ und bei $V_{IJ}(R)$ um Matrixelemente des elektronischen Hamilton-Operators bezüglich der elektronischen Zustände $\psi_{I,J,\dots}$ (an der Gleichgewichtsgeometrie R_0). Die Hamilton-Matrix besitzt daher die folgende Struktur:

$$H = \begin{pmatrix} E_0 \mathbf{1} & 0 & \cdots \\ 0 & E_A \mathbf{1} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} T_k & 0 & \cdots \\ 0 & T_k & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{00} & V_{0A} & \cdots \\ V_{A0} & V_{AA} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{VI.6})$$

Der elektronische Grundzustand wird in Gleichung VI.6 mit dem Index 0 versehen, angeregte Zustände mit A, B , usw. gekennzeichnet. Die Einheitsmatrix $\mathbf{1}$ besitzt die Dimension der Basis ϑ_ν und T_k ist die Matrix der kinetischen Energie der Kerne in der Basis der Schwingungsfunktionen. Durch Verwendung eines Satzes dimensionsloser Normalkoordinaten q und der zugehörigen harmonischen Oszillatorfunktionen θ_q als Basisfunktionen zur Beschreibung der Schwingungsbewegung ist die Matrix der kinetischen Energie T diagonal, sofern man Rotationsschwingungswchselwirkungen vernachlässigt. Die Darstellung

der Hamilton-Matrix vereinfacht sich damit zu

$$H = E_0 \mathbf{1} + T + V, \quad (\text{VI.7})$$

mit

$$\begin{pmatrix} T_k & 0 & \cdots \\ 0 & T_k & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{VI.8})$$

Dabei werden die vertikalen Energiedifferenzen $\Delta_0^{A,B,\dots} = E_{A,B,\dots} - E_0$ zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen nun im effektiven Potential V berücksichtigt:

$$V = \begin{pmatrix} V_{00} & V_{0A} & \cdots \\ V_{A0} & \Delta_0^A + V_{AA} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{VI.9})$$

Die Grundzustandsenergie E_0 stellt für die Potentialflächen somit eine Verschiebung um einen konstanten Wert dar.

VI.2 Parametrisierung der Hamilton-Matrix unter Verwendung von Energieableitungen

Im Folgenden soll näher ausgeführt werden, wie die in quantenchemischen Rechnungen bestimmten Informationen verwendet werden können um die Hamilton-Matrix in der diabatischen Darstellung zu konstruieren.

Zunächst wird dafür eine Darstellung der Matrixelemente der potentiellen Energie $V_{IJ} = \langle \psi_I | \hat{V}_{el} + \hat{V}_{kk} | \psi_j \rangle$ als Funktion der Kernkoordinaten R benötigt um im nächsten Schritt mit Hilfe der Basisfunktionen θ_q die Matrix V aufzubauen. Die potentielle Energie V wird dabei für jeden elektronischen Zustand über eine Taylorreihe um eine Referenzgeometrie

R_0 entwickelt:

$$V = \begin{pmatrix} \sum_i F_i^0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij}^0 q_i q_j + \dots & \sum_i \lambda_i^{0A} q_i + \dots & \dots \\ \sum_i \lambda_i^{A0} q_i + \dots & \Delta_0^A + \sum_i F_i^A q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij}^A q_i q_j + \dots & \dots \\ \sum_i \lambda_i^{B0} q_i + \dots & \sum_i \lambda_i^{BA} q_i + \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{VI.10})$$

Dabei werden die zur Referenzgeometrie gehörigen Normalkoordinaten mit q_i und die Kraftkonstanten mit $F_{ij\dots}$ bezeichnet. Die Kopplung wird durch die Außerdiagonalelemente beschrieben und über Kopplungskonstanten $\lambda_{ij\dots}$ parametrisiert. Im Fall der Photoelektronenspektren kann als Referenzzustand ψ_0 ein Zustand gewählt werden, der sich mit den Standardmethoden für geschlossenschalige Zustände gut beschreiben lässt (z.B. der Grundzustand des zugehörigen Anions). Dieser Referenzzustand gehört dann nicht notwendigerweise zu den über das Potential miteinander gekoppelten Zuständen des Neutralsystems. Die Potentialmatrix eines Systems aus zwei gekoppelten offenschaligen Systemen ist so als

$$V = \begin{pmatrix} \Delta_0^A + \sum_i F_i^A q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij}^A q_i q_j + \dots & \sum_i \lambda_i^{AB} q_i + \dots \\ \sum_i \lambda_i^{BA} q_i + \dots & \Delta_0^B + \sum_i F_i^B q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij}^B q_i q_j + \dots \end{pmatrix} \quad (\text{VI.11})$$

gegeben, mit q_i als den Normalkoordinaten des geschlossenschaligen Grundzustands. Gleichung VI.11 kann verwendet werden, solange die Zustände A und B unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen Γ_A und Γ_B angehören und nicht über totalsymmetrische Schwingungsmoden koppeln.¹²² Die Diagonalelemente von V , welche eine Matrixdarstellung der zugehörigen quasidiabatischen Potentialhyperflächen sind, enthalten Kraftkonstanten $F_{ij\dots}$ bezogen auf die Normalkoordinaten q_i, q_j, \dots . Für beide Zustände treten hier lineare Terme in der Entwicklung auf, da der Ursprung des verwendeten Koordinatensystems (hier die Geometrie des Referenzzustands) nicht mit einem lokalen Minimum der gekoppelten Zustände übereinstimmt. Die Außerdiagonalelemente des Potentials beschreiben die Kopplung zwischen den Zuständen mit Hilfe der Kopplungskonstanten $\lambda_{ij\dots}$ und spielen eine wesentliche Rolle für die korrekte Berechnung der Potentialflächen.

Für Moleküle, in denen die elektronischen Zustände A und B unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen angehören, sind die adiabatische und die quasidiabatische Potentialfläche für alle totalsymmetrischen Auslenkungen identisch. Dabei wird hier und im Folgenden zur Vereinfachung bei Symmetriebetrachtungen nur der Fall der abelschen Punktgruppen behandelt. Für ein Molekül, welches einer nicht-abelschen Punktgruppe angehört, lassen sich ähnliche Regeln anwenden. Da die Potentialflächen entlang der totalsymme-

trischen Koordinaten deckungsgleich sind, entsprechen alle diabatischen Kraftkonstanten F_i , die sich lediglich auf totalsymmetrische Normalkoordinaten beziehen, denen, die man durch Berechnung in der adiabatischen Näherung erhält (im folgenden durch $f_{ij\dots}$ bezeichnet). Sie können daher einfach durch Ableitung des adiabatischen Potentials nach den Normalkoordinaten q_i, q_j, \dots bestimmt werden:

$$F_i = \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{R_0}, \quad F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{R_0}, \quad \dots \quad \forall i, j, \dots \in \Gamma_{tot.symm.} \quad (\text{VI.12})$$

Aus solchen Symmetriebetrachtungen folgt weiterhin, dass die linearen Kraftkonstanten F_i nur dann von null verschiedene Werte annehmen können, wenn die Normalkoordinate q_i totalsymmetrisch ist. Genauso verschwinden quadratische Kraftkonstanten F_{ij} und die höherer Ordnungen, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen von q_i, q_j, \dots nicht der totalsymmetrischen Darstellung angehört. Für die meisten Moleküle erhält man so zwei Klassen von quadratischen Kraftkonstanten: Bezeichnen beide Indizes totalsymmetrische Normalkoordinaten, so berechnen sich die Kraftkonstanten nach Gleichung VI.12 durch Ableitung der elektronischen Energien V^A, V^B, \dots nach den Koordinaten q_i, q_j, \dots . Auch wenn die Symmetrieklasse der Normalkoordinaten nicht der Symmetrie einer Kopplungsmode entspricht, wird F_{ij} innerhalb der adiabatischen Näherung berechnet.

Gehören die Normalkoordinaten q_i, q_j, \dots der gleichen Symmetrie an wie die Kopplungsmoden, so stimmen die benötigten diabatischen Kraftkonstanten aufgrund der durch die Außerdiagonalblöcke induzierten Kopplung der Zustände nicht mit den adiabatischen überein. In diesem Fall unterliegen die quadratischen Kraftkonstanten einer sogenannten diabatischen Verschiebung und können mit Hilfe der vibronischen Störungstheorie¹²³ durch

$$\begin{aligned} F_{ij}^{A(B)} &= \left(\frac{\partial^2 V_{A(B)}}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{R_0} + \frac{2\lambda_i \lambda_j}{\Delta_{A(B)}^{B(A)}}; \quad \Delta_A^B = E_B - E_A \\ &= f_{ij}^{A(B)} + \frac{2\lambda_i \lambda_j}{\Delta_{A(B)}^{B(A)}} \end{aligned} \quad (\text{VI.13})$$

berechnet werden. Dabei entspricht Δ_A^B der vertikalen Energiedifferenz zwischen den gekoppelten Zuständen an der verwendeten Referenzgeometrie R_0 . Bei den f_{ij} handelt es sich um die adiabatischen Kraftkonstanten, welche wieder durch eine Ableitung der elektronischen Energien der verschiedenen Zustände an der Geometrie des Referenzzustands

berechnet werden.

Für die Kraftkonstanten höherer Ordnungen sind ähnliche Symmetriebetrachtungen möglich. Erfahrungsgemäß sind jedoch die numerischen Werte der adiabatischen kubischen Kraftkonstanten f_{ijk} selbst für drei totalsymmetrische Koordinaten q_i, q_j, \dots klein im Vergleich zu den quadratischen Konstanten. Die Ableitung der Energie nach zwei nicht totalsymmetrischen und einer totalsymmetrischen Koordinate liefert häufig Kraftkonstanten nahe null, daher können diese bei der Entwicklung des Potentials vernachlässigt werden. Die Parameter λ , welche in den Außerdiagonalblöcken des Potentials V auftreten, beschreiben die Kopplung zwischen den verschiedenen Zuständen A und B , die innerhalb des quasidiabatischen Ansatzes berücksichtigt werden. Formal können die Kopplungsparameter als Ableitungen der Übergangsmatrixelemente des elektronischen Hamilton-Operators mit den quasidiabatischen Zuständen ψ_A, ψ_B, \dots berechnet werden:

$$\lambda_i^{AB} = \frac{\partial}{\partial q_i} \langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle, \quad \lambda_{ij}^{AB} = \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} \langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle, \quad \dots \quad (\text{VI.14})$$

Hier treten aufgrund von Symmetriebetrachtungen nur dann nicht verschwindende lineare Kopplungskonstanten λ_i auf, wenn die irreduzible Darstellung der zugehörigen Koordinate q_i dem direkten Produkt der Darstellungen von A und B entspricht. Ebenso verschwinden die quadratischen Parameter λ_{ij} , wenn das Produkt der Symmetrien von q_i und q_j nicht gleich dem direkten Produkt von Γ_A und Γ_B ist. Sie tragen demnach nur dann zur Potentialmatrix bei, wenn ihre Symmetrie derjenigen der Kopplungsmoden entspricht. Diese Kombination kann für die λ_{ij} auf zwei Arten erreicht werden. Sei die Darstellung Γ_1 totalsymmetrisch, die Darstellung $\Gamma_2 = \Gamma_A \times \Gamma_B$ entspreche der Symmetrie der Kopplungsmoden zwischen den Zuständen A und B und für eine weitere Darstellung gelte $\Gamma_3 \times \Gamma_4 = \Gamma_2$ mit $q_i \in \Gamma_3$ und $q_j \in \Gamma_4$. In diesem Fall ergeben sich nicht verschwindende Parameter λ_{ij} nur, wenn q_i totalsymmetrisch ist und $q_j \in \Gamma_2$ oder wenn die beiden Normalkoordinaten Γ_3 - und Γ_4 -Symmetrie besitzen. Im zweiten Fall sind die numerischen Werte für λ_{ij} allerdings klein, da nach zwei nicht-totalsymmetrischen Normalkoordinaten abgeleitet wird (vgl. die Diskussion für die kubischen Kraftkonstanten f_{ijk}), und werden daher bei der Beschreibung des Potentials vernachlässigt.

Die verbleibenden linearen und quadratischen Kopplungskonstanten können nicht durch Ableitungen von adiabatischen Potentials berechnet werden, sondern sie müssen sich quasidiabatisch verhalten um die Kopplung bestmöglich zu beschreiben. Im nächsten Abschnitt wird erläutert, wie eine solche quasidiabatische Ableitung der Übergangsmatrixelemente des Hamilton-Operators mit Hilfe der EOMIP-CC-Theorie durchgeführt werden

kann.⁴⁹

VI.3 Bestimmung von quasidiabatischen Kopplungskonstanten in der Equation-of-Motion Coupled-Cluster-Theorie

Die EOM-CC-Theorie bietet eine Möglichkeit, die benötigten Übergangselemente und deren Ableitungen auf einfache Weise zu berechnen. Die gekoppelten elektronischen Zustände können hier auf der Grundlage der CC-Wellenfunktion einer einzigen geschlossenschaligen Referenz bestimmt werden:

$$|\psi_A\rangle = \hat{R}_A e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle, \quad (\text{VI.15})$$

$$|\psi_B\rangle = \hat{R}_B e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle. \quad (\text{VI.16})$$

Somit ist es möglich Kopplungskonstanten erster Ordnung (Gleichung VI.14) über

$$\lambda_i^{AB} = \frac{\partial}{\partial q_i} \langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle \quad (\text{VI.17})$$

zu berechnen. Die erste Ableitung dieser Übergangsmatrixelemente $\langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle$ nach den Kernkoordinaten q_i liefert dann die Kopplungskonstanten erster Ordnung. Ichino *et al.* haben einen solchen Ansatz zur Berechnung der linearen Kopplungskonstanten⁴⁹ für offenschalige Systeme mittels des EOMIP-CC-Ansatzes vorgeschlagen. Sie führen aus, dass die r - und l -Parameter in einer diabatischen Darstellung nicht mit den Kopplungskonstanten variieren ($\psi_{A,B,\dots}(r; R_0)$), da diese hauptsächlich für die Beschreibung der koppelnden radikalischen Zustände verantwortlich sind. Die übrigen Wellenfunktionsparameter (HF-Koeffizienten und CC-Amplituden) hingegen charakterisieren den Referenzzustand und verhalten sich daher adiabatisch, d.h. sie sind von den Kernkoordinaten q_i abhängig (quasidiabatischer Ansatz). Für die erste Ableitung nach den Kernkoordinaten erhält man demnach

$$\begin{aligned} \lambda_i^{AB} &= \left. \frac{\partial \langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle}{\partial q_i} \right|_{l^A, r^B} \quad (\text{VI.18}) \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{L}_A \left[\bar{H}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial q_i} \right] \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle. \end{aligned}$$

Durch Einfügen der Vollständigkeitsrelation innerhalb des $(N-1)$ -Elektronen-Unterraums $\mathbf{I} = \sum_p |p^\ominus\rangle\langle p^\ominus|$ gelangt man zu

$$\lambda_i^{AB} = \langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle \quad (\text{VI.19})$$

$$\begin{aligned} &+ \sum_p \langle \Psi_0 | \hat{L}_A \bar{H} | p^\ominus \rangle \langle p^\ominus | \frac{\partial \hat{T}}{\partial q_i} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle - \sum_p \langle \Psi_0 | \hat{L}_A \frac{\partial \hat{T}}{\partial q_i} | p^\ominus \rangle \langle p^\ominus | \bar{H} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle + (E_A - E_B) \langle \Psi_0 | \hat{L}_A \frac{\partial \hat{T}}{\partial q_i} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_r \langle \Psi_0 | \hat{L}_A \bar{H} | r^\ominus \rangle \langle r^\ominus | \frac{\partial \hat{T}}{\partial q_i} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{VI.20})$$

mit $\sum_r |r^\ominus\rangle\langle r^\ominus|$ als Projektor auf den Raum, welcher zum in der EOMIP-CC-Entwicklung verwendeten Anregungsraum komplementär ist. Dieser Ausdruck kann unter Vertauschung von \hat{R}_B und $\frac{\partial \hat{T}}{\partial q_i}$ – beide sind reine Anregungsoperatoren – und mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation innerhalb des N -Elektronen-Unterraums $\mathbf{I} = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| + \sum_p |p\rangle\langle p|$ zu

$$\begin{aligned} \lambda_i^{AB} &= \langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_p \left[(E_A - E_B) \langle \Psi_0 | \hat{L}_A \hat{R}_B | p \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{\Xi} | p \rangle \right] \langle p | \frac{\partial \hat{T}}{\partial q_i} | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{VI.21})$$

vereinfacht werden. Dabei verwendet man eine für Übergangseigenschaften im Vergleich zu den ersten Ableitungen der Energie verallgemeinerte Definition der Matrixelemente von $\hat{\Xi}$:

$$\langle \Psi_0 | \hat{\Xi} | p \rangle = \sum_r \langle \Psi_0 | \hat{L}_A \bar{H} | r^\ominus \rangle \langle r^\ominus | \hat{R}_B | p \rangle. \quad (\text{VI.22})$$

Unter Verwendung von Gleichung III.42 kann man eine ebenso verallgemeinerte Definition für den Abregungsoperator \hat{Z} einführen:

$$\langle \Psi_0 | \hat{Z} | p \rangle = - \sum_q \langle \Psi_0 | \hat{\Xi} + (E_A - E_B) \hat{L}_A \hat{R}_B | q \rangle \cdot [\langle p | (\bar{H} - E_{CC}) | q \rangle]^{-1}. \quad (\text{VI.23})$$

Damit gelangt man zu einer kompakten Darstellung zur Berechnung linearer Kopplungskonstanten in der EOMIP-CC-Theorie:

$$\lambda_i^{AB} = \langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{Z} e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{VI.24})$$

Durch die Differentiation von Gleichung VI.24 nach einer weiteren Normalkoordinate q_j (q_j sei hier totalsymmetrisch) erhält man einen allgemeinen Ausdruck für die quadratischen Kopplungsparameter λ_{ij} :

$$\lambda_{ij}^{AB} = \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} \langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle \quad (\text{VI.25})$$

$$\begin{aligned} &= \langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{T}} \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial q_i \partial q_j} e^{\hat{T}} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{Z} e^{-\hat{T}} \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial q_i \partial q_j} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{VI.26}) \\ &+ \langle \Psi_0 | \hat{L}_A \left[e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial q_j} \right] \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{Z} \left[e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial q_j} \right] | \Psi_0 \rangle \\ &+ \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{Z}}{\partial q_j} e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \\ &+ \langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}} \frac{\partial \hat{R}_B}{\partial q_j} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{L}_A}{\partial q_j} e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} e^{\hat{T}} \hat{R}_B | \Psi_0 \rangle. \end{aligned}$$

Für die Berechnung dieser Kopplungskonstanten benötigt man wie schon für die Berechnung von Eigenschaften zweiter Ordnung (Gleichung III.45) die ersten und zweiten Ableitungen der Integrale nach den Normalkoordinaten sowie die ersten Ableitungen der MO-Koeffizienten und der zugehörigen Lagrange-Multiplikatoren (enthalten in den Ausdrücken für $\frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i}$ und $\frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial q_i \partial q_j}$, siehe Gleichung III.45). Des Weiteren müssen die gestörten CC-Amplituden der Referenzdeterminante und die gestörten EOMIP-CC-Eigenvektoren der beiden gekoppelten Zustände (siehe Abschnitt III.3.1) bestimmt werden. Auch die Berechnung der abgeleiteten Matrixelemente des $\hat{\Xi}$ -Operators kann mit Hilfe einer Implementierung für Eigenschaften zweiter Ordnung durchgeführt werden, für die zugehörigen Dichtematrizen (siehe Anhang IX.3) müssen lediglich die r - und l -Amplituden zweier unterschiedlicher Zustände eingesetzt werden:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{\Xi}}{\partial q_j} | p \rangle &= \sum_r \left[\langle \Psi_0 | \hat{L}_A e^{-\hat{r}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_j} e^{\hat{r}} | r^\ominus \rangle \langle r^\ominus | \hat{R}_B | p \rangle \right. \\
 &+ \langle \Psi_0 | \hat{L}_A \left[\bar{H}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial q_j} \right] | r^\ominus \rangle \langle r^\ominus | \hat{R}_B | p \rangle \\
 &\left. + \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{L}_A}{\partial q_j} \bar{H} | r^\ominus \rangle \langle r^\ominus | \hat{R}_B | p \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{L}_A \bar{H} | r^\ominus \rangle \langle r^\ominus | \frac{\partial \hat{R}_B}{\partial q_j} | p \rangle \right]. \tag{VI.27}
 \end{aligned}$$

Die modifizierten ζ -Gleichungen (Gleichung VI.23) können ebenfalls nach q_j abgeleitet werden um entsprechende gestörte ζ -Amplituden zur Bestimmung der λ_{ij} zu erhalten:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{Z}}{\partial q_j} | p \rangle &= - \sum_q \left[\langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{\Xi}}{\partial q_j} | q \rangle \right. \\
 &- \sum_{p'} \langle \Psi_0 | \hat{Z} | p \rangle \langle p | e^{-\hat{r}} \frac{\partial (\bar{H} - E_{CC})}{\partial q_j} e^{\hat{r}} | q \rangle \\
 &- \sum_{p'} \langle \Psi_0 | \hat{Z} | p \rangle \langle p | \left[(\bar{H} - E_{CC}), \frac{\partial \hat{T}}{\partial q_j} \right] | q \rangle \\
 &+ \langle \Psi_0 | \left(\frac{\partial E_A}{\partial q_j} - \frac{\partial E_B}{\partial q_j} \right) \hat{L}_A \hat{R}_B | q \rangle + \langle \Psi_0 | (E_A - E_B) \frac{\partial \hat{L}_A}{\partial q_j} \hat{R}_B | q \rangle \\
 &\left. + \langle \Psi_0 | (E_A - E_B) \hat{L}_A \frac{\partial \hat{R}_B}{\partial q_j} | q \rangle \right] \cdot [\langle p | (\bar{H} - E_{CC}) | q \rangle]^{-1}. \tag{VI.28}
 \end{aligned}$$

Zur Lösung des linearen Gleichungssystems müssen somit weitere Beiträge zu den abgeleiteten ξ -Amplituden hinzugefügt werden. Bei $\frac{\partial E_A}{\partial q_j}$ handelt es sich um eine einfache erste Ableitung der Energie eines Zustands, die innerhalb der EOMIP-CC-Theorie mit Hilfe von Gleichung III.35 bestimmt werden kann.

Für alle betrachteten Kopplungskonstanten muss zusätzlich beachtet werden, dass aufgrund der Nichthermitizität von \bar{H} die Gleichung

$$\lambda_i^{AB} = \lambda_i^{BA} \tag{VI.29}$$

nicht erfüllt ist (siehe auch Referenz 49). In der EOM-CC-Theorie treten jedoch in der Regel nur geringe Unterschiede zwischen den Übergangsmatrixelementen auf. Zur Beschreibung von vibronischen Kopplungen innerhalb der Hamilton-Matrix verwendet man

sinnvollerweise Mittelwerte der beiden Lösungen. Dabei sind verschiedene Ansätze denkbar. Während Tajti und Szalay¹²⁴ für vergleichbare Kopplungskonstanten innerhalb der EOMEE-CC-Theorie eine arithmetische Mittelung verwenden, wurden die in dieser Arbeit gezeigten Kopplungskonstanten analog zu Ichino *et al.* unter Verwendung des geometrischen Mittels

$$\lambda_{ij\dots} = \sqrt{\lambda_{ij\dots}^{AB} \lambda_{ij\dots}^{BA}} \quad (\text{VI.30})$$

bestimmt.

Anzumerken ist, dass die beschriebene Theorie für die Berechnung vibronischer Kopplungskonstanten nicht invariant bezüglich der Wahl der gestörten Orbitale ist.¹²⁵ Mit der in Referenz 49 vorgeschlagenen Variante für die gestörten Orbitale

$$U_{ij}^x = -\frac{1}{2}S_{ij}^x, \quad U_{ab}^x = -\frac{1}{2}S_{ab}^x \quad (\text{VI.31})$$

werden gute Ergebnisse für die linearen Kopplungskonstanten erhalten. Die fehlende Orbitalinvarianz erschwert jedoch die Implementierung der Kopplungskonstanten quadratischer Ordnung, da unklar bleibt, wie die gestörten Orbitale am sinnvollsten zu wählen sind.

VI.4 Implementierung und rechentechnische Details

Die Simulation von Spektren mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen verläuft, wie in Abschnitt VI.2 erläutert wurde, in zwei Schritten. Im ersten Teil werden alle benötigten Parameter zum Aufbau der Potentialmatrix mit Hilfe geeigneter quantenchemischer Methoden berechnet. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Lösung des Eigenwertproblems für die Hamilton-Matrix in der vibronischen Produktbasis aus elektronischen Wellenfunktionen und der Schwingungsbasis. In Abbildung VI.6 sind die einzelnen Schritte einer solchen Simulation schematisch dargestellt, wobei die mit der Lösung des EOMIP-CC-Eigenwertproblems verknüpften Rechenschritte blau gekennzeichnet sind, während die auf die Hamilton-Matrix in der vibronischen Produktbasis bezogenen Operationen grün eingefärbt sind.

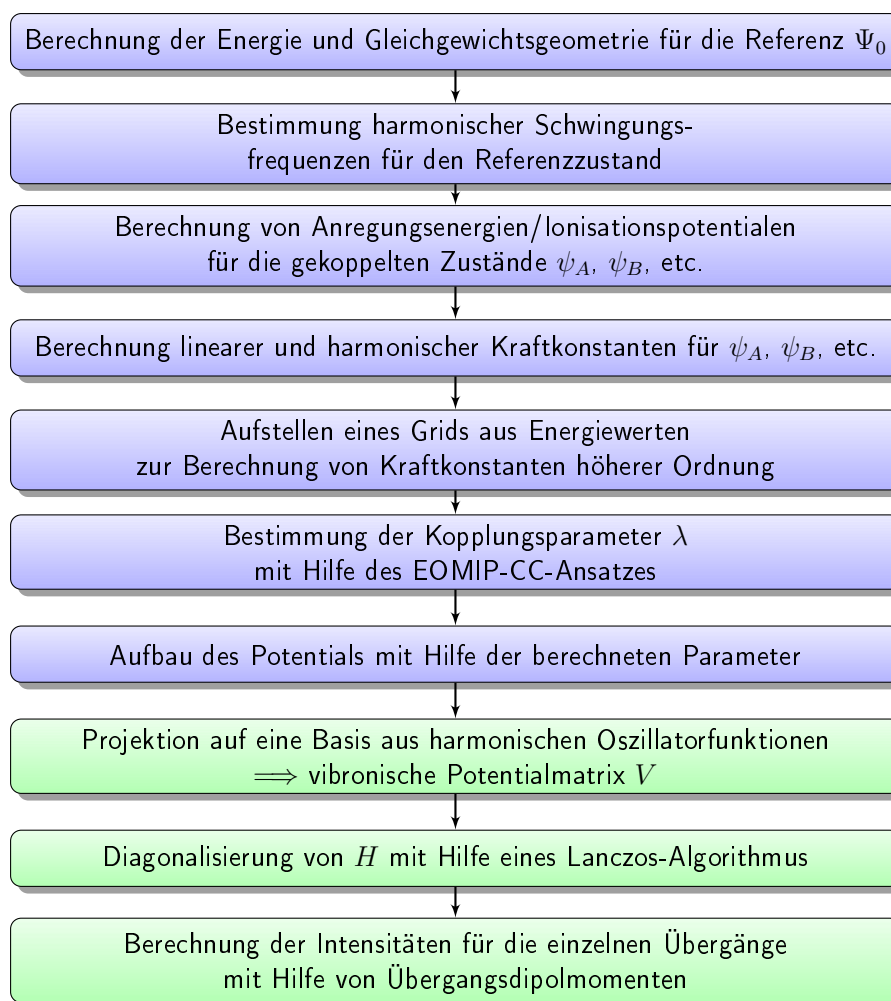


Abbildung VI.6: Simulation von Molekülspektren unter Verwendung des KDC-Ansatzes.

Die Simulation beginnt mit vielen quantenchemischen Einzelberechnungen, bevor eine Kopplung der betrachteten Zustände durch Konstruktion des Potentials V beschrieben werden kann. Zentral ist dabei die Auswahl eines geeigneten Referenzzustands und die möglichst genaue Lösung der elektronischen Schrödingergleichung für diesen Zustand. Weiterhin können über zweite Ableitungen der Energie harmonische Kraftkonstanten für die Referenz Ψ_0 berechnet werden, welche nach einer Normalkoordinatenanalyse die Schwingungsmoden q_i für die Beschreibung des Systems liefern. Für die Beschreibung der Potentialflächen der offenschaligen Systeme geht man prinzipiell analog vor, indem man mit Hilfe quantenchemischer Methoden wie der CC- oder EOMIP-CC-Methode zunächst Energien bzw. Energieabstände sowie Gleichgewichtsgeometrien und harmonische Kraftkonstanten über analytische Ableitungen berechnet.

Um alle betrachteten Zustände in der Normalkoordinatendarstellung der Referenz abzubilden ist eine Koordinatentransformation notwendig. Auf die verschiedenen Möglichkeiten diese Transformation durchzuführen wird in Kapitel VII.2 am Beispiel des HCO_2 -Moleküls näher eingegangen. Mit Hilfe eines Grids aus Energiewerten können auch Kraftkonstanten höherer Ordnungen bestimmt werden um eine noch genauere Beschreibung der offenschaligen Zustände zu erreichen. In vielen Fällen ist jedoch eine Beschreibung in zweiter Ordnung für eine qualitative Beschreibung des vibronischen Problems ausreichend.

Nachdem die Diagonalelemente des Potentials V hinreichend parametrisiert sind, müssen noch die Übergangsmatrixelemente des elektronischen Hamilton-Operators, bzw. deren Ableitungen wie in Abschnitt VI.3 bestimmt werden. Auch hier gilt, dass für eine qualitative Beschreibung meist die Verwendung linearer Kopplungskonstanten ausreichend ist, während in komplizierteren Fällen auch quadratische oder sogar Kopplungskonstanten höherer Ordnungen benötigt werden.

Nachdem das Potential vollständig durch die zuvor bestimmten Parameter definiert ist, wird V in der vollen vibronischen Produktbasis berechnet. Zur Diagonalisierung von H in dieser Basis wird im CFOUR-Modul *sim* das Lanczos-Verfahren¹²⁶ angewandt. Dabei handelt es sich um ein iteratives Verfahren, mit dem man hermitesche Matrizen in symmetrische tridiagonale Matrizen transformiert, welche sich dann sehr einfach und mit wenig Rechenaufwand diagonalisieren lassen. Das bedeutet, dass man vergleichsweise schnell relativ viele Eigenwerte von H bestimmen kann.

Zur Berechnung der Intensitäten für die einzelnen Schwingungsübergänge verwendet man einen Ansatz ausgehend vom Franck-Condon-Prinzip:¹²⁷

$$I \approx |\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle|^2. \quad (\text{VI.32})$$

Dieses besagt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Ausgangszustand Ψ_i nach Ψ_f durch das Übergangsdipolmoment der beiden Zustände bestimmt ist. Im adiabatischen Bild erhält man den Ausdruck

$$\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle = \langle \vartheta_\nu(R) | \vartheta_{\nu'}(R) \rangle \cdot \langle \psi_I | \hat{\mu}_{el} | \psi_J \rangle, \quad (\text{VI.33})$$

da für reine elektronische Übergänge die Kopplung über den Dipoloperator der Kerne entfällt. Im quasidiabatischen Bild lässt man zu, dass der angeregte Zustand über alle

elektronischen Zustände delokalisiert ist:

$$\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle \approx \sum_I \sum_J \sum_\nu C_{I\nu}^{(i)*} C_{J\nu}^{(f)} \langle \psi_I | \hat{\mu}_{el} | \psi_J \rangle \quad (\text{VI.34})$$

mit den Entwicklungskoeffizienten $C_{I\nu}^{(i)}$ und $C_{J\nu}^{(f)}$ (siehe auch Gleichung VI.4), welche aus der Diagonalisierung von H erhalten werden. In Gleichung VI.34 wird ferner ausgenutzt, dass die Schwingungszustände zu verschiedenen Quantenzahlen orthogonal zueinander sind.

VII Simulation von Photoelektronenspektren des HCO_2 -Radikals

Dieses Kapitel beschreibt die Berechnung schwingungsaufgelöster Photoelektronenspektren am Beispiel des HCO_2 -Radikals. Dazu wird zunächst die Beschreibung vibronischer Kopplungen mit Hilfe des in Kapitel VI eingeführten KDC-Modells anhand dieses Moleküls erläutert. Anschließend werden mehrere Varianten des KDC-Modells untersucht und die daraus berechneten Spektren einander gegenübergestellt.

Bei dem Formylradikal HCO_2 handelt es sich um die einfachste Verbindung aus der Stoffklasse der Carboxy-Radikale, welche z.B. als Zwischenprodukte in der Verbrennungschemie eine wichtige Rolle spielen.¹²⁸

Das HCO_2 -Radikal wurde bereits relativ früh in Fluoreszenzexperimenten nachgewiesen

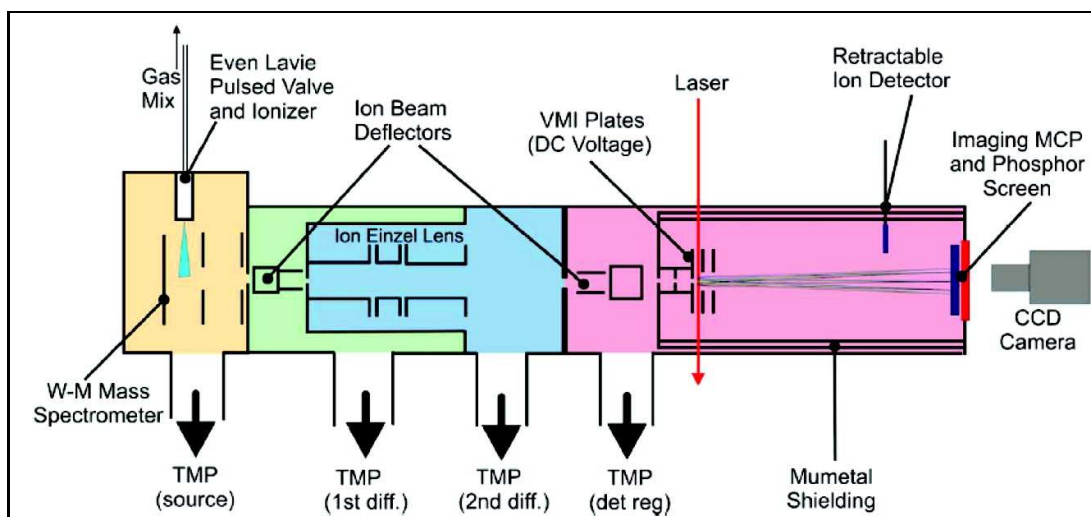


Abbildung VII.1: Schemazeichnung einer SEVI-Apparatur¹³²

und für bestimmte Banden verantwortlich gemacht: Die erste Beobachtung von HCO_2 geht auf Style und Ward im Jahr 1952 zurück.¹²⁹ In diesen Experimenten wurde das Breitband-UV-Anregungsspektrum der Ameisensäure bestimmt und die Autoren ordne-

ten eine Emissionsbande (330 bis 440 nm) dem Formyloxylradikal zu. Lee und Pimentel¹³⁰ ließen CH_2 und O_2 in einer Edelgas-Matrix miteinander reagieren und beobachteten Chemolumineszenz im Bereich von 390 bis 490 nm, welche sie jedoch dem $A' \ ^1A' \rightarrow A^1A''$ -Übergang der Ameisensäure zuordneten. Die Existenz von HCO_2 blieb daher zunächst ungeklärt. Auch Ruscic *et al.*¹²⁸ fanden in einem Photoionisations-Massenspektroskopie-Experiment mit dem Formatanion nur CO_2 sowie das stabilere HOCO -Radikal, schlugen aber vor, Formyloxyl durch die Photoionisation von HCO_2^- zu generieren, da es in der Massenspektroskopie von HCO_2^- schon vor der Detektion zu Dissoziationsreaktionen kommen kann.

Es dauerte bis zum Jahr 1995, bis das Formyloxylradikal mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (PES)²⁵ am Formatanion (HCO_2^-) durch Kim *et al.*¹³¹ eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die Zuordnung des Spektrums erwies sich jedoch aufgrund zweier nahezu entarteter niedrig liegender σ -Zustände (2A_1 und 2B_2) als schwierig. Mit Hilfe der *Slow Electron Velocity-Map Imaging* (SEVI)-Methode¹³² (siehe Abbildung VII.1¹³²) wurden von Garand *et al.* 2009 Photoelektronenspektren mit höherer Auflösung aufgenommen,¹³³ welche einen besseren Einblick in die energetische Struktur des Formyloxylradikals erlauben (siehe Abbildung VII.2^{131,133}). Die Berechnung des PES unter Verwendung quantenchemischer Methoden sowie die Konstruktion eines geeigneten Modellpotentials spielte dabei eine zentrale Rolle für die Zuordnung der schwingungsaufgelösten Banden.

Dieses Kapitel behandelt die Konstruktion eines Modellpotentials für das HCO_2 -Radikal und diskutiert den Einfluss verschiedener Näherungen (siehe auch Abschnitt VI.2) auf die erreichbare Genauigkeit um so zu einer Abschätzung über die allgemeine Anwendbarkeit des Modells zu gelangen. Anhand des Vergleichs mit dem experimentell bestimmten PES werden die Leistungsfähigkeit, aber auch die Grenzen des KDC-Modells aufgezeigt und die erhaltenen Erkenntnisse über die Struktur des Formyloxylradikals erläutert.

VII.1 Elektronische Zustände des HCO_2 -Radikals

Für die Quantenchemie war das HCO_2 -Radikal schon früh von großem Interesse aufgrund seiner niedrig liegenden elektronischen Zustände und seiner Tendenz zur Symmetriebrechung, wenn die Berechnungen nicht mit geeigneten, hochgenauen Methoden durchgeführt werden.^{134,135} Über erste Hartree-Fock-SCF-Berechnungen zu HCO_2 wurde bereits 1963¹³⁶ berichtet. In den 1980er Jahren waren dann erstmals hochgenaue Berechnungen zum besseren Verständnis der Elektronenstruktur möglich. Doch auch hier war es von der Wahl

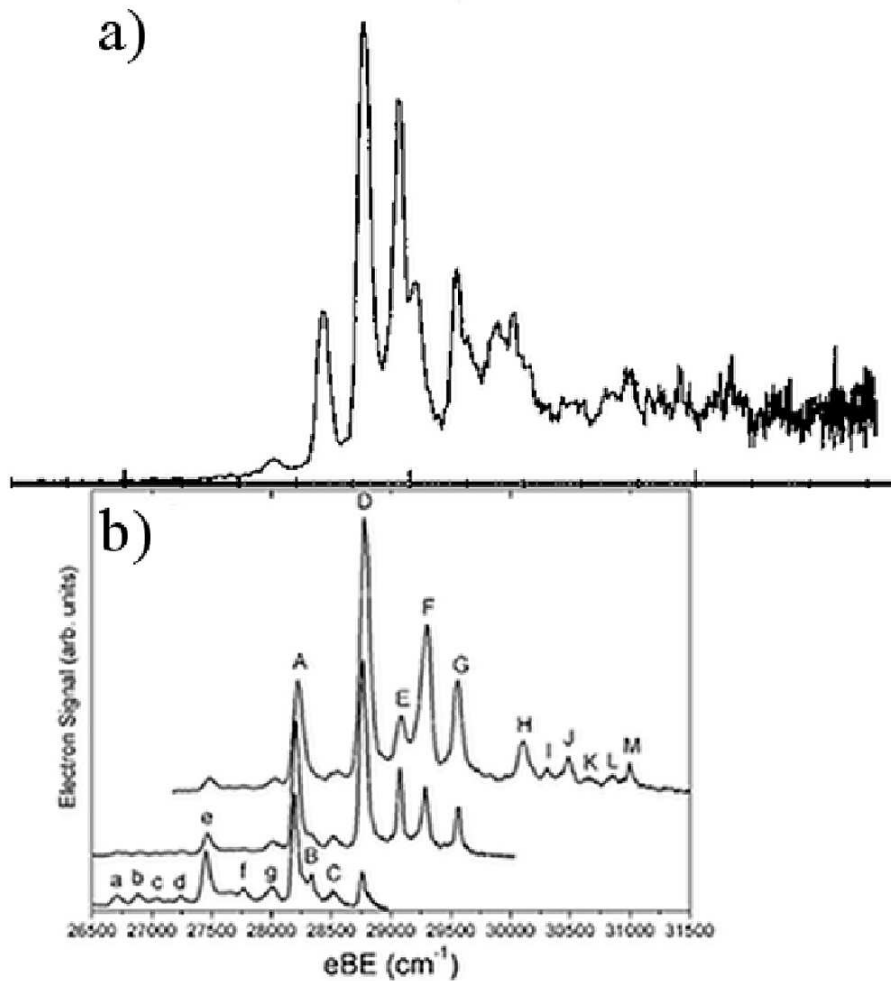


Abbildung VII.2: Vergleich der experimentellen Spektren von a) Kim *et al.*¹³¹ (1995, gespiegelt) und b) Garand *et al.*¹³³ (2010)

der Methode abhängig, welcher der beiden niedrig liegenden Zustände als Grundzustand gefunden wurde. Eine von Peyerimhoff *et al.*¹³⁷ publizierte MRCI-Studie liefert einen 2B_2 -Grundzustand, ebenso wie die von Feller *et al.*¹³⁸ durchgeführte Multikonfigurations-SCF/CI-Berechnung im gleichen Jahr. 1994 fanden Rauk *et al.* in MP2-Berechnungen einen 2A_1 -Grundzustand, schlossen aber im Vergleich mit anderen Methoden auf eine Quasientartung des 2B_2 - und 2A_1 -Zustands.¹³⁹ Im Photoionisationsexperiment von Kim *et al.* wurde die Grundzustandsbande dem 2A_1 -Zustand zugeordnet. Die Differenz zum 2B_2 -Zustand betrug dabei aber lediglich 0.027 eV. Oberhalb dieser beiden Zustände findet man experimentell einen 2A_2 -Zustand (bei 0.536 eV), welcher ebenfalls durch Entfernen ei-

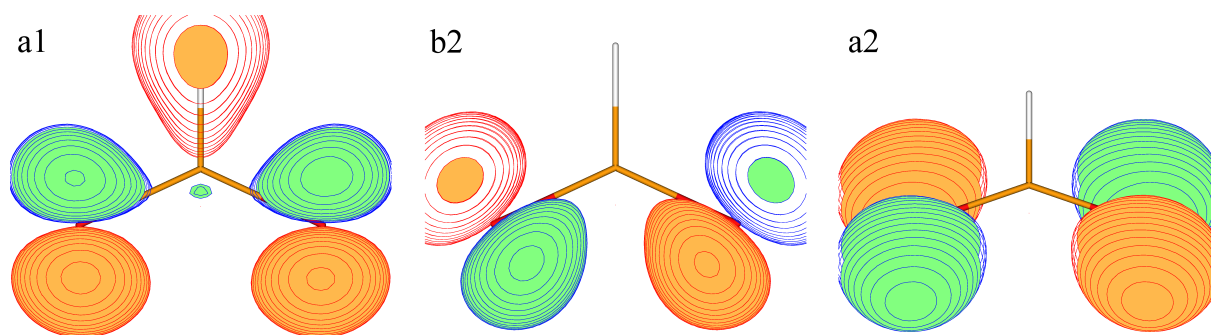


Abbildung VII.3: Darstellung der energetisch höchsten besetzten Molekülorbitale des Formyloxyradikals mit Hilfe von MOLDEN ausgehend von einer HF-SCF/ANO1-Rechnung. Die gezeigte Einhüllende ergibt sich durch alle Punkte, an denen das Orbital einen Wert von 0.08 a.u. (grün) bzw. -0.08 a.u. (orange) besitzt.

nes Elektrons aus dem $1a_2$ -Molekülorbital erhalten werden kann (siehe Abbildung VII.3). Allenfalls von theoretischem Interesse sind die weiteren höher angeregten Zustände, wie z.B. der 2B_1 -Zustand etwa 3 eV oberhalb des 2A_1 -Grundzustands.

VII.2 Modellpotential für das Formyloxyradikal

Betrachtet man HCO_2 innerhalb der Punktgruppe C_{2v} , so ergeben sich sechs Schwingungsmoden (siehe Abbildung VII.4¹³³): Die CH-Streckschwingung ν_1 , die symmetrische CO-Streckschwingung ν_2 und die OCO-Scherschwingung ν_3 (alle A_1 -Symmetrie), die “Out-of-plane”-Schwingung ν_4 (B_1 -Symmetrie), die asymmetrische CO-Bindungsschwingung ν_5 sowie die HCO-Winkelschwingung ν_6 (B_2 -Symmetrie). Die Moden ν_5 und ν_6 vom B_2 -Typ koppeln innerhalb des KDC-Modells den 2A_1 -Grundzustand¹³¹ mit dem niedrig liegenden 2B_2 -Zustand. Weiterhin wird dieser 2B_2 -Zustand über ν_4 mit dem etwa um 0.5 eV höher gelegenen 2A_2 -Zustand gekoppelt. Letzterer wird wegen der schwachen Kopplung nicht in die Berechnungen für das Modellpotential miteinbezogen, allerdings liefert diese Kopplung einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Nullpunktschwingungsenergie von HCO_2 .¹³³

Das quasidiabatische Potential (vgl. Gleichung VI.11) ist damit durch

$$V = \begin{pmatrix} A & X \\ X & B \end{pmatrix} \quad (\text{VII.1})$$

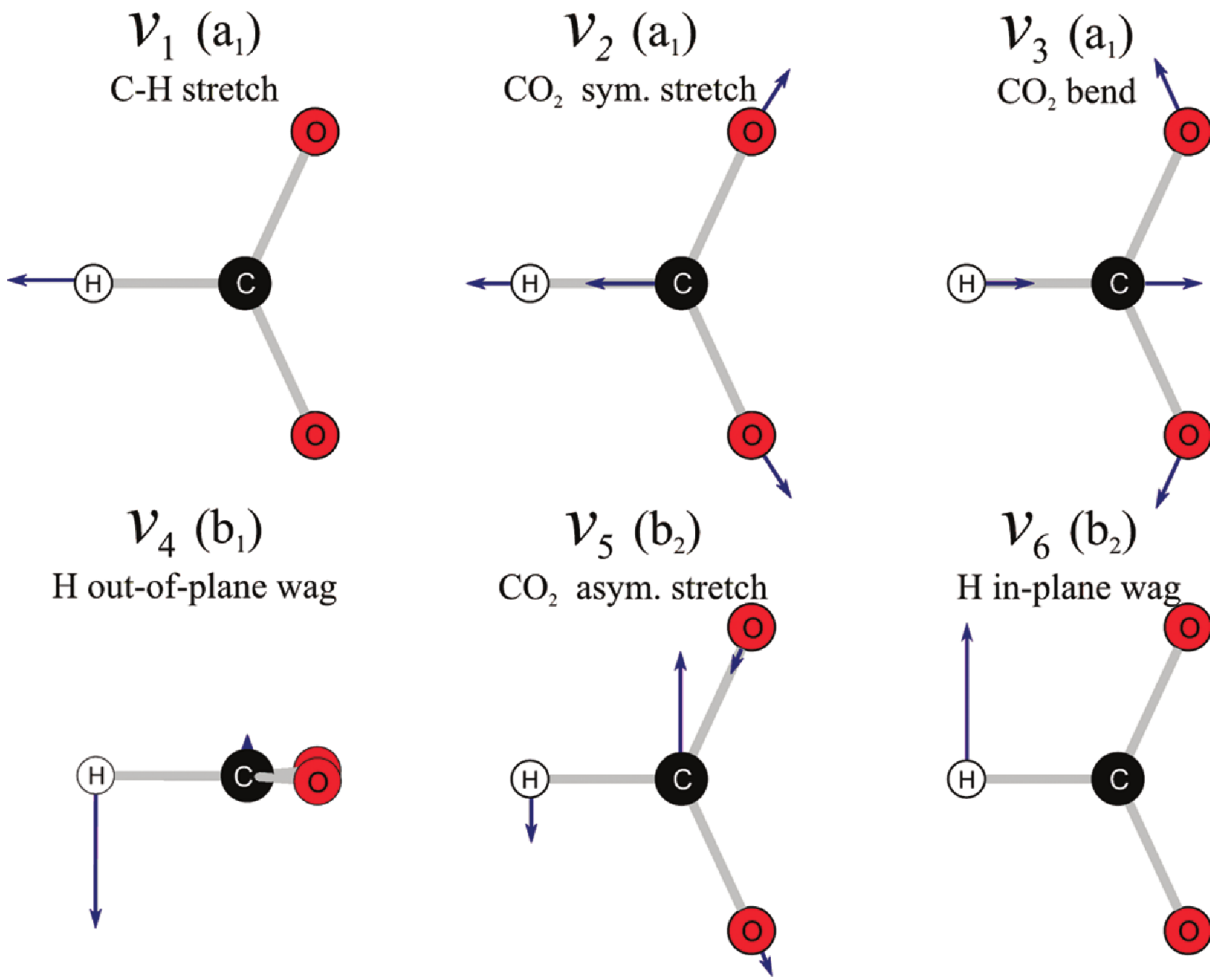


Abbildung VII.4: Schwingungsmoden des HCO₂-Radikals

gegeben. Die Potentiale der beiden Zustände werden durch folgende Gleichungen beschrieben

$$A = \Delta_0^{A_1} + \sum_i F_i^{A_1} q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij}^{A_1} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk}^{A_1} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} F_{ijkl}^{A_1} q_i q_j q_k q_l, \quad (\text{VII.2})$$

$$B = \Delta_0^{B_2} + \sum_i F_i^{B_2} q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij}^{B_2} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk}^{B_2} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} F_{ijkl}^{B_2} q_i q_j q_k q_l \quad (\text{VII.3})$$

und liefern die Diagonalbeiträge. Der Ausdruck

$$X = \sum_i \lambda_i^{A_1 B_2} q_i + \sum_{ij} \lambda_{ij}^{A_1 B_2} q_i q_j \quad (\text{VII.4})$$

beschreibt die Kopplung der beiden nahezu entarteten Zustände über die Schwingungen mit B_2 -Symmetrie. Weiterhin werden zur Vereinfachung, wie bereits in Abschnitt VI.2 beschrieben, für die Diagonalelemente nur solche kubischen und quartischen Kraftkonstanten berücksichtigt, welche sich auf totalsymmetrische Koordinaten (q_1 , q_2 und q_3) beziehen.

VII.2.1 Bestimmung der Kraftkonstanten für die vertikale Parametrisierung

Die Parameter, welche in das Potential eingehen, können auf verschiedene Arten berechnet werden. Für die sogenannte vertikale Parametrisierung, die in den letzten Jahren häufig erfolgreich innerhalb des *Quadratic Vibronic Coupling* (QVC)-Ansatzes verwendet wurde,^{140,141} werden die Kraftkonstanten $F_{ij\dots}$ als Ableitungen der Energie an der Referenzgeometrie bezüglich bestimmter Normalkoordinaten q_i , q_j , usw. berechnet:

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{R_0}, \dots \quad (\text{VII.5})$$

(siehe auch Gleichung VI.12). Die Diagonalisierung der Potentialmatrix V liefert die Energien der vibronischen Zustände und man erhält dadurch genau die adiabatischen Potentiale der verschiedenen Zustände in der Nähe der Referenzgeometrie. Diese Parametrisierung kann allerdings problematisch sein, wenn die Radikalzustände und deren adiabatische Potentialflächen nahe der Minima nicht gut durch die Schwingungsmoden und die Geometrie der Referenz beschrieben werden. Für Prozesse, bei denen die Änderung der Geometrie zwischen dem Referenzzustand und den betrachteten Radikalzuständen klein sind, liefert die vertikale Parametrisierung in der Regel gute Ergebnisse. Für Moleküle mit merklich größeren Änderungen der Geometrie ermöglicht nur eine andere Parametrisierung eine sinnvolle Beschreibung der koppelnden Zustände.

VII.2.2 Bestimmung der adiabatischen Kraftkonstanten

Einen alternativen Ansatz bietet die sogenannte adiabatische Parametrisierung, bei der die Kraftfelder an den Minima der radikalischen Zustände berechnet und dann in die durch die Normalkoordinaten des Referenzzustands definierte Darstellung transformiert werden. Finden die Auslenkungen aus der Referenzgeometrie so statt, dass die Punkt-

gruppensymmetrie der Referenz erhalten bleibt, dann lassen sich die diabatischen Kraftkonstanten $F_{ij\dots}$ durch eine einfache lineare Transformation aus den an den Minima der Radikalzustände berechneten Kraftkonstanten $\tilde{F}_{ij\dots}$ bestimmen:

$$F_i = -\sum_j \tilde{F}_{ij} q_j^e - \frac{1}{2} \sum_{jk} \tilde{F}_{ijk} q_j^e q_k^e - \frac{1}{6} \sum_{jkl} \tilde{F}_{ijkl} q_j^e q_k^e q_l^e \quad (\text{VII.6})$$

$$F_{ij} = \tilde{F}_{ij} - \sum_k \tilde{F}_{ijk} q_k^e - \frac{1}{2} \sum_{kl} \tilde{F}_{ijkl} q_k^e q_l^e \quad (\text{VII.7})$$

$$F_{ijk} = \tilde{F}_{ijk} - \sum_l \tilde{F}_{ijkl} q_l^e \quad (\text{VII.8})$$

$$F_{ijkl} = \tilde{F}_{ijkl}. \quad (\text{VII.9})$$

Der Koordinatenvektor q^e bezeichnet dabei die Auslenkungen ausgehend von der Referenzgeometrie R_0 . Diejenigen Kraftkonstanten, deren Moden (im Fall der 2A_1 - und 2B_2 -Zustände von HCO₂, d.h. also ν_5 und ν_6) zur vibronischen Kopplung beitragen, werden mit Hilfe von Gleichung VI.13 bestimmt.¹⁴⁰ Diese Vorgehensweise ist konsistent mit der Berechnung der übrigen Kraftkonstanten, denn die Potentialhyperflächen der betrachteten Zustände werden mit guter Genauigkeit wiedergegeben. Allerdings liefert diese Berechnungsart nur dann die direkt berechneten Werte für die adiabatischen Kraftkonstanten f_{55} , f_{56} und f_{66} , wenn die vertikale Energiedifferenz zwischen den betrachteten 2A_1 - und 2B_2 -Zuständen aus dem Hamilton-Modellpotential derjenigen aus den *ab initio*-Berechnungen gleicht. Ist dies nicht der Fall, besteht die bessere Variante darin, die Energiedifferenz aus dem Modellpotential zu verwenden, welche nur auf den totalsymmetrischen Kraftfeldern der beiden Zustände beruht (siehe Gleichung VI.13). Durch diese Vorgehensweise erhält man das *ab initio*-Kraftfeld für die Kopplungsmoden zurück. Zusammen mit der Parametrisierung, welche im vorangehenden Kapitel (VI.2) geschildert wurde, ist so gewährleistet, dass die harmonischen Kraftfelder der radikalischen Zustände, welche mit Hilfe des Modellpotentials erhalten werden, denen aus *ab initio*-Berechnungen gleichen. Während die Abweichungen zwischen beiden Bestimmungsmethoden vermutlich klein sind, wenn in der Entwicklung in Gleichung VII.2 quartische Terme berücksichtigt werden, können sie bei einem früheren Abbruch der Entwicklung für die Diagonalterme eine entscheidende Rolle spielen.

VII.2.3 Bestimmung der Kopplungskonstanten

Wie bereits in Abschnitt VII.2.1 bemerkt wurde, werden die linearen und bilinearen Kopplungskonstanten im “vertikalen Bild” an der Geometrie des Anions berechnet. Im “adiabatischen Bild” ist die Vorgehensweise zunächst unklar, da jeder elektronische Zustand seine eigene Referenzgeometrie besitzt. Die gewünschte Beschreibung ist demnach nicht eindeutig, aber man kann fordern, dass die Kopplungsterme im Potential mit den *ab initio*-Werten am Minimum der C_{2v} -Geometrien der radikalischen Zustände übereinstimmen. Die von den Koordinaten abhängige Kopplungskonstante für die Mode q_i wird in dieser Näherung durch

$$\lambda_i(\mathbf{q}) = \lambda_i^0 + \sum_{\substack{j, \\ \text{tot. sym.}}} \lambda_{ij} q_j. \quad (\text{VII.10})$$

bestimmt. Daher müssen für die Kopplungsparameter der beiden Zustände A und B die folgenden Gleichungen erfüllt sein:

$$\lambda_i(\mathbf{q}^A) = \lambda_i^0 + \lambda_{i1} q_1^A + \lambda_{i2} q_2^A + \lambda_{i3} q_3^A, \quad (\text{VII.11})$$

$$\lambda_i(\mathbf{q}^B) = \lambda_i^0 + \lambda_{i1} q_1^B + \lambda_{i2} q_2^B + \lambda_{i3} q_3^B. \quad (\text{VII.12})$$

λ_i^0 ist dabei die Kopplungskonstante an der vertikalen Geometrie (hier eine Unbekannte) und die Koordinaten $\mathbf{q}^A [\equiv (q_1^A, q_2^A, q_3^A)]$ und $\mathbf{q}^B [\equiv (q_1^B, q_2^B, q_3^B)]$ entsprechen den Geometrien für die Zustände A und B an den Minima der diabatischen Potentiale. Die Koordinatenvektoren und die Kopplungskonstanten an den diabatischen Minima werden aus quantenchemischen Berechnungen erhalten, während alle anderen Parameter in einem Fit-Prozess ermittelt werden. Damit übersteigt jedoch die Zahl der Unbekannten in Gleichung VII.11 und VII.12 die der vorhandenen Bestimmungsgleichungen und es ist daher erforderlich Annahmen zu machen:

$$\lambda_i(\mathbf{q}^A) = \lambda_i^0 + \alpha (\lambda_{i1}^0 q_1^A + \lambda_{i2}^0 q_2^A + \lambda_{i3}^0 q_3^A), \quad (\text{VII.13})$$

$$\lambda_i(\mathbf{q}^B) = \lambda_i^0 + \alpha (\lambda_{i1}^0 q_1^B + \lambda_{i2}^0 q_2^B + \lambda_{i3}^0 q_3^B). \quad (\text{VII.14})$$

Bei λ_{ij}^0 handelt es sich um bilineare Konstanten, welche an der Geometrie des Anions bestimmt werden (und für die vertikale Parametrisierung verwendet werden). α ist ein empirischer Skalierungsfaktor, welcher die lineare Abhängigkeit der $\lambda_i(\mathbf{q}^X)$ von den Koordinaten ausdrückt. Der durch VII.13 und VII.14 gegebene Satz von Gleichungen kann auf

einfache Weise für die beiden unbekannt Parameter α und λ_i^0 gelöst werden. Daraufhin verwendet man die erhaltenen λ_i^0 zusammen mit den skalierten (Multiplikation mit α) bilinearen Konstanten λ_{ij} in der Hamilton-Matrix. Durch die Kopplungskonstanten λ_i^0 und λ_{ij} ist es somit möglich, die effektive Kopplungsstärke abhängig von der Geometrie zu variieren.

VII.2.4 Details der quantenchemischen Berechnungen

Zur Bestimmung der vertikalen und adiabatischen Potentialflächen entlang der totalsymmetrischen Kernkoordinaten wurden CCSD(T)-Rechnungen unter Verwendung eines *atomic natural orbital* (ANO)-Basissatzes¹⁴² durchgeführt. Die Basis wurde für C und O auf die Funktionen $4s3p2d1f$ beschränkt und für H auf $4s2p1d$ (entspricht etwa einer *triple-zeta*-Beschreibung für die Valenzelektronen) und wird im Folgenden mit ANO1 bezeichnet. Für alle Berechnungen, die mit der ANO1-Basis durchgeführt wurden, wurde auf die Berücksichtigung von Innerschalenkorrelationsbeiträgen verzichtet. Die Geometrien der beiden Zustände wurden ebenfalls mit Hilfe einer CCSD(T)/ANO1-Optimierung bestimmt und auch die Kraftkonstanten F_i und F_{ij} (beachte Gleichung VII.6 ff im adiabatischen Fall) wurden unter Verwendung von Energieableitungen im CCSD(T)-Ansatz und einer ANO1-Basis berechnet. Die kubischen und quartischen Konstanten konnten durch einen Polynomfit an einem $9 \times 9 \times 9$ -Energieraster zu Abständen von bis zu $q = 0.4$ entlang der Normalkoordinaten des Referenzzustands bestimmt werden.

Die linearen Kopplungskonstanten der Radikalzustände wurden mit Hilfe der EOMIP-CCSD-Methode unter Verwendung eines *double zeta*-Basissatzes mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen (DZP)¹⁴³ analytisch über Gleichung VI.24 berechnet.⁴⁹ Die bilinearen Kopplungskonstanten λ_{ij} , welche mit einem Index einer totalsymmetrischen Koordinate zugeordnet sind, wurden durch numerische Ableitung der λ_i nach der totalsymmetrischen Koordinate berechnet.

Alle Berechnungen wurden mit Hilfe des Quantenchemieprogrammpakets CFOUR⁵⁰ durchgeführt. Die Simulation der Spektren erfolgt mit Hilfe des Moduls *sim* von John F. Stanton, welches Teil der Entwicklerversion von CFOUR ist.

VII.3 Spektrensimulationen für das HCO₂-Radikal

VII.3.1 Parametrisierungen

Um die Abhängigkeit der Lage der Energieniveaus und des Aussehens der Spektren von der Art der Parametrisierung zu überprüfen, wurde eine Reihe verschiedener Varianten für die quasidiabatische Potentialmatrix verwendet.

In der ersten, sogenannten vertikalen Parametrisierung (VP4), wurden die linearen, quadratischen, kubischen und quartischen Kraftkonstanten (auf den Diagonalblöcken des Potentials), welche nur von totalsymmetrischen Koordinaten abhängig sind, an der Geometrie des Anions berechnet. Die zweite Parametrisierung mit Kraftkonstanten bis einschließlich vierter Ordnung, bestimmt an den Minima der einzelnen Zustände über Gleichung VII.6, bezeichnet man in analoger Weise als adiabatische Parametrisierung AP4. Alle Parameter, welche in den Hamilton-Matrizen verwendet werden, sind in den Tabellen VII.1 und VII.2 aufgeführt.

Beide Parametrisierungen führen im Grenzfall eines quartischen Potentials zu nahezu identischen Ergebnissen. Anhand der Unterschiede zwischen beiden Sätzen von Parametern werden somit die Abweichungen von dieser idealisierten Situation sichtbar.

Verwendet man als Näherung ein harmonisches Potential, d.h. nur die Kraftkonstanten F_i und F_{ij} , bestimmt an der Referenzgeometrie, so kann man diese als vertikale Parametrisierung mit Kraftkonstanten bis zweiter Ordnung (VP2) benennen.

Ein in gleicher Weise vereinfachtes Potential, in welchem die harmonische Näherung für die adiabatische Potentialfläche verwendet wird (siehe z.B. auch in Referenz 140) wird in unserem Kontext mit AP2 bezeichnet:

$$F_i = - \sum_j \tilde{F}_{ij} q_j^e, \quad (\text{VII.15})$$

$$F_{ij} = \tilde{F}_{ij}. \quad (\text{VII.16})$$

Als weiterer Vergleichspunkt dient eine lineare Beschreibung (*linear vibronic coupling*, LVC), wo nur die linearen Terme F_i , bestimmt an der Geometrie des Anions (identisch zu VP2), in die Diagonalblöcke aufgenommen werden. Als quadratische Kraftkonstanten dienen hingegen die des Anions.

Die Kopplungskonstanten in all diesen Parametrisierungen werden wie folgt verwendet: In allen Beschreibungen abgesehen von LVC werden sowohl lineare als auch bilineare Kopplungskonstanten berücksichtigt. Innerhalb der adiabatischen Parametrisierungen,

Tabelle VII.1: Diabatische Kraftkonstanten zur adiabatischen und vertikalen Parametrisierung in cm^{-1}

	adiabatisch		vertikal			adiabatisch		vertikal	
	2A_1	2B_2	2A_1	2B_2		2A_1	2B_2	2A_1	2B_2
F_1	158	921	162	959	F_{223}	133	130	113	109
F_2	1051	-1031	1036	-1070	F_{233}	-12	50	-24	18
F_3	1025	-1752	1021	-1753	F_{1111}	1062	1528	1196	1231
F_{11}	2662	2803	2656	2799	F_{2222}	-3	45	12	8
F_{22}	1019	1438	1007	1455	F_{3333}	-8	15	7	4
F_{33}	712	433	719	427	F_{1112}	-80	-113	-72	-99
F_{12}	35	-103	43	-109	F_{1113}	-23	-35	-22	-29
F_{13}	36	31	40	-3	F_{1122}	3	0	-5	5
F_{23}	-185	-13	-203	29	F_{1133}	5	0	4	0
F_{111}	-2147	-1973	-2140	-2027	F_{1123}	3	0	0	0
F_{222}	-168	-247	-162	-218	F_{1222}	8	5	10	12
F_{333}	9	7	26	19	F_{1223}	-1	9	4	7
F_{112}	228	164	220	165	F_{1233}	-9	2	-5	-3
F_{113}	65	58	62	58	F_{1333}	-4	2	-5	-4
F_{122}	-81	-55	-75	-54	F_{2223}	-28	-31	-31	-38
F_{133}	5	-19	62	2	F_{2233}	19	-19	3	-4
F_{123}	-40	-42	-33	-35	F_{2333}	10	-6	8	8

Tabelle VII.2: Quasidiabatische Kopplungskonstanten λ für die Kopplungsmoden ν_5 und ν_6 in cm^{-1} .

	$\lambda_{\text{adiabatisch}}$	$\lambda_{\text{vertikal}}$
λ_5	2115	2198
λ_{15}	-13	-34
λ_{25}	1	2
λ_{35}	2	5
λ_6	894	840
λ_{16}	16	15
λ_{26}	-163	-156
λ_{36}	-93	-89

d.h. AP2 und AP4, werden diese so bestimmt (siehe Gleichung VII.13), dass die linearen Kopplungskonstanten λ_i an den Minima der radikalischen Zustände genau den *ab initio*-Werten entsprechen. In VP2 und VP4 hingegen werden die linearen und bilinearen Kopplungskonstanten an der Anionengeometrie berechnet. Dies ist auch der Fall im LVC-Modell, hier allerdings beschränkt auf die beiden linearen Terme λ_5 und λ_6 .

VII.3.2 Aufbau und Vergleich der Potentialflächen

Die Parameter, welche die adiabatischen Potentialflächen zu den 2A_1 - und 2B_2 -Zuständen von HCO_2 beschreiben, werden in Tabelle VII.3 und VII.4 aufgeführt. Tabelliert sind die harmonischen Frequenzen, die Geometrien der Zustände bezüglich der Normalkoordinaten des Anions und Energiedifferenzen. Tabelle VII.4 enthält die Geometrien und Energien des Minimums auf der Naht der konischen Durchschneidungen zwischen den beiden betrachteten Zuständen. Als vertikale Energiedifferenz zwischen den Zuständen wurde der unkorrigierte *ab initio*-Wert von 1337 cm^{-1} angenommen.

Tabelle VII.3: Verschiedene Parametrisierungen der Potentialflächen für HCO_2 . Gegeben sind die Abstände q_i^e von der Referenzgeometrie (in Einheiten der Normalkoordinaten des Anions), harmonische Frequenzen ν_i in cm^{-1} , Stabilisierungsenergien E_{stab} (die Differenz zwischen der Geometrie des Anions und den Gleichgewichtsgeometrien), relative adiabatische Energien E_{rel} und die vertikalen Energiedifferenzen Δ_e (alle in cm^{-1}) an den Gleichgewichtsgeometrien.

	2A_1						2B_2					
	LVC	VP2	VP4	AP2	AP4	<i>ab initio</i>	LVC	VP2	VP4	AP2	AP4	<i>ab initio</i>
q_1^e	-0.062	-0.011	0.027	a	a	0.075	-0.365	-0.314	-0.246	a	a	-0.245
q_2^e	-0.768	-1.394	-1.596	a	a	-1.594	0.793	0.631	0.413	a	a	0.437
q_3^e	-1.347	-1.813	-2.004	a	a	-1.998	2.313	4.061	3.567	a	a	3.524
ν_1	2631	2644	2378	a	a	2333	2631	2715	3104	a	a	3106
ν_2	1349	1186	1178	a	a	1176	1349	1398	1496	a	a	1474
ν_3	758	704	650	a	a	655	758	568	626	a	a	644
ν_5	1445	1400	1410	a	a	1656	1446	1514	1499	a	a	1292
ν_6	125i	852i	760i	a	a	153i	372	1052	933	a	a	1093
E_{stab}	-1090	-1648	-1769	-1642	-1775	-1768	-2626	-4047	-3646	-4094	-3628	-3634
E_{rel}	199	1062	540	1115	516	539	0	0	0	0	0	0
Δ_e	6774	9830	10904	13105	10566	10945	7039	13004	10792	10748	10709	10866

^a Stimmt per Definition mit dem *ab initio*-Wert überein.

Tabelle VII.4: Verschiedene Parametrisierungen der Potentialflächen für HCO_2 . Gegeben sind die Geometrien auf dem Minimum der Naht (C_{2v} -Symmetrie) der konischen Durchschneidung bezüglich der Normalkoordinaten der Referenz und die Energie des Minimums (in cm^{-1}) relativ zum 2A_1 -Zustand an der Geometrie des Anions.

	Minimum der Naht konischer Durchschneidungen					
	LVC	VP2	VP4	AP2	AP4	<i>ab initio</i>
q_1^{xs}	-0.208	-0.198	-0.184	-0.261	-0.179	-0.184
q_2^{xs}	-0.010	-0.026	-0.027	0.058	-0.040	-0.026
q_3^{xs}	0.430	0.436	0.440	0.347	0.452	0.440
E^{xs}	522	506	509	398	512	510

Alle hier verwendeten Modelle – LVC, VP2, VP4, AP2 und AP4 – liefern das gleiche qualitative Bild der Potentialflächen für die beiden betrachteten Zustände. Insbesondere die energetische Separation zwischen dem 2A_1 - und dem 2B_2 -Zustand, welche an der Anionengeometrie nur etwa 0.15 eV beträgt, ist um eine Größenordnung größer an den zugehörigen diabatischen Minima der Zustände. Des Weiteren sagen alle Modelle voraus, dass das Minimum auf der 2B_2 -Potentialfläche unter der tiefsten Energie im C_{2v} -Unterraum der 2A_1 -Potentialfläche liegt. Dabei berechnet man mit Hilfe der beiden Parametrisierungen vierter Ordnung adiabatische Aufspaltungen von etwa 540 cm^{-1} . Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass diese Anordnung im Widerspruch zu der bisherigen Zuordnung¹³¹ (sowohl experimentell als auch berechnet) steht.

Der 2A_1 -Zustand besitzt in allen verwendeten Modellen keine Gleichgewichtsgeometrie mit C_{2v} -Symmetrie, sondern man findet für die C_{2v} -Struktur mit der niedrigsten Energie immer eine imaginäre Schwingungsfrequenz für die Mode q_6 (B_2 -Symmetrie). Diese koppelt den 2A_1 -Zustand mit dem 2B_2 -Zustand, woraus eine verzerrte Molekülstruktur und eine Potentialfläche mit zwei äquivalenten Energieminima resultieren. Die Stabilisierungsenergie, welche sich aus dieser Verzerrung ergibt, ist allerdings sehr klein.¹³³ Die Energiedifferenz für die beiden adiabatischen Parametrisierungen beträgt jeweils weniger als 5 cm^{-1} . Die Stabilisierungsenergien, die mit einer Verzerrung des 2A_1 -Zustands einhergehen und unter Verwendung der vertikalen Parametrisierungsmodelle VP2 und VP4 erhalten werden, weichen mit 380 und 300 cm^{-1} beträchtlich von dieser Beschreibung ab. Das LVC-Modell liefert für den 2A_1 -Zustand keine gute Beschreibung und sagt diese nur als Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate, die die beiden Zustände verbindet, voraus (siehe Abbildung VII.5). Im Gegensatz zu allen anderen Potentialen, welche eine

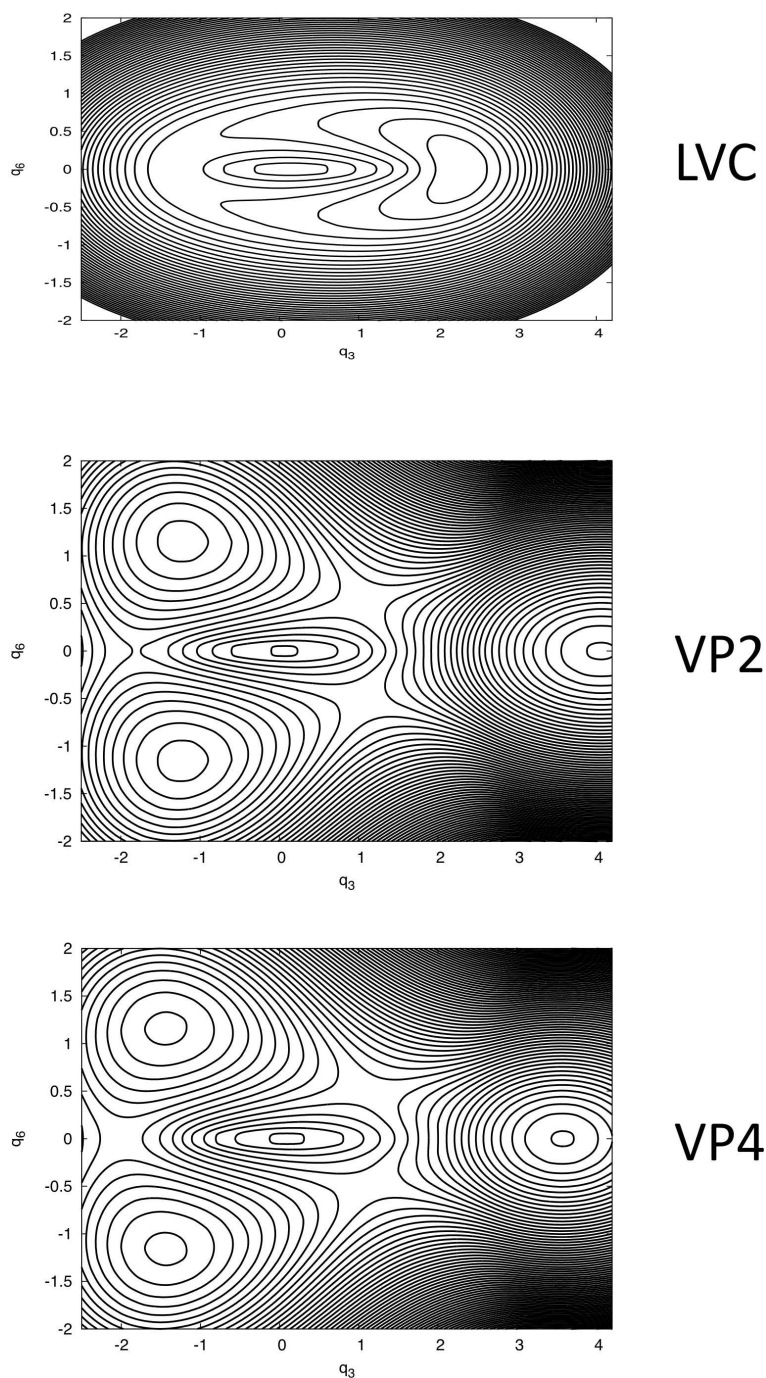


Abbildung VII.5: Untere Ebene der adiabatischen Potentialfläche von HCO_2 , berechnet mit Hilfe verschiedener vertikaler Parametrisierungen. Auf der LVC-Potentialfläche kann man sich monoton "bergab" von der C_{2v} 2A_1 -Geometrie (links) zum 2B_2 -Minimum (rechts) bewegen, während die 2A_1 - und 2B_2 -Bereiche im VP2- und VP4-Modell durch Pseudorotationsbarrieren getrennt sind. Die Konturen sind im Abstand von 50 cm^{-1} -Intervallen gezeichnet.

deutliche Pseudorotationsbarriere zwischen der 2A_1 - und 2B_2 -Region der Potentialfläche voraussagen, fehlt diese völlig im LVC-Modell, da insgesamt die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen drastisch unterschätzt wird.

Auch die relativ großen Stabilisierungsenergien, die unter Verwendung des VP2- und VP4-Modells erhalten werden, erscheinen unrealistisch, denn mit AP2 und AP4, wo die Potentialfläche bis zur quadratischen bzw. quartischen Ordnung am stationären Punkt des 2A_1 -Zustands beschrieben wird, erhält man wesentlich kleinere Stabilisierungsenergien. Die hohen Stabilisierungsenergien stellen demnach Artefakte dar, welche mit Abweichungen in der Qualität der berechneten Potentiale bei Geometrien weit entfernt von der Anionen-geometrie (Grundlage der vertikalen Parametrisierungen) einhergehen. In Anbetracht der sehr genauen Reproduktion des experimentellen Spektrums durch das hier verwendete *ab initio*-Potential ist es wahrscheinlich, dass die kleine Vertiefung im adiabatischen Potential des 2A_1 -Zustands tatsächlich existiert. D.h. der 2A_1 -Grundzustand des HCO_2 -Moleküls besitzt aus theoretischer Sichtweise keine C_{2v} -Symmetrie. Vom spektroskopischen Standpunkt aus betrachtet ist die Energiedifferenz zwischen dem C_{2v} - und dem C_s -Minimum auf der Potentialfläche aber so gering, dass die Nullpunktschwingungsenergie weit darüber liegt. Es lässt sich demnach weder mit Hilfe des Experiments noch mit den vorliegenden Berechnungen genau bestimmen, ob die exakte adiabatische Potentialfläche ein C_{2v} - oder ein C_s -Minimum besitzt, denn es gibt keinen spektroskopischen Hinweis auf die langsame und kontinuierliche Verschiebung der vibronischen Niveaus, die mit einer Veränderung der Kopplungsstärke von "noch C_{2v} " zu der durch die Berechnungen beschriebenen C_s -Situation einhergeht. Es kann lediglich daraus geschlossen werden, dass die Potentialfläche des Grundzustands in Richtung der asymmetrischen Streckenschwingung sehr flach ist. Diese Abweichung vom erwarteten Verhalten stellt kein durch Symmetriebrechungseffekte verursachtes Artefakt dar, sondern wird durch eine sogenannte pseudo-Jahn-Teller-Kopplung¹⁴⁴ hervorgerufen, welche aufgrund der Außerdiagonalterme in der vibronischen Hamilton-Matrix auftritt.

Zusätzlich erwähnenswert ist, dass die Potentialfläche des 2A_1 -Zustands viel stärker durch die vibronische Wechselwirkung beeinflusst wird als der 2B_2 -Zustand, für den beide b_2 -Frequenzen größer als 1000 cm^{-1} sind und der sich eher starr verhält. Dabei sind die vertikalen Abstände zwischen beiden Zuständen an den 2A_1 - und 2B_2 -Minima vergleichbar groß. Daran erkennt man die Geometrieabhängigkeit der Kopplung zwischen den Zuständen, denn besonders die lineare Kopplungskonstante λ_6 an der Geometrie des Anions (840 cm^{-1}) unterscheidet sich beträchtlich von der Kopplungskonstante an der 2A_1 -Geometrie (1341 cm^{-1}) und der Geometrie des 2B_2 -Zustands (491 cm^{-1}).

Die Kopplung entlang der Koordinate q_6 , bei welcher es sich überwiegend um eine Kipp-schwingung des Wasserstoffatoms handelt, ist die treibende Kraft für die überraschend unterschiedlichen adiabatischen Potentialflächen entlang q_5 und q_6 für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände von HCO_2 . Das LVC-Modell ist ungeeignet die Geometrieabhängigkeit der Kopplungsstärke zu berücksichtigen, was eine zufriedenstellende Beschreibung des Spektrums von HCO_2 grundsätzlich unmöglich macht. Im Gegensatz dazu berücksichtigen sowohl die VP2- als auch die VP4-Methode diesen Effekt. Die beiden letztgenannten Methoden beschreiben die C_s -Region jedoch nicht ganz zufriedenstellend (im Bezug auf Abweichungen von q_5 und q_6), hauptsächlich weil dafür die diabatischen Kraftkonstanten F_{55} und F_{66} ausgehend von der vertikalen Geometrie verwendet werden. Es existiert eine große Koordinatenabhängigkeit der Konstante F_{55} , welche von der Differenz der Bindungswinkel des 2A_1 - (144.7 Grad) und des 2B_2 -Zustands (112.5 Grad) abhängt.

Hier sollte auch die energetische Reihenfolge der beiden tief liegenden Zustände von HCO_2 diskutiert werden. Die *ab initio*-Berechnungen zeigen, dass der niedrigste Punkt auf der adiabatischen Potentialenergiefläche dem Minimum des 2B_2 -Zustands entspricht. Die experimentellen Befunde, wie auch die Simulation der Spektren, weisen aber auf einen 2A_1 -Grundzustand hin. Eine solche Situation tritt auf, wenn die Nullpunktsschwingungsenergie des 2A_1 -Zustands wesentlich kleiner ist als die des 2B_2 -Zustands. Dieser Effekt hat zwei Ursachen: Die CH-Bindung ist im 2A_1 -Zustand etwas länger als im 2B_2 -Zustand, daher liegt die harmonische Frequenz der CH-Streckschwingung im 2A_1 -Zustand um etwa 800 cm^{-1} niedriger. Dadurch lassen sich 400 cm^{-1} der Differenz von 868 cm^{-1} (Abstand der adiabatischen Minima von -550 cm^{-1} , experimentelle Aufspaltung von 318 cm^{-1}) erklären. Der andere Teil wird durch die Kopplungsmoden verursacht und rührt zumindest teilweise von den sehr unterschiedlich großen vibronischen Kopplungsstärken in den beiden Zuständen her. Der 2A_1 -Zustand erfährt eine deutlich stärkere Kopplung und wird im Vergleich zum 2B_2 -Zustand durch die Nullpunktsschwingungsenergie signifikant stabilisiert. Daher äußert sich die vibronische Kopplung in dieser deutlich sichtbaren Konsequenz der Umordnung der elektronischen Zustände. Zusätzlich ist die vibronische Kopplung die Ursache der großen Anharmonizität in der Biegeschwingung (die experimentell beobachteten Werte von ν_3 und $2\nu_3$ des 2A_1 -Zustands sind 564 und 1086 cm^{-1} , verglichen mit 570 und 1058 cm^{-1} aus der Simulation).

Wie verhält es sich mit der Beschreibung der Potentialfläche durch die untersuchten Parametrisierungen für die ganze Spanne von Abständen, die für unser Problem relevant sind? Eine bildliche Antwort auf diese Frage betreffend der totalsymmetrischen Koordinaten q_1, q_2 und q_3 wird durch Abbildung VII.6 und VII.7 gegeben, welche die Differenz

zwischen der *ab initio*- und der Modell-Hamilton-Potentialhyperfläche für beide elektronische Zustände zeigen. Diese Konturdarstellungen zeigen Schnitte durch das Potential an $q_1 = 0$, welches den Gleichgewichtswert für das Anion darstellt und keine große Abweichung zu denen der Radikalgeometrien aufweist. Diese beiden Abbildungen illustrieren klar die Stärken und Schwächen der verschiedenen Parametrisierungsschemata. Aufgrund der großen Abweichungen der Potentialflächen, die durch Entfernung eines Elektrons aus dem Formatanion entstehen, ist das LVC-Modell schlecht geeignet, die Potentialflächen in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrien der beiden Neutralzustände zu beschreiben. Genaue Vorhersagen können mit Hilfe dieses Modells nur in der Nähe der Geometrie des Anions getroffen werden. Zusätzlich dazu enthält die LVC-Parametrisierung keine Möglichkeit, geometrieabhängige lineare Kopplungen zu berücksichtigen. Daher ist das LVC-Modell ungeeignet zur Beschreibung der Photoionisation von HCO_2^- , bei der sich die Geometrie des Systems nach Entfernen eines Elektrons signifikant verändert.

Durch die quadratischen VP2- und AP2-Modelle wird ein deutlich größerer Bereich der Potentiale gut dargestellt (innerhalb von 100 cm^{-1} Abweichung vom *ab initio*-Ergebnis), vor allem in der Nähe der Minima der neutralen Zustände. Während die Potentiale in der AP2-Parametrisierung vor allem die Region um die jeweiligen Minima gut beschreiben, für die sie parametrisiert wurden, bilden sie die Potentialfläche an der Geometrie des jeweils anderen Zustands nicht besonders gut ab. Insgesamt ist die Beschreibung durch die VP2-Parametrisierung aber nicht besser. Es bestehen Unterschiede, da der Koordinatenursprung dieses Modells (der des Anions) zwischen beiden Neutralzuständen liegt.

Geht man nun zur Berücksichtigung quartischer Terme in den Diagonalblöcken des Potentials über, dann reproduziert die VP4-Parametrisierung die *ab initio*-Potentialfläche über die ganze Spanne zwischen beiden Minima. Währenddessen ist innerhalb des AP4-Modells die Beschreibung des 2A_1 -Zustands in der Nähe des C_{2v} -Minimums durch das 2B_2 -Potential (und umgekehrt) nicht vollständig zufriedenstellend. Nichtsdestotrotz liefern beide quartischen Parametrisierungen sehr gute Darstellungen der *ab initio*-Potentialfläche. Ein weiteres Merkmal der Parametrisierungen ist die Beschreibung der konischen Durchschneidung. Im HCO_2 -Molekül, wo eine größere Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen sowohl am 2B_2 -Minimum, wo der OCO-Bindungswinkel klein ist, als auch an der 2A_1 -Geometrie, wo der Winkel größer ist, existiert, überkreuzen sich die Potentialflächen notwendigerweise im Bereich der mittleren Bindungswinkel. Ein Satz von Parametern, welcher quantitativ diese Naht der konischen Durchschneidungen beschreibt (in HCO_2 handelt es sich dabei um eine zweidimensionale Fläche), ist der Ort und die Energie des niedrigsten Punkts auf der Durchschneidungsnäht. Diese Koordinaten und Energien sind

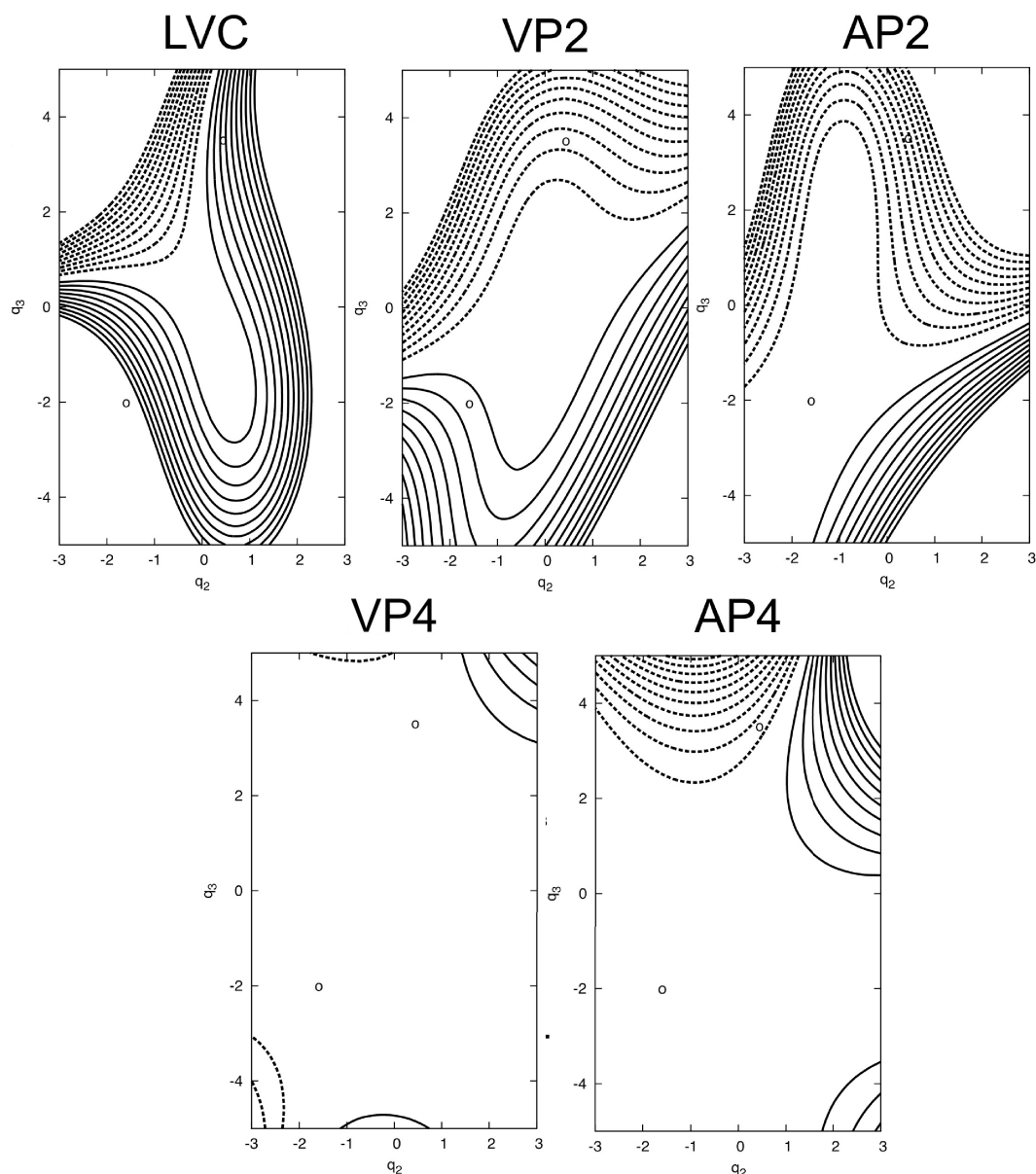


Abbildung VII.6: Konturdarstellung der Differenz zwischen verschiedenen Modell-Hamilton-Potentialhyperflächen und der *ab initio*-Potentialhyperfläche des 2A_1 -Zustands. Bei den Koordinaten q_2 und q_3 handelt es sich um Normalkoordinaten des Anions (CO-Streckschwingung und OCO-Scherschwingung), es werden Schnitte durch das Potential an $q_1 = 0$ (CH-Streckschwingung) gezeigt. Die Konturlinien haben Abstände von jeweils 100 cm^{-1} , dabei werden durchgezogene Linien verwendet, wenn $V_{\text{Modell}} < V_{\text{ab initio}}$, und gestrichelte Konturlinien, wenn das Modellpotential oberhalb der *ab initio*-Potentialhyperfläche liegt. Die Werte von q_2 und q_3 an den Geometrien des 2A_1 - und 2B_2 -Zustands werden durch kleine Kreise dargestellt, der Koordinatenursprung entspricht der Geometrie des Anions.

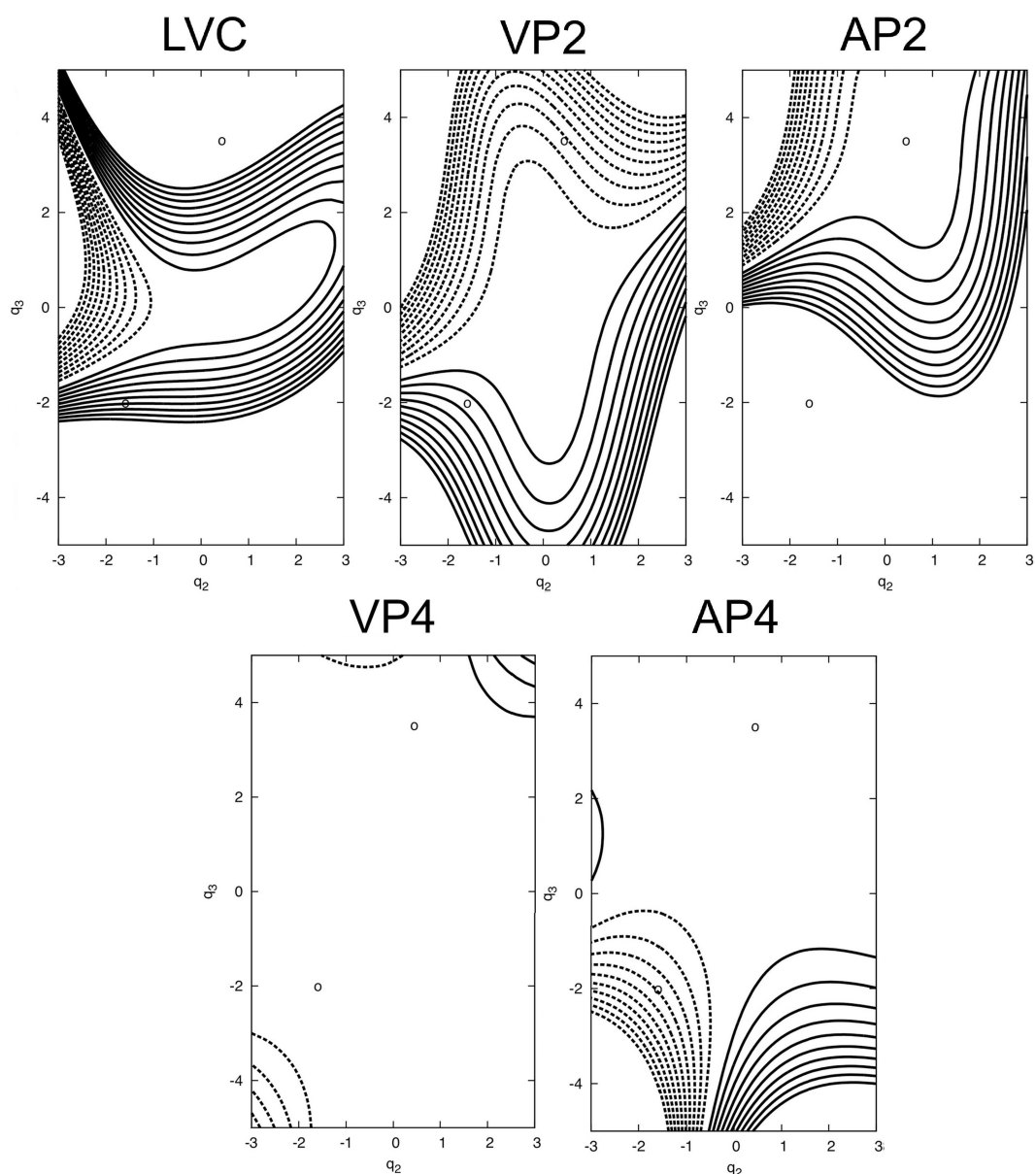


Abbildung VII.7: Konturdarstellung der Differenz zwischen verschiedenen Modell-Hamilton-Potentialhyperflächen und der *ab initio*-Potentialhyperfläche des 2B_2 -Zustands. Bei den Koordinaten q_2 und q_3 handelt es sich um Normalkoordinaten des Anions (CO-Streckschwingung und OCO-Scherschwingung), es werden Schnitte durch das Potential an $q_1 = 0$ (CH-Streckschwingung) gezeigt. Die Konturlinien haben Abstände von jeweils 100 cm^{-1} , dabei werden durchgezogene Linien verwendet, wenn $V_{\text{Modell}} < V_{\text{ab initio}}$, und gestrichelte Konturlinien, wenn das Modellpotential oberhalb der *ab initio*-Potentialhyperfläche liegt. Die Werte von q_2 und q_3 an den Geometrien des 2A_1 - und 2B_2 -Zustands werden durch kleine Kreise dargestellt, der Koordinatenursprung entspricht der Geometrie des Anions.

in Tabelle VII.4 für alle Modelle und für das *ab initio*-Potential gegeben. Man sieht, dass alle Parametrisierungen diesen Punkt auf der Potentialfläche gut beschreiben. Besonders die vertikalen VP2- und VP4-Modelle sind in nahezu perfekter Übereinstimmung mit dem *ab initio*-Potential, hervorgerufen durch die Nähe des Minimums der konischen Durchschneidung zur Anionengeometrie. Selbst das LVC-Modell, welches nahezu alle wichtigen Aspekte des HCO_2 -Problems schlecht beschreibt, liefert hier ein zufriedenstellendes Ergebnis. Tatsächlich erhält man eine Voraussage für das Minimum der Naht, welche sogar genauer ist als die des AP2-Modells. Dieses liefert bei weitem das schlechteste Ergebnis. Die gute Qualität der verschiedenen Parametrisierungen kann vom exzellenten Ergebnis von AP4 bis zum weniger guten VP2 verstanden werden im Bezug darauf, wie diese Methoden definiert sind und dem Ort der Durchschneidungsnähe, welche in Abbildung VII.8 graphisch dargestellt wird. Es soll betont werden, dass die obigen Schlussfolgerungen alle auf dem spezifischen Fall der 2A_1 - und 2B_2 -Zustände von HCO_2 basieren. Die herausragenden Eigenschaften dieses Systems sind:

- Die Änderungen in der Geometrie, welche mit der Entfernung eines Elektrons aus dem Anion einhergehen, sind sowohl für den 2A_1 - als auch für den 2B_2 -Zustand relativ groß.
- Der Unterschied zwischen den Gleichgewichtsgeometrien der beiden vibronisch gekoppelten Zustände ist ebenfalls außergewöhnlich groß. Beispielsweise unterscheiden sich die OCO-Bindungswinkel um mehr als 30 Grad.
- An den jeweiligen Minima auf der Potentialhyperfläche der Radikale sind beide Zustände relativ gut separiert (ca. 1 eV). Im Gegensatz dazu sind beide Zustände an der Anionengeometrie nur etwa 0.2 eV voneinander entfernt.
- Die Naht der konischen Durchschneidungen liegt in der Nähe der Anionengeometrie und damit relativ weit weg von den Minima der Neutralzustände.
- Die Kopplungsstärke zwischen beiden Zuständen hängt stark von der verwendeten Geometrie ab, besonders für die CH-Biegeschwingung q_6 . Dadurch besitzt die vibronische Kopplung einen wesentlich größeren Effekt auf die Potentialfläche des 2A_1 -Zustands, obwohl die vertikalen Energieabstände an den C_{2v} -Minima relativ ähnlich sind und die Kopplungseffekte auf das Potential im wesentlichen durch Gleichung VII.4 bestimmt werden.

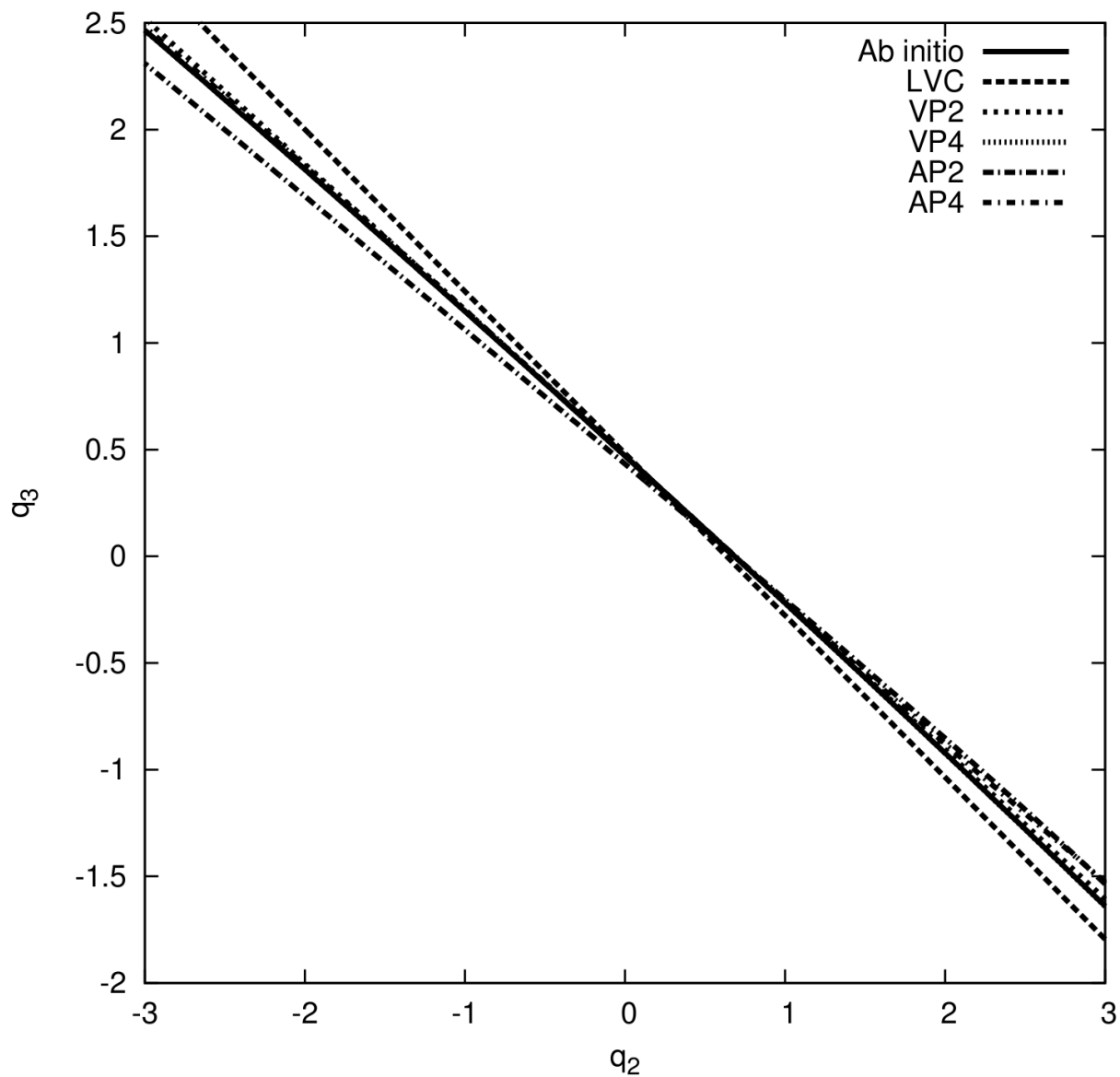


Abbildung VII.8: Projektion der zweidimensionalen Naht der konischen Durchschneidungen auf die Ebene $q_1 = 0$ (bei q_1 , q_2 und q_3 handelt es sich um die Normalkoordinaten des Anions) für die verschiedenen Modell-Hamilton-Potentialhyperflächen und das *ab initio*-Potential.

VII.3.3 Vergleich der simulierten Spektren mit dem Experiment

Die simulierten Spektren der Photoionisation von HCO_2^- werden in Abbildung VII.9 und VII.10 gezeigt und mit dem experimentellen Spektrum in Abbildung VII.11 verglichen. Die Qualität der Simulationen kann man dabei als Gradmesser dafür verwenden, wie erfolgreich die jeweiligen Methoden die *ab initio*-Potentialfläche reproduzieren. Besonders

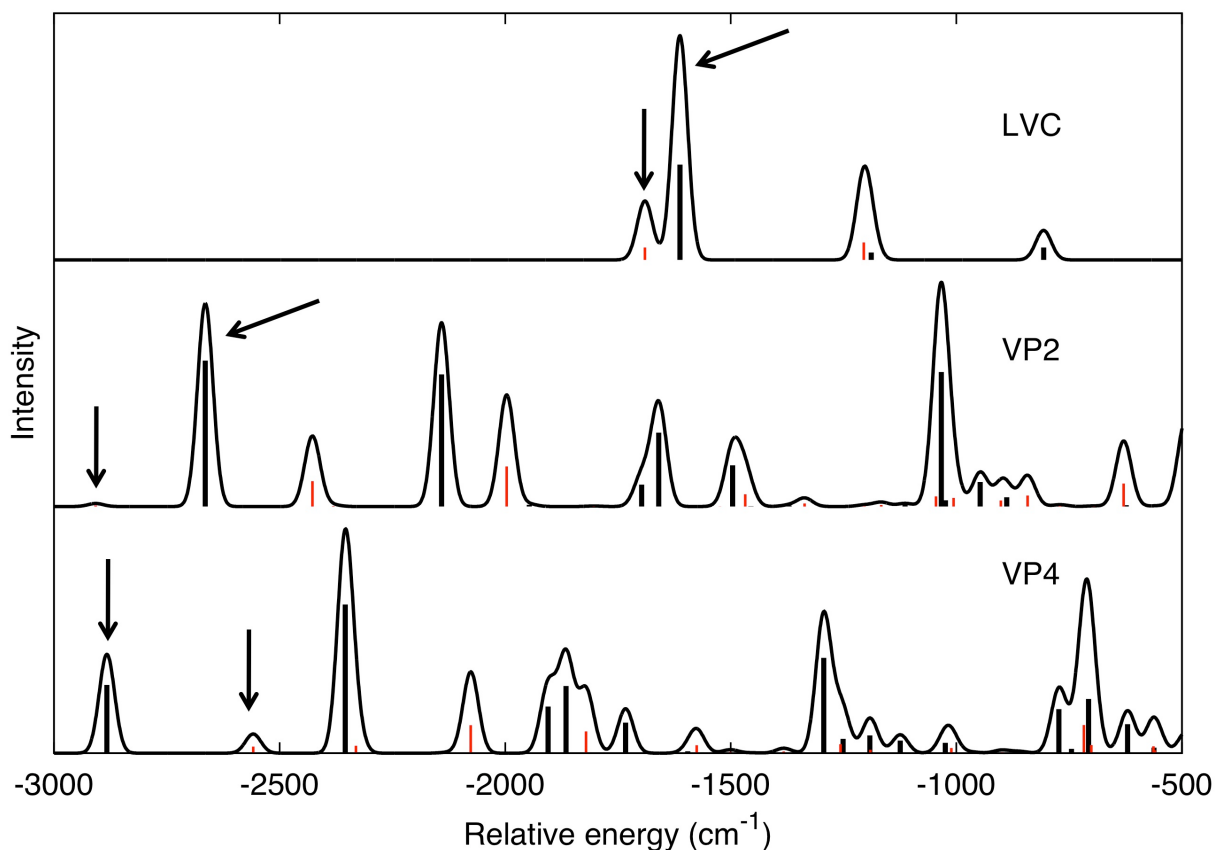


Abbildung VII.9: Simulation des Photoelektronenspektrums von HCO_2 unter Verwendung der vertikalen Parametrisierungen. Die Ursprungsbanden des 2A_1 - und 2B_2 -Zustands sind durch Pfeile gekennzeichnet, wobei jeweils die Bande mit der größeren Intensität dem 2A_1 -Zustand zugeordnet werden kann. Die schwarzen und roten Stäbe kennzeichnen vibronische Zustände mit A_1 - und B_2 -Symmetrie.

das mit Hilfe von LVC berechnete Spektrum zeigt sehr wenig Ähnlichkeiten mit dem experimentellen Spektrum. Abgesehen davon, dass das LVC-Modell wie alle anderen Parametrisierungen auch, eine kleine Aufspaltung zwischen dem Ursprung der 2A_1 - und 2B_2 -Zustände mit einer höheren Intensität für den 2A_1 -Peak ergibt, ist die Simulation nicht

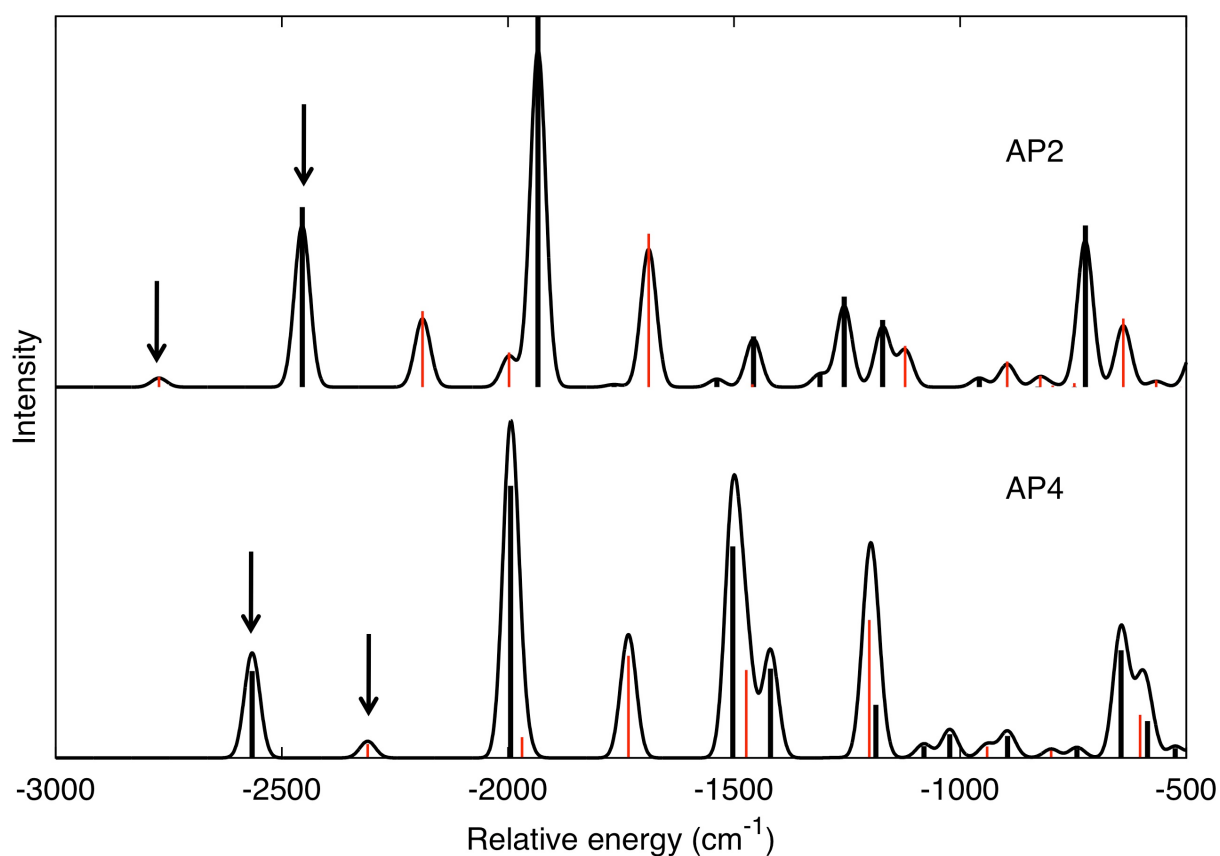


Abbildung VII.10: Simulation des Photoelektronenspektrums von HCO_2 unter Verwendung der adiabatischen Parametrisierungen. Die Ursprungsbanden des 2A_1 - und 2B_2 -Zustands sind durch Pfeile gekennzeichnet, wobei jeweils die Bande mit der größeren Intensität dem 2A_1 -Zustand zugeordnet werden kann. Die schwarzen und roten Stäbe kennzeichnen vibronische Zustände mit A_1 - und B_2 -Symmetrie.

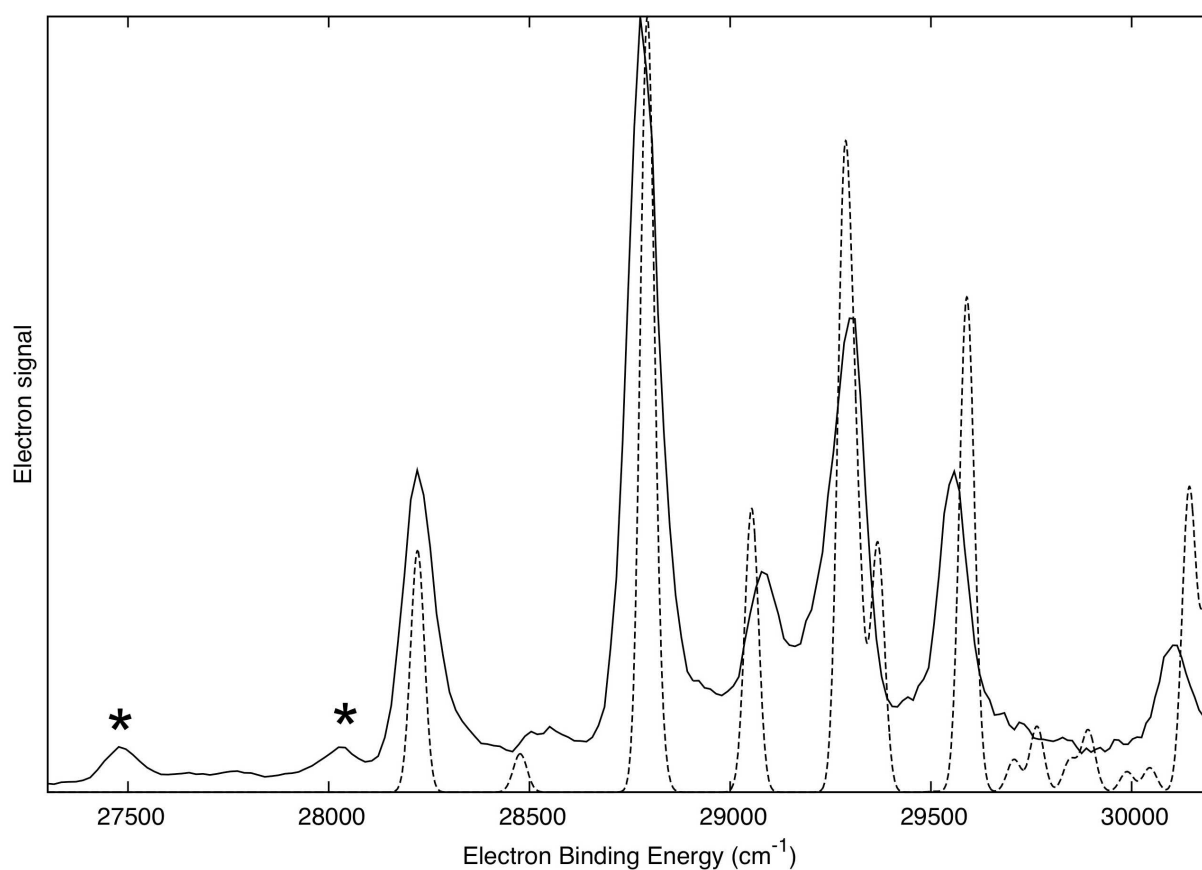


Abbildung VII.11: Vergleich des aufgenommenen SEVI-Spektrums von HCO_2 mit der vollständigen *ab initio*-AP4-Simulation (der 2A_1 -Ursprung der Simulation wurde so verschoben, dass er mit dem experimentellen Ursprung übereinstimmt). Experimentelle Banden, die mit einem Stern gekennzeichnet wurden, entspringen schwingungsangeregten Zuständen und wurden in Referenz 133 zugeordnet.

besonders hilfreich um das experimentelle Spektrum auszuwerten. Das ist sogar dann der Fall, wenn man die Ursprünge beider Zustände empirisch verschiebt, nachdem man die experimentellen Peaks bei 28200 und 28500 cm^{-1} (siehe Abbildung VII.11) als 0_0 -Übergänge von 2A_1 und 2B_2 identifiziert hat. Besonders die Intensitäten der 6_0^1 -Übergänge werden als so klein vorhergesagt, dass sie im simulierten Spektrum nicht auftauchen. Dieses Ergebnis ist eine direkte Folge der Geometrieabhängigkeit der Kopplungsstärke in HCO_2 und deren Abwesenheit in den LVC-Simulationen.

Sowohl das LVC- als auch das VP2-Modell führen zu einer falschen Voraussage eines 2B_2 -Grundzustands in HCO_2 . Die Abstände zwischen dem Ursprung des 2B_2 - und des 2A_1 -Zustands ($E({}^2A_1) - E({}^2B_2)$, -77 cm^{-1} mit LVC, -243 cm^{-1} mit VP2) unterscheiden sich signifikant vom experimentellen Ergebnis von $+318 \text{ cm}^{-1}$ und dem simulierten Befund, dass es sich beim 2A_1 -Zustand um den Grundzustand handelt. Zusätzlich überschätzt das LVC-Modell im Vergleich zu den arbeitsintensiveren Parametrisierungen die Intensität des 0_0 -Übergangs vom 2B_2 -Zustand, während VP2 diesen unterschätzt. Aus Tabelle VII.3 ist leicht zu erkennen, warum dies auftritt: Die große Abweichung entlang von q_3 (der OCO Biegeschwingung) im 2B_2 -Zustand wird durch das LVC-Modell unterschätzt und durch VP2 überschätzt.

Während die relativen Intensitäten beider Übergänge vom Ursprung im AP2-Spektrum qualitativ korrekt vorhergesagt werden, gibt es immer noch einen großen Fehler im Energieunterschied der beiden Zustände. Die experimentelle 2A_1 - 2B_2 -Energiedifferenz wird um 635 cm^{-1} überschätzt. In die adiabatische Parametrisierung gehen folgende Aspekte der *ab initio*-Potentialfläche ein: Die Kraftkonstanten an den C_{2v} -Geometrien, die Abstände entlang von q_1 , q_2 und q_3 , welche die Neutralzustände von der Anionengeometrie trennen, und der vertikale Energieabstand zwischen beiden Zuständen. Als Folge davon ist der adiabatische Energieabstand nicht durch das Modellpotential beschränkt. Um in der Simulation näher an den *ab initio*-Wert heranzureichen, muss die verwendete Parametrisierung die Absenkung der Energie aufgrund der Relaxierung der Geometrien besser wiedergeben. Wie man in Tabelle VII.3 sehen kann, unterschätzt das AP2-Modell die Relaxationsenergie des 2A_1 -Zustands und überschätzt die des 2B_2 -Zustands. Als Konsequenz erhält man mit dieser Parametrisierung ein Spektrum, in dem der Ursprung des 2B_2 -Zustands fälschlicherweise niedriger liegt als der des 2A_1 -Zustands. Dabei handelt es sich um den gleichen Effekt, welcher auch in der VP2-Simulation zu Fehlern führt. Beide quadratischen Modelle, welche die Anharmonizität in den totalsymmetrischen Moden vernachlässigen, können die Energieunterschiede, die durch die großen Koordinatenänderungen auftreten, nicht ausreichend beschreiben. Nur die quartischen Parametrisierungen,

VP4 und AP4, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden, reproduzieren die Relaxationsenergien mit guter Genauigkeit. Mit beiden Modellen werden Relaxationsenergien erhalten, die um weniger als 15 cm^{-1} zu den *ab initio*-Resultaten abweichen.

Die Qualität des VP4-Spektrums ist sehr gut. Im Gegensatz zu den LVC- und VP2-Parametrisierungen erhält man mit dieser Methode den korrekten 0_0 -Übergang des 2A_1 -Zustands, welcher energetisch niedriger als der 2B_2 -Übergang liegt. Auch die Energiedifferenz, welche mit Hilfe des VP4 KDC-Modells erhalten wird (327 cm^{-1}) befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (*ca.* 318 cm^{-1}). Die gute Reproduktion des experimentellen Spektrums (verglichen mit AP4 in Abbildung VII.10) durch den VP4-Ansatz ist nicht überraschend, wenn man sieht, wie gut diese Parametrisierung die adiabatische Potentialfläche beschreibt (siehe Abbildungen VII.6 und VII.7). Es liefert hier eine annähernd gleich gute Beschreibung wie AP4 und man erhält sogar eine Aufspaltung zwischen den beiden Ursprungsbanden, welche näher an der experimentellen Energiedifferenz liegt. Während in der theoretischen Arbeit¹²² zur Photoelektronenspektroskopie an HCO_2^- nur die AP4-Parametrisierung verwendet wurde, könnte man die gleichen Zuordnungen auch mit Hilfe einer VP4-Simulation und zusätzlichen Verschiebungen erreichen, welche den Vorteil einer einfacheren Parametrisierung bietet.

Die AP4-Parametrisierung liefert eine exzellente Beschreibung des SEVI-Spektrums. In der vorliegenden Arbeit wurde eine strikte *ab initio*-Berechnung verwendet, während in Referenz 133 eine empirische Verschiebung von $+40 \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt wurde, um die Aufspaltung von 318 cm^{-1} zwischen den 2A_1 - und 2B_2 -Ursprüngen besser zu reproduzieren. Natürlich reicht diese *ab initio*-Berechnung völlig aus, um die Banden des SEVI-Spektrums korrekt zuzuordnen. Die nachträgliche Verschiebung in Referenz 133 wurde verwendet, um die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Banden weiter zu verbessern. Die gute Übereinstimmung zwischen der *ab initio*-AP4-Berechnung und dem experimentellen Spektrum (siehe Abbildung VII.11) ist bemerkenswert. Simulationen mit einer solchen Qualität, welche für Systeme dieser Art und Größe mit Hilfe einer wohlüberlegten und aufwendigen Parametrisierung fast immer möglich sind, bieten eine wertvolle Hilfestellung für die Zuordnung hochaufgelöster, experimenteller Spektren.

VIII Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit wurden analytische zweite Ableitungen für die EOMIP-CCSD-Methode formuliert und im Quantenchemieprogramm CFOUR implementiert. Der konzeptionell einfache EOMIP-CC-Ansatz wurde gewählt, da hier die Wellenfunktion eines Radikalsystems ausgehend von einem stabilen geschlossenschaligen Zustand durch die Entfernung eines Elektrons gebildet wird. Die unter Verwendung dieses Ansatzes berechneten Eigenschaften wurden hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit im Vergleich zu etablierten Methoden in der Quantenchemie wie z.B. CCSD(T) untersucht. Im Mittelpunkt stand dabei die Fragestellung, mit welcher Genauigkeit statische Polarisierbarkeiten, harmonische Schwingungsfrequenzen sowie vibronische Kopplungskonstanten mit Hilfe der EOMIP-CC-Theorie bestimmt werden können. Eine differenzierte Zusammenfassung der Ergebnisse ist im Folgenden gegeben:

1. Die Herleitung eines Ausdrucks für die zweite Ableitung der Energie innerhalb des EOMIP-CCSD-Ansatzes wurde unter Verwendung der bisher bekannten Strategien zur effizienten Berechnung analytischer Ableitungen in der CC-Theorie durchgeführt. Dabei wurden auch die Bestimmungsgleichungen für die gestörten EOMIP-CC-Amplituden und die gestörten ζ -Koeffizienten abgeleitet. Weiterhin konnte in Kapitel VI.3 eine Erweiterung der Ableitungstheorie hinsichtlich der analytischen Berechnung von quadratischen vibronischen Kopplungskonstanten durchgeführt werden.
2. Im Rahmen der Implementierung der analytischen zweiten Ableitung der Energie auf EOMIP-CCSD-Niveau wurden neue Programmteile zur Lösung der linearen Gleichungen für die gestörten EOMIP-CC-Amplituden und die gestörten Lagrange-Multiplikatoren ζ zum Quantenchemieprogramm CFOUR hinzugefügt. Weiterhin wurden daraus die gestörten Ein- und Zweielektronendichtematrizen (siehe Anhang IX.4) aufgebaut und anschließend mit den zugehörigen gestörten Integralen kontrahiert. Die dazu benötigte Schleifenstruktur für die Berechnung von Polarisierbarkeiten und harmonischen Frequenzen wurde aus der vorhandenen Infrastruktur übernommen und erfolgreich auf die in der EOMIP-CC-Theorie verwendeten Para-

meter angepasst.

3. In Kapitel V.2 konnten orbital-unrelaxierte und -relaxierte Polarisierbarkeiten für einen Testsatz kleiner Radikale berechnet und mit Standardmethoden wie HF, MP2 und CCSD(T) verglichen werden. Die unter Verwendung des EOMIP-CCSD-Ansatz erhaltenen Ergebnisse lieferten nicht immer eine gute Beschreibung. Dies ist zum Teil auf die Betrachtung von Radikalen mit instabilen korrespondierenden Anionen (z.B. NH_2^- und CH_3^-) zurückzuführen, aber auch für die offenschaligen Systeme H_2O^+ , CN oder OOH wurden große Abweichungen zur CCSD(T)-Referenz festgestellt. Die Beschreibung dieser Systeme lässt sich systematisch verbessern, wenn z.B. Dreifachanregungen in die Wellenfunktion einbezogen werden.
4. Bei der Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen (Abschnitt V.3) liefert die EOMIP-CCSD-Theorie meist sehr gute Resultate, welche nur um wenige Wellenzahlen von den CCSD(T)-Ergebnissen abweichen. Einzig für das CH_3 -Radikal kommt die Problematik der Verwendung instabiler Anionen als Referenz erneut zum Tragen. Umgekehrt bewährt sich der zweistufige EOMIP-CC-Ansatz bei Systemen wie NO_2 , in welchen UHF-basierte CC-Methoden aufgrund von Singularitäten in der Hesse-Matrix unphysikalische Ergebnisse liefern. Auch die Konvergenz der berechneten Frequenzen mit der Größe der verwendeten Basis stellt sich schnell ein, d.h. in den meisten Fällen ist die Durchführung von Berechnungen unter Verwendung einer cc-pCVQZ-Basis ausreichend.
5. Die Ableitungen der EOMIP-CCSD-Energie nach den Kernkoordinaten lassen sich auch zur Simulation vibronischer Kopplungen z.B. innerhalb des in Kapitel VI vorgestellten Köppel-Domcke-Cederbaum(KDC)-Modells einsetzen. Zur Kopplung verschiedener radikalischer Zustände in einem solchen Modellpotential spielen aber nicht nur reine Energieableitungen eine Rolle (welche in der Regel mit CCSD(T) in gleicher oder höherer Genauigkeit berechnet werden können), sondern auch die Ableitungen von Übergangsmatrixelementen. Diese Kopplungskonstanten können in der EOMIP-CC-Theorie besonders leicht definiert und berechnet werden. Nach dem Erstellen einer Hamilton-Matrix mit Hilfe aller berechneten Kraft- und Kopplungskonstanten kann durch Diagonalisierung ein detailliertes Spektrum erhalten werden, welches zur Interpretation experimenteller Ergebnisse verwendet werden kann.
6. In Kapitel VII wurde am Beispiel des HCO_2 -Radikals die Anwendung des KDC-Modells untersucht. Dabei wurden zunächst zwei mögliche Alternativen zur Berech-

nung der Kraftkonstanten betrachtet: Die vertikale Bestimmung an der Gleichgewichtsgeometrie des als Referenz verwendeten HCO_2^- -Anions und die Ermittlung sogenannter adiabatischer Kraftkonstanten an der Gleichgewichtsgeometrie der betrachteten Zustände. Das adiabatische Modell liefert bei Beschränkung des Potentials auf harmonische Kraftkonstanten eine qualitativ sinnvolle Beschreibung des Spektrums. Die vertikale Darstellung hingegen ist nicht in der Lage das Spektrum des HCO_2 -Moleküls zu reproduzieren. Erweitert man beide Modelle um kubische und quartische Kraftkonstanten, so nähern sich diese einander an und ermöglichen eine vollständige Zuordnung des gemessenen Spektrums innerhalb der ersten 1500 cm^{-1} . Die adiabatische Darstellung erreicht dabei nahezu quantitative Genauigkeit.

Mit Hilfe des in dieser Arbeit implementierten Verfahrens zur Bestimmung zweiter Energieableitungen können unter Verwendung geeigneter Integrale weitere interessante Eigenschaften berechnet werden. Dazu zählen vor allem die elektronischen g-Tensoren, eine gemischte Ableitung nach den Komponenten des Elektronenspins und des äußeren magnetischen Feldes, welche mit Hilfe der Elektronenspinresonanz¹⁴⁵ gemessen werden kann. Dies kann für die Strukturaufklärung offenschaliger Systeme eine maßgebliche Verbesserung darstellen. Für diese spinabhängige Eigenschaft ist es von großer Bedeutung, dass mit Hilfe des EOMIP-CC-Ansatzes Spineigenfunktionen als Lösung der Eigenwertgleichungen erhalten werden. Es bedarf weiterer Untersuchungen um festzustellen, ob magnetische Eigenschaften durch EOMIP-CCSD ähnlich gut beschrieben werden wie z.B. die koordinatenabhängigen harmonischen Kraftkonstanten oder ob es ähnlich der Berechnung von Polarisierbarkeiten durch den zweistufigen Ansatz in manchen Fällen zu Problemen kommt.

Bei der Berechnung elektrischer Eigenschaften lässt sich wie in Kapitel V.2.3 gezeigt durch die Berücksichtigung von Dreifachanregungen im Clusteroperator eine bessere Beschreibung erzielen. Eine Implementierung analytischer Ableitungen z.B. für die mit M^7 skalierende EOMIP-CC3-Methode scheint daher wünschenswert, auch im Hinblick auf die zukünftig verbesserte Verfügbarkeit von Speicherplatz und der immer schnelleren Durchführung von Rechenoperationen.

Für die Bestimmung von Schwingungsfrequenzen eröffnen sich durch die Kombination mit numerischen Ableitungstechniken, also durch das Einfügen zusätzlicher Schleifenstrukturen in die neu programmierten Routinen, weitere Möglichkeiten. Wichtig ist vor allem die Berechnung anharmonischer Kraftkonstanten, was den Vergleich mit experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen erleichtert und die Berechnung von Potentialflächen

offenschaliger Systeme allein auf Basis der EOMIP-CCSD-Methode ermöglicht. Auch die Berechnung gemischter Eigenschaften, z.B. der Einfluss einer elektrischen oder magnetischen Feldstörung auf die harmonischen Kraftkonstanten, wäre mit Hilfe einer solchen Kombination gut zu bestimmen.

Durch die zusätzliche Implementierung der gestörten Kopplungsparameter zweiter Ordnung könnte das KDC-Modell zukünftig zur routinemäßigen Simulation vibrationsaufgelöster Spektren in guter Genauigkeit verwendet werden. Dabei kann jeweils bezogen auf die Struktur der Radikale eine lineare oder quadratische Beschreibung verwendet werden, was die Berechnung auch für größere Systemen möglich macht, oder mit Hilfe eines näherungsweise quartischen Kraftfelds eine nahezu quantitative Beschreibung kleiner Radikale erreicht werden.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass der im Vorgehen der experimentellen PES ähnliche EOMIP-CC-Ansatz eine gute Beschreibung verschiedener spektroskopischer Eigenschaften von Radikalen liefern kann. Dabei bietet der zweistufige Ansatz den Vorteil, dass im Rahmen der CC-Theorie Spineigenfunktionen erhalten werden und gleichzeitig Symmetriebrechung vermieden werden kann. Weiterhin hat sich die Verwendung der EOMIP-CC-Methode zur Berechnung von Übergangseigenschaften, wie z.B. Kopplungskonstanten im Rahmen des KDC-Modells, erneut als sehr nutzbringend erwiesen. Auf Grundlage dieser Arbeit wird es künftig möglich sein, weitere interessante Eigenschaften offenschaliger Systeme, z.B. durch numerische Ableitung, zu berechnen und Zugang zu weiteren, im Rahmen des EOMIP-CC-Ansatzes unkompliziert definierten, Kopplungsparametern zu erhalten.

IX Anhang

IX.1 Die CCSD-Amplitudengleichungen und benötigte Zwischengrößen

Die Amplitudengleichungen in der CCSD-Näherung sind gegeben als

$$0 = \langle \Psi_i^a | e^{-(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \hat{H} e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{IX.1})$$

$$\begin{aligned} &= F_{ai} + \sum_e t_i^e \mathcal{F}_{ae} - \sum_m t_m^a \mathcal{F}_{mi} + \sum_{me} t_{im}^{ae} \mathcal{F}_{me} - \sum_{nf} t_n^f \langle na || if \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{mef} t_{im}^{ef} \langle ma || ef \rangle + \frac{1}{2} \sum_{mne} t_{mn}^{ae} \langle mn || ei \rangle, \end{aligned} \quad (\text{IX.2})$$

$$0 = \langle \Psi_{ij}^{ab} | e^{-(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \hat{H} e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{IX.3})$$

$$\begin{aligned} &= \langle ab || ij \rangle + \hat{P}_{a/b} \sum_e t_{ij}^{ae} \left(\mathcal{F}_{be} - \frac{1}{2} \sum_m t_m^b \mathcal{F}_{me} \right) \\ &\quad - \hat{P}_{i/j} \sum_m t_{im}^{ab} \left(\mathcal{F}_{mj} + \frac{1}{2} \sum_e t_j^e \mathcal{F}_{me} \right) + \frac{1}{2} \sum_{mn} \tau_{mn}^{ab} \mathcal{W}_{mnij} + \frac{1}{2} \sum_{ef} \tau_{ij}^{ef} \mathcal{W}_{abef} \\ &\quad + \hat{P}_{i/j} \hat{P}_{a/b} \sum_{me} (t_{im}^{ae} \mathcal{W}_{mbej} - t_i^e t_m^a \langle mb || ej \rangle) + \hat{P}_{i/j} \sum_e t_i^e \langle ab || ej \rangle \\ &\quad - \hat{P}_{a/b} \sum_m t_m^a \langle mb || ij \rangle \end{aligned} \quad (\text{IX.4})$$

mit dem Permutationsoperator $\hat{P}_{p/q} f(p, q) = f(p, q) - f(q, p)$ und den effektiven Zweielektronenamplituden

$$\tau_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a, \quad (\text{IX.5})$$

$$\tilde{\tau}_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} (t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a). \quad (\text{IX.6})$$

Die verwendeten Zwischengrößen sind definiert als

$$\mathcal{F}_{ij} = F_{ij} + \frac{1}{2} \sum_e t_j^e F_{ie} + \sum_{me} t_m^e \langle mi || ej \rangle + \frac{1}{2} \sum_{mef} \tilde{\tau}_{jm}^{ef} \langle im || ef \rangle, \quad (\text{IX.7})$$

$$\mathcal{F}_{ia} = F_{ia} + \sum_{me} t_m^e \langle im \parallel ae \rangle, \quad (\text{IX.8})$$

$$\mathcal{F}_{ab} = F_{ab} - \frac{1}{2} \sum_m t_m^a F_{mb} + \sum_{me} t_m^e \langle ma \parallel eb \rangle - \frac{1}{2} \sum_{mne} \tilde{\tau}_{mn}^{ea} \langle mn \parallel eb \rangle, \quad (\text{IX.9})$$

$$\mathcal{W}_{ijkl} = \langle ij \parallel kl \rangle + \hat{P}_{k/l} \sum_e t_l^e \langle ij \parallel ke \rangle + \frac{1}{4} \sum_{ef} \tau_{kl}^{ef} \langle ij \parallel ef \rangle, \quad (\text{IX.10})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{iabj} &= \langle ia \parallel bj \rangle + \sum_e t_j^e \langle ia \parallel be \rangle - \sum_m t_m^a \langle im \parallel bj \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{me} \left(t_{jm}^{ea} + \frac{1}{2} t_j^e t_m^a \right) \langle im \parallel be \rangle, \end{aligned} \quad (\text{IX.11})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{abcd} &= \langle ab \parallel cd \rangle - \hat{P}_{a/b} \sum_m t_m^b \langle am \parallel cd \rangle \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{mn} t_{mn}^{ab} \langle mn \parallel ab \rangle. \end{aligned} \quad (\text{IX.12})$$

IX.2 Elemente der \bar{H} -Matrix für den EOMIP-CCSD-Ansatz

Die Ein- und Zweiteilchenelemente der \bar{H} -Matrix sind gegeben durch

$$\bar{\mathcal{F}}_{mi} = \mathcal{F}_{mi} + \frac{1}{2} \sum_e t_i^e \mathcal{F}_{me}, \quad (\text{IX.13})$$

$$\bar{\mathcal{F}}_{me} = \mathcal{F}_{me}, \quad (\text{IX.14})$$

$$\bar{\mathcal{F}}_{ae} = \mathcal{F}_{ae} - \frac{1}{2} \sum_m t_m^a \mathcal{F}_{me}, \quad (\text{IX.15})$$

$$\bar{\mathcal{W}}_{mni j} = \mathcal{W}_{mni j} + \frac{1}{4} \sum_{ef} \tau_{ij}^{ef} \langle mn || ef \rangle, \quad (\text{IX.16})$$

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{W}}_{mbij} &= \langle mb || ij \rangle - \sum_e \bar{\mathcal{F}}_{me} t_{ij}^{be} - \sum_n t_n^b \bar{\mathcal{W}}_{mni j} + \frac{1}{2} \sum_{ef} \tau_{ij}^{ef} \langle mb || ef \rangle \\ &+ \hat{P}_{i/j} \sum_{ne} t_{jn}^{be} \langle mn || ie \rangle + \hat{P}_{i/j} \sum_e t_i^e \langle mb || ej \rangle - \hat{P}_{i/j} \sum_{nef} t_i^e t_{nj}^{bf} \langle mn || ef \rangle, \end{aligned} \quad (\text{IX.17})$$

$$\bar{\mathcal{W}}_{mnie} = \langle mn || ie \rangle + \sum_f t_i^f \langle mn || fe \rangle, \quad (\text{IX.18})$$

$$\bar{\mathcal{W}}_{mbej} = \mathcal{W}_{mbej} - \frac{1}{2} \sum_{nf} t_{jn}^{fb} \langle mn || ef \rangle, \quad (\text{IX.19})$$

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{W}}_{abei} &= \langle ab || ei \rangle - \sum_m \bar{\mathcal{F}}_{me} t_{mi}^{ab} + \sum_f t_i^f \bar{\mathcal{W}}_{abef} + \frac{1}{2} \sum_{mn} \tau_{mn}^{ab} \langle mn || ei \rangle \\ &- \hat{P}_{a/b} \sum_{mf} t_{mi}^{af} \langle mb || ef \rangle - \hat{P}_{a/b} \sum_m t_m^a \langle mb || ei \rangle + \hat{P}_{a/b} \sum_{mnf} t_m^a t_{ni}^{bf} \langle mn || ef \rangle, \end{aligned} \quad (\text{IX.20})$$

$$\bar{\mathcal{W}}_{amef} = \langle am || ef \rangle - \sum_n t_n^a \langle nm || ef \rangle, \quad (\text{IX.21})$$

$$\bar{\mathcal{W}}_{abef} = \mathcal{W}_{abef} + \frac{1}{4} \sum_{mn} \tau_{mn}^{ab} \langle mn || ef \rangle. \quad (\text{IX.22})$$

Eigentlich würden nach dem diagrammatischen Bild auch Dreiteilchen-Intermediate zur \bar{H} -Matrix beitragen:

$$\bar{\mathcal{W}}_{ijbakl} = \sum_e t_{kl}^{eb} \langle ij || ae \rangle. \quad (\text{IX.23})$$

Da die vorherige Berechnung dieser Intermediate aber eine Speicherung von 6-Index-Größen erfordern würde, wird dieser Schritt umgangen und stattdessen werden die Eigenvektoren in jedem Iterationsschritt mit den t-Amplituden zu sogenannten G-Intermediaten

kontrahiert:

$$\bar{g}_e = \sum_f t_{mn}^{ef} l_f^{mn}. \quad (\text{IX.24})$$

IX.3 Ungestörte ξ -Amplituden in der EOMIP-CCSD-Näherung

Die ungestörten ξ -Amplituden in der EOMIP-CCSD-Näherung werden wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} \xi_i^a &= \frac{1}{2} \sum_{mne} l_e^i r_{mn}^e \mathcal{W}_{mnae} - \sum_{mne} l_e^m r_{mn}^e \mathcal{W}_{inae} + \frac{1}{2} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{mn}^e \mathcal{F}_{ia} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{mne} l_e^{in} r_{mn}^e \mathcal{F}_{ma} - \frac{1}{2} \sum_{mne} l_a^{mn} r_{mn}^e \mathcal{F}_{ie} + \sum_{mne} l_a^{in} r_{mn}^e \mathcal{F}_{me} \\ &- \sum_{mnoe} l_e^{mn} r_{mo}^e \mathcal{W}_{oina} + \frac{1}{2} \sum_{mnef} l_e^{mn} r_{mn}^f \mathcal{W}_{eifa} - \sum_{mnoe} l_a^{mo} r_{mn}^e \mathcal{W}_{nieo} \\ &- \sum_{mnef} l_e^{im} r_{mn}^f \mathcal{W}_{enaf} - \frac{1}{2} \sum_{mnoe} l_e^{io} r_{mn}^e \mathcal{W}_{mnoa} - \frac{1}{2} \sum_{mnoe} l_a^{io} r_{mn}^e \mathcal{W}_{mneo}, \end{aligned} \quad (\text{IX.25})$$

$$\begin{aligned} \xi_{ij}^{ab} &= \sum_m l^m r_m \mathcal{W}_{ijab} - \hat{P}_{i/j} \sum_m l^i r_m \mathcal{W}_{mjab} + \frac{1}{2} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{mn}^e \mathcal{W}_{ijab} \\ &- \hat{P}_{i/j} \hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_a^{im} r_{mn}^e \mathcal{W}_{jnbe} + \frac{1}{2} \sum_{mne} l_e^{ij} r_{mn}^e \mathcal{W}_{mnab} - \frac{1}{2} \hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_a^{mn} r_{mn}^e \mathcal{W}_{ijeb} \\ &- \hat{P}_{i/j} \sum_{mne} l_e^{in} r_{mn}^e \mathcal{W}_{mjab} - \frac{1}{2} \hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_b^{ij} r_{mn}^e \mathcal{W}_{mnea} - \hat{P}_{i/j} \hat{P}_{a/b} \sum_m l_b^{mj} r_m \mathcal{F}_{ia} \\ &+ \hat{P}_{a/b} \sum_m l_b^{ij} r_m \mathcal{F}_{ma} - \hat{P}_{i/j} \hat{P}_{a/b} \sum_{mn} l_a^{in} r_m \mathcal{W}_{mjnb} + \hat{P}_{i/j} \sum_{me} l_e^{im} r_m \mathcal{W}_{ejab} \\ &+ \hat{P}_{a/b} \sum_{mn} l_a^{mn} r_m \mathcal{W}_{ijnb} - \sum_{me} l_e^{ij} r_m \mathcal{W}_{emba}. \end{aligned} \quad (\text{IX.26})$$

IX.4 EOMIP-CCSD-Beiträge zu den ungestörten Ein- und Zweielektronendichten

$$D_{ij}^{EOM} = -l^i r_j - \sum_{me} l_e^{im} r_{jm}^e - \sum_{me} l_e^{im} t_j^e r_m, \quad (\text{IX.27})$$

$$\begin{aligned} D_{ia}^{EOM} &= t_i^a - \sum_m l^m t_m^a r_i + \sum_m l^m r_{im}^a - \frac{1}{2} \sum_{mne} l_e^{mn} t_{mn}^{ea} r_i \\ &+ \sum_{mne} l_e^{mn} t_i^e t_n^a r_m - \sum_{mne} l_e^{mn} t_{in}^{ae} r_m - \sum_{mne} l_e^{mn} t_n^a r_{mi}^e - \frac{1}{2} \sum_{mne} l_e^{mn} t_i^e r_{mn}^a, \end{aligned} \quad (\text{IX.28})$$

$$D_{ai}^{EOM} = \sum_m l_a^{im} r_m, \quad (\text{IX.29})$$

$$D_{ab}^{EOM} = \frac{1}{2} \sum_{mn} l_a^{mn} r_{mn}^b - l_a^{mn} t_n^b r_m, \quad (\text{IX.30})$$

$$\Gamma_{ijkl}^{EOM} = \frac{1}{4} \sum_e l_e^{kl} r_{ij}^e + \frac{1}{4} \hat{P}_{i/j} \sum_e l_e^{kl} t_i^e r_j, \quad (\text{IX.31})$$

$$\Gamma_{kaij}^{EOM} = -\frac{1}{4} l_a^{ij} r_k, \quad (\text{IX.32})$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{jkia}^{EOM} &= \frac{1}{4} l^i r_{jk}^a - \frac{1}{4} \hat{P}_{j/kl} l^i t_k^a r_j + \frac{1}{4} \hat{P}_{j/k} \sum_{me} l_e^{im} t_k^e r_{jm}^a \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{me} l_e^{im} t_m^a r_{jk}^e + \frac{1}{4} \hat{P}_{j/k} \sum_{me} l_e^{im} t_{jm}^{ea} r_k - \frac{1}{4} \hat{P}_{j/k} \sum_{me} l_e^{im} t_j^e t_k^a r_m \\ &- \frac{1}{4} \hat{P}_{j/k} \sum_{me} l_e^{im} t_k^a r_{jm}^e + \frac{1}{4} \hat{P}_{j/k} \sum_{me} l_e^{im} t_m^a t_j^e r_k - \frac{1}{4} \sum_{me} l_e^{im} t_{jk}^{ea} r_m, \end{aligned} \quad (\text{IX.33})$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ijab}^{EOM} &= \frac{1}{4}t_{ij}^{ab} + \frac{1}{8}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b}t_i^a t_j^b + \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_m l^m r_{im}^a t_j^b \quad (IX.34) \\
&- \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_m l^m r_i t_m^a t_j^b - \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j} \sum_m l^m r_i t_m^{ab} - \frac{1}{8}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{mn}^a t_i^e t_j^b \\
&- \frac{1}{8}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{mn}^a t_{ij}^{eb} + \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{im}^e t_n^a t_j^b + \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{im}^e t_n^{ab} \\
&+ \frac{1}{8} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{ij}^e t_{mn}^{ab} + \frac{1}{8}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{ij}^e t_m^a t_n^b + \frac{1}{4}\hat{P}_{a/b} \sum_m l^m r_{ij}^b t_m^a \\
&- \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{im}^a t_{jn}^{be} + \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{im}^a t_j^e t_n^b - \frac{1}{8}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_i t_{mn}^{ea} t_j^b \\
&- \frac{1}{8}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_i t_m^a t_n^e t_j^b - \frac{1}{8}\hat{P}_{i/j} \sum_{mne} l_e^{mn} r_i t_{mn}^{ab} t_j^e - \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_i t_{jm}^{be} t_n^a \\
&- \frac{1}{8}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_{ij}^a t_{mn}^{eb} - \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_m t_{in}^{ae} t_j^b + \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_m t_i^e t_n^a t_j^b \\
&+ \frac{1}{4}\hat{P}_{i/j} \sum_{mne} l_e^{mn} r_m t_{nj}^{ab} t_i^e + \frac{1}{4}\hat{P}_{a/b} \sum_{mne} l_e^{mn} r_m t_{ij}^{eb} t_n^a,
\end{aligned}$$

$$\Gamma_{jbia}^{EOM} = \frac{1}{4} \sum_m l_b^{im} r_{jm}^a - \frac{1}{4} \sum_m l_b^{im} r_j t_m^a + \frac{1}{4} \sum_m l_b^{im} r_m t_j^a, \quad (IX.35)$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ciab}^{EOM} &= -\frac{1}{4}\hat{P}_{a/b} \sum_{mn} l_c^{mn} r_{in}^a t_m^b + \frac{1}{8} \sum_{mn} l_c^{mn} r_i t_{mn}^{ba} - \frac{1}{4}\hat{P}_{a/b} \sum_{mn} l_c^{mn} r_m t_i^b t_n^a \quad (IX.36) \\
&+ \frac{1}{8}\hat{P}_{a/b} \sum_{mn} l_c^{mn} r_{mn}^a t_i^b + \frac{1}{8}\hat{P}_{a/b} \sum_{mn} l_c^{mn} r_i t_m^b t_n^a - \frac{1}{4} \sum_{mn} l_c^{mn} r_m t_{in}^{ba}.
\end{aligned}$$

IX.5 Molekülgeometrien in kartesischen Koordinaten

Tabelle IX.1: CCSD(T)/cc-pCVQZ-Geometrien (in Bohr) der in dieser Arbeit betrachteten Radikale im Grundzustand.

elektronischer Zustand	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
2B_1 NH ₂ :			
N	0.00000000	0.00000000	0.15181619
H	0.00000000	-1.51248134	-1.05469366
H	0.00000000	1.51248134	-1.05469366
${}^2A_2''$ CH ₃ :			
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
H	0.00000000	-1.76133435	-1.01690686
H	0.00000000	0.00000000	2.03381372
H	0.00000000	1.76133435	-1.01690686
${}^2\Sigma$ CN:			
C	0.00000000	0.00000000	1.18798945
N	0.00000000	0.00000000	-1.01805313
${}^2\Sigma$ CO ⁺ :			
C	0.00000000	0.00000000	1.20068080
O	0.00000000	0.00000000	-0.90079690
2B_1 H ₂ O ⁺ :			
O	0.00000000	0.00000000	0.12205932
H	0.00000000	-1.53959070	-0.96858500
H	0.00000000	1.53959070	-0.96858500
${}^2A''$ OOH:			
O	-1.30748621	0.02270836	0.00000000
O	1.19697856	-0.12483904	0.00000000
H	1.75383653	1.62088802	0.00000000
2B_2 CH ₂ N:			
H	0.00000000	1.76747453	-2.16779846
C	0.00000000	0.00000000	-1.09782976
N	0.00000000	0.00000000	1.25283064
H	0.00000000	-1.76747453	-2.16779846
2A_1 NO ₂ :			
N	0.00000000	0.00000000	0.60988330
O	0.00000000	-2.07745785	-0.26696738
O	0.00000000	2.07745785	-0.26696738

Tabelle IX.2: HF/cc-pCVQZ-Geometrien (in Bohr) der in dieser Arbeit betrachteten Radikale im Grundzustand.

elektronischer Zustand	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
2B_1 H ₂ O ⁺ :			
O	0.00000000	0.00000000	-0.11632254
H	0.00000000	-1.53206142	0.92306154
H	0.00000000	1.53206142	0.92306154
${}^2\Sigma$ CN:			
C	0.00000000	0.00000000	-1.16816498
N	0.00000000	0.00000000	1.00106446
${}^2\Sigma$ CO ⁺ :			
C	0.00000000	0.00000000	-1.17172791
O	0.00000000	0.00000000	0.87907533
${}^2A''$ OOH:			
O	-1.28028828	0.02409862	0.00000000
O	1.16882502	-0.12243655	0.00000000
H	1.76900279	1.56069439	0.00000000
2B_2 CH ₂ N:			
H	0.00000000	1.75738961	-2.14767430
C	0.00000000	0.00000000	-1.10439053
N	0.00000000	0.00000000	1.25555619
H	0.00000000	-1.75738961	-2.14767430
2A_1 NO ₂ :			
N	0.00000000	0.00000000	-0.56261001
O	0.00000000	-2.02423858	0.24627420
O	0.00000000	2.02423858	0.24627420
2B_1 NH ₂ :			
N	0.00000000	0.00000000	-0.14653493
H	0.00000000	-1.50889039	1.01800383
H	0.00000000	1.50889039	1.01800383
${}^2A_2''$ CH ₃ :			
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
H	0.00000000	-1.75183946	-1.01142499
H	0.00000000	0.00000000	2.02284997
H	0.00000000	1.75183946	-1.01142499

Tabelle IX.3: MP2/cc-pCVQZ-Geometrien (in Bohr) der in dieser Arbeit betrachteten Radikale im Grundzustand.

elektronischer Zustand	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
2B_1 H ₂ O ⁺ :			
O	0.00000000	0.00000000	-0.12138382
H	0.00000000	-1.53768483	0.96322462
H	0.00000000	1.53768483	0.96322462
${}^2\Sigma$ CN:			
C	0.00000000	0.00000000	-1.14113799
N	0.00000000	0.00000000	0.97790356
${}^2\Sigma$ CO ⁺ :			
C	0.00000000	0.00000000	-1.17439711
O	0.00000000	0.00000000	0.88107787
${}^2A''$ OOH:			
O	-1.28602364	0.02378420	0.00000000
O	1.17567030	-0.12548243	0.00000000
H	1.75138763	1.61402465	0.00000000
2B_2 CH ₂ N:			
H	0.00000000	1.76316471	-2.13118448
H	0.00000000	-1.76316471	-2.13118448
C	0.00000000	0.00000000	-1.06438123
N	0.00000000	0.00000000	1.21889643
2A_1 NO ₂ :			
N	0.00000000	0.00000000	-0.61242661
O	0.00000000	-2.08040596	0.26808068
O	0.00000000	2.08040596	0.26808068
2B_1 NH ₂ :			
N	0.00000000	0.00000000	-0.15051800
H	0.00000000	-1.50824481	1.04567489
H	0.00000000	1.50824481	1.04567489
${}^2A_2''$ CH ₃ :			
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
H	0.00000000	-1.75371699	-1.01250898
H	0.00000000	0.00000000	2.02501795
H	0.00000000	1.75371699	-1.01250898

Tabelle IX.4: EOMIP-CCSD/cc-pCVQZ-Geometrien (in Bohr) der in dieser Arbeit betrachteten Radikale im Grundzustand.

elektronischer Zustand	X	Y	Z
${}^2\Sigma$ CO ⁺ :			
C	0.00000000	0.00000000	-1.19209537
O	0.00000000	0.00000000	0.89435579
2B_2 CH ₂ N:			
H	0.00000000	1.76135126	-2.16105340
C	0.00000000	0.00000000	-1.09013950
N	0.00000000	0.00000000	1.24526954
H	0.00000000	-1.76135126	-2.16105340
2A_1 NO ₂ :			
O	0.00000000	-2.05918835	-0.26522629
N	0.00000000	0.00000000	0.60590579
O	0.00000000	2.05918835	-0.26522629
2B_1 NH ₂ :			
N	0.00000000	0.00000000	-0.15029793
H	0.00000000	-1.51103073	1.04414606
H	0.00000000	1.51103073	1.04414606
${}^2A_2''$ CH ₃ :			
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
H	0.00000000	-1.75799648	-1.01497974
H	0.00000000	0.00000000	2.02995948
H	0.00000000	1.75799648	-1.01497974

Tabelle IX.5: EOMIP-CCSD-Geometrien (in Bohr) für das H_2O^+ -Radikal im Grundzustand.

Basissatz	X	Y	Z
cc-pCVDZ			
O	0.00000000	0.00000000	-0.12563444
H	0.00000000	-1.53466748	0.99695488
H	0.00000000	1.53466748	0.99695488
cc-pCVTZ			
O	0.00000000	0.00000000	-0.12207995
H	0.00000000	-1.53901319	0.96874873
H	0.00000000	1.53901319	0.96874873
cc-pCVQZ			
O	0.00000000	0.00000000	-0.12138734
H	0.00000000	-1.53859993	0.96325262
H	0.00000000	1.53859993	0.96325262
cc-pCV5Z			
O	0.00000000	0.00000000	-0.12131095
H	0.00000000	-1.53808515	0.96264640
H	0.00000000	1.53808515	0.96264640

Tabelle IX.6: EOMIP-CCSD-Geometrien (in Bohr) für das CN-Radikal im Grundzustand.

Basissatz	X	Y	Z
cc-pCVDZ			
C	0.00000000	0.00000000	-1.25979906
N	0.00000000	0.00000000	1.07959072
cc-pCVTZ			
C	0.00000000	0.00000000	-1.18555593
N	0.00000000	0.00000000	1.01596772
cc-pCVQZ			
C	0.00000000	0.00000000	-1.18182606
N	0.00000000	0.00000000	1.01277139
cc-pCV5Z			
C	0.00000000	0.00000000	-1.18056305
N	0.00000000	0.00000000	1.01168905

Tabelle IX.7: EOMIP-CCSD-Geometrien (in Bohr) für das OOH-Radikal im Grundzustand.

Basissatz	X	Y	Z
cc-pCVDZ			
O	-1.30827244	0.02268970	0.00000000
O	1.19788745	-0.12533188	0.00000000
H	1.75188990	1.62900580	0.00000000
cc-pCVTZ			
O	-1.30204567	0.02268691	0.00000000
O	1.19188510	-0.12436771	0.00000000
H	1.74832816	1.61374819	0.00000000
cc-pCVQZ			
O	-1.29715001	0.02312934	0.00000000
O	1.18667021	-0.12449982	0.00000000
H	1.75339456	1.60882304	0.00000000
cc-pCV5Z			
O	-1.29647951	0.02331712	0.00000000
O	1.18577618	-0.12465202	0.00000000
H	1.75694226	1.60825839	0.00000000

Tabelle IX.8: aug-cc-pCVQZ-Geometrien (in Bohr) der in dieser Arbeit betrachteten Radikale im Grundzustand.

elektronischer Zustand (Methode)	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
2B_1 NH ₂ : (CCSD(T))			
N	0.00000000	0.00000000	-0.15144019
H	0.00000000	-1.51578545	1.05208151
H	0.00000000	1.51578545	1.05208151
2B_1 NH ₂ : (EOMIP-CCSD)			
N	0.00000000	0.00000000	-0.15124169
H	0.00000000	-1.50956055	1.05070249
H	0.00000000	1.50956055	1.05070249
2B_1 H ₂ O ⁺ : (CCSD(T))			
O	0.00000000	0.00000000	-0.12203617
H	0.00000000	-1.54080089	0.96840129
H	0.00000000	1.54080089	0.96840129
2B_1 H ₂ O ⁺ : (EOMIP-CCSD)			
O	0.00000000	0.00000000	-0.12152682
H	0.00000000	-1.53830250	0.96435940
H	0.00000000	1.53830250	0.96435940
${}^2\Sigma$ CN: (CCSD(T))			
C	0.00000000	0.00000000	-1.18825584
N	0.00000000	0.00000000	1.01828142
${}^2\Sigma$ CN: (EOMIP-CCSD)			
C	0.00000000	0.00000000	-1.18153129
N	0.00000000	0.00000000	1.01251878

Abkürzungsverzeichnis

DFT Dichtefunktionaltheorie

MP Møller-Plesset

CC *Coupled-Cluster*

CCSD *Coupled-Cluster Singles Doubles*

CCSDT *Coupled-Cluster Singles Doubles Triples*

CCSDTQ *Coupled-Cluster Singles Doubles Triples Quadruples*

CCSD(T) *Coupled-Cluster Singles Doubles with perturbative Triples*

IR Infrarotspektroskopie

ESR Elektronenspinresonanz

PES Photoelektronenspektroskopie

CI *Configuration-Interaction*

MRCI *Multireferenz-Configuration-Interaction*

MRCC *Multireferenz-Coupled-Cluster*

EOMIP-CC *Equation-of-Motion-Ionisierungspotential-CC*

CFOUR *Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry*

BO Born-Oppenheimer

HF Hartree-Fock

MOs Molekülorbitale

SCF *Self-Consistent-Field*

AOs Atomorbitale

- LCAO** *Linear Combination of Atomic Orbitals*
- UHF** *Unrestricted Hartree-Fock*
- BCH** Baker–Campbell–Hausdorff
- Full-CI** *Full-Configuration-Interaction*
- CCD** *Coupled-Cluster Doubles*
- MP2** Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung
- MP4** Møller-Plesset Störungstheorie 4. Ordnung
- MP5** Møller-Plesset Störungstheorie 5. Ordnung
- RHF** *Restricted Hartree-Fock*
- CPHF** *Coupled Perturbed Hartree-Fock*
- EOM-CC** *Equation-of-Motion Coupled-Cluster*
- EOMEE-CC** *Equation-of-Motion Coupled-Cluster for Excitation Energies*
- EOMEA-CC** *Equation-of-Motion Coupled-Cluster for Electron Attachment*
- FSMRCC** *Fock-Space Multireferenz-CC*
- cc-pCVQZ** *correlation consistent polarized core valence quadruple zeta*
- aug-cc-pVTZ** *augmented correlation consistent polarized valence triple zeta*
- aug-cc-pVDZ** *augmented correlation consistent polarized valence double zeta*
- aug-cc-pVQZ** *augmented correlation consistent polarized valence quadruple zeta*
- aug-cc-pV5Z** *augmented correlation consistent polarized valence pentuple zeta*
- cc-pCVDZ** *correlation consistent polarized core valence double zeta*
- cc-pCVTZ** *correlation consistent polarized core valence triple zeta*
- cc-pCV5Z** *correlation consistent polarized core valence pentuple zeta*
- HOMO** *highest occupied molecular orbital*

EOMIP-CCSD* *Equation-of-Motion-Ionisierungspotential-CC* mit störungstheoretischer Berücksichtigung von Dreifachanregungen

UV/Vis Spektroskopie unter Verwendung ultravioletter (UV) und sichtbaren (*visible*, Vis) Lichts

KDC Quasidiabatische Darstellung nach Köppel, Domcke und Cederbaum

SEVI *Slow Electron Velocity-Map Imaging*

QVC *Quadratic Vibronic Coupling*

ANO *atomic natural orbital*

DZP *double zeta*-Basis mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen (Dunning-Huzinaga-Basis)

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *19*, 114.
- [2] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, New York, **2002**.
- [3] A. A. Sokol, P. V. Sushko, S. A. French, S. T. Bromley, R. A. Catlow, „Applications of Density Functional Theory in Solid State Chemistry“ in *Recent Advances In Density Functional Methods* (Hrsg.: V. Barone, A. Bencini, P. Fantucci), World Scientific, Singapore, **2002**, Kapitel 4, S. 45.
- [4] T. Schwede, A. Sali, N. Eswar, M. C. Peitsch, „Protein Structure Modeling“ in *Computational Structural Biology* (Hrsg.: T. Schwede, M. C. Peitsch), World Scientific, Singapore, **2008**.
- [5] R. Haunschild, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 164102.
- [6] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Science Publications, Oxford, **1994**.
- [7] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [8] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [9] D. Cremer, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 509.
- [10] I. Shavitt, R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.
- [11] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256.
- [12] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **1969**, *14*, 35.
- [13] J. Čížek, J. Paldus, *Int. J. Quantum. Chem.* **1971**, *5*, 359.

- [14] R. J. Bartlett, „Coupled-Cluster Theory: An Overview of Recent Developments“ in *Modern Electronic Structure Theory* (Hrsg.: D. R. Yarkony), World Scientific, Singapore, **1995**, S. 1047.
- [15] J. Gauss, „Coupled-Cluster Theory“ in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg.: P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollmann, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Wiley, New York, **1998**, S. 615.
- [16] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
- [17] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
- [18] S. van Doorslaer, D. M. Murphy, „EPR Spectroscopy in Catalysis“ in *Radicals in Synthesis III* (Hrsg.: M. Heinrich, A. Gansäuer), Springer, Berlin, **2012**, S. 1.
- [19] P. Gaffuri, T. Faravelli, E. Ranzi, N. P. Cernansky, D. Miller, A. d’Anna, A. Ciajolo, *AIChE Journal* **1997**, *43*, 1278.
- [20] T. E. Graedel, P. J. Crutzen, *Atmospheric Change: An Earth System Perspective*, W.H. Freeman and Co., New York, **1993**.
- [21] C. Iuga, C. Ignacio Sainz-Diaz, A. Vivier-Bunge, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74*, 3587.
- [22] J. M. Greenberg, *Physica Scripta* **1985**, *11*, 14.
- [23] S. P. Willson, L. Andrews, *Matrix Isolation Infrared Spectroscopy*, Wiley, New York, **2006**.
- [24] J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Application*, Wiley, New York, **2006**.
- [25] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1979**.
- [26] „Prinzipbild der winkelaufgelösten PhotoElektronSpektroskopie mit einem Scienta (Halbkugelanalysator, Channelplate und CCD)“, <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/83/ARPESgeneral.png> (26.05.2012).

-
- [27] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **2008**.
- [28] F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 034107.
- [29] J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 371.
- [30] G. D. Purvis, H. Sekino, R. J. Bartlett, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 2203.
- [31] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4334.
- [32] J. F. Stanton, J. Gauss, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5554.
- [33] C. D. Sherrill, H. F. Schaefer III, „The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches“ in *Advances in Quantum Chemistry, Bd. 34* (Hrsg.: P.-O. Löwdin, J. R. Sabin, M. C. Zerner, E. Brändas), Academic Press, New York, **1999**, S. 143.
- [34] E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4783.
- [35] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.*, Dover Publications, Mineola, New York, **1996**.
- [36] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157.
- [37] H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 1.
- [38] B. Jeziorski, H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. A* **1981**, *24*, 1668.
- [39] S. Das, D. Mukherjee, M. Kállay, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 074103.
- [40] A. Köhn, M. Hanauer, L. A. Mück, T.-C. Jagau, J. Gauss, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**, *3*, 176.
- [41] R. P. Mattie, *PhD Thesis*, University of Florida, Gainesville, **1995**.
- [42] J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8938.
- [43] A. I. Krylov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 433.

- [44] P. Pulay, „Analytical Derivative Techniques and the Calculation of Vibrational Spectra“ in *Modern Electronic Structure Theory* (Hrsg.: D. R. Yarkony), World Scientific, Singapore, **1995**, S. 1191.
- [45] T. Helgaker, „Gradient Theory“ in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg.: P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollmann, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Wiley, New York, **1998**, S. 1157.
- [46] D. P. O’Neill, M. Kállay, J. Gauss, *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 2447.
- [47] K. Franzmann, *Diplomarbeit: Berechnung von Spin-Bahn-Aufspaltungen für $^2\Pi$ -Zustände in der Coupled-Cluster-Theorie*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2007**.
- [48] K. Klein, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 194106.
- [49] T. Ichino, J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 174105.
- [50] CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package by J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay with contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, Y.J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W.J. Lauderdale, D.A. Matthews, T. Metzroth, L.A. Mück, D.P. O’Neill, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkiewicz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [51] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **1927**, *389*, 457.
- [52] B. N. Parlett, *The Symmetric Eigenvalue Problem*, Prentice Hall, Upper Saddle River, **1980**.
- [53] C. A. Coulson, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1938**, *34*, 204.
- [54] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [55] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.* **1951**, *A205*, 541.

-
- [56] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.
- [57] I. Shavitt, „Modern Theoretical Chemistry“ in *Methods of Electronic Structure Theory, Bd. 3* (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum Press, New York, **1977**, S. 189.
- [58] T. D. Crawford, H. F. Schaefer III, *Rev. Comp. Chem.* **2000**, *14*, 33.
- [59] O. B. Lutnæs, A. M. Teale, T. Helgaker, D. J. Tozer, K. Ruud, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144104.
- [60] M. E. Harding, J. Vázquez, B. Ruscic, A. K. Wilson, J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114111.
- [61] K. A. Peterson, D. Feller, D. A. Dixon, *Theoret. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1079.
- [62] P. Jørgensen, J. Simons, *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, **1981**.
- [63] S. Hassani, *Mathematical Physics*, Springer, Berlin, **1999**.
- [64] J. Noga, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7041.
- [65] J. Noga, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3401.
- [66] G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, T. J. Lee, J. E. Rice, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2881.
- [67] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4041.
- [68] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5383.
- [69] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
- [70] R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski, J. Noga, *Chem. Phys. Letters* **1990**, *165*, 513.
- [71] T. H. Dunning Jr., *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9062.
- [72] J. Gauss, „Molecular Properties“ in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* (Hrsg.: J. Grotendorst), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, **2002**, S. 509.

- [73] P. Pulay, *Mol. Phys.* **1969**, *17*, 197.
- [74] J. Gerratt, I. M. Mills, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1719.
- [75] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem.* **1979**, *16*, 225.
- [76] P. G. Szalay, *Int. J. Quant. Chem.* **1995**, *55*, 151.
- [77] T. Helgaker, P. Jørgensen, „Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Physics“ in *Methods in Computational Molecular Physics* (Hrsg.: S. Wilson, G. H. F. Diercksen), Plenum Press, New York, **1992**, S. 353.
- [78] J. Arponen, *Annals of Physics* **1983**, *151*, 311.
- [79] J. Gauss, J. F. Stanton, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 70.
- [80] J. F. Stanton, J. Gauss, „Analytic Evaluation of Second Derivatives of the Energy: Computational Strategies for the CCSD and CCSD(T) Approximations“ in *Recent Advances in Coupled-Cluster Methods* (Hrsg.: R. J. Bartlett), World Scientific Publishing, Singapore, **1997**, S. 49.
- [81] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7029.
- [82] H. Koch, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3333, für die Berechnung von Anregungsenergien ist EOM-CC identisch zu einem CC Linear-Response-Ansatz.
- [83] M. Nooijen, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3629.
- [84] L. Meissner, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6670.
- [85] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 134105.
- [86] D. Mukherjee, S. Pal, *Adv. Quantum Chem.* **1989**, *20*, 292.
- [87] I. Lindgren, *Physica Scripta* **1985**, *32*, 291.
- [88] A. Haque, U. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *117*, 347.
- [89] G. C. Wick, *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 268.
- [90] F. E. Harris, H. J. Monkhorst, D. L. Freeman, *Algebraic and Diagrammatic Methods in Many-Fermion Theory*, Oxford University Press, New York, **1992**.

-
- [91] B. H. Brandow, *Rev. Mod. Phys.* **1967**, *39*, 771.
- [92] N. C. Handy, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5031.
- [93] O. Christiansen, C. Hättig, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4745.
- [94] R. Kobayashi, H. Koch, P. Jørgensen, T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett* **1993**, *211*, 94.
- [95] H. Koch, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, T. Helgaker, G. E. Scuseria, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 4924.
- [96] J. E. Rice, R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 585.
- [97] J. Gauss, J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2623.
- [98] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4572.
- [99] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [100] E. A. Salter, H. Sekino, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 502.
- [101] O. Christiansen, C. Hättig, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4745.
- [102] G. Schaftenaar, J. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123.
- [103] D. A. Matthews, J. F. Stanton, **2009**, unveröffentlicht, Posterbeitrag auf dem 13. International Congress of Quantum Chemistry.
- [104] K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 643.
- [105] J. C. Saeh, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8275.
- [106] M. E. Varner, M. E. Harding, J. Vázquez, J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11238.
- [107] Y. J. Bomble, J. C. Saeh, J. F. Stanton, P. G. Szalay, M. Kállay, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154107.
- [108] Y. J. Bomble, K. W. Sattelmeyer, J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5236.
- [109] D. Forney, M. E. Jacox, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 841.

- [110] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [111] M. E. Jacox, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6595.
- [112] D. C. Cowles, M. J. Travers, J. L. Frueh, G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3517.
- [113] A. Delon, R. Jost, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5686.
- [114] H. H. Perkampus, *UV-VIS spectroscopy and its applications*, Springer Laboratory Manuals, Springer, Berlin, **1992**.
- [115] O. Gabriel, „Vibronische Übergänge zur Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips“, <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e9/Franck-Condon-Prinzip.svg> (10.10.2011).
- [116] K. G. Dyall, K. Fægri, *Relativistic Quantum Chemistry*, Oxford University Press, New York, **2007**.
- [117] R. Berger, C. Fischer, M. Klessinger, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7157.
- [118] D. R. Yarkony, *Rev. Mod. Phys.* **1996**, *68*, 985.
- [119] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, S. 406, Oxford University Press, Oxford, **1954**.
- [120] H. Lischka, M. Dallos, P. G. Szalay, D. R. Yarkony, R. Shepard, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7322.
- [121] H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 59.
- [122] K. Klein, E. Garand, T. Ichino, D. M. Neumark, J. Gauss, J. F. Stanton, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 527.
- [123] H. Müller, H. Köppel, L. S. Cederbaum, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 7.
- [124] P. G. Szalay, A. Tajti, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 124104.
- [125] J. F. Stanton, J. Gauss, **2010**, unveröffentlicht.
- [126] C. Lanczos, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1950**, *45*, 255.

-
- [127] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Kapitel 11, S. 362, Oxford University Press, New York, **2004**.
- [128] B. Ruscic, M. Schwarz, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 6780.
- [129] D. W. G. Style, J. C. Ward, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2125.
- [130] Y. P. Lee, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 4851.
- [131] E. H. Kim, S. E. Bradforth, D. W. Arnold, R. B. Metz, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7801.
- [132] D. M. Neumark, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13287.
- [133] E. Garand, K. Klein, J. F. Stanton, J. Zhou, T. I. Yacovitch, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1374.
- [134] P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7560.
- [135] T. D. Crawford, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7873.
- [136] T. E. Peacock, Rias-Ur-Rahman, D. H. Sleeman, E. S. G. Tuckley, *Discuss. Faraday Soc.* **1963**, *35*, 144.
- [137] S. D. Peyerimhoff, P. S. Skell, D. D. May, R. J. Buenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4515.
- [138] D. Feller, E. S. Huyser, W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *105*, 1459.
- [139] A. Rauk, D. Yu, D. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8222.
- [140] T. Ichino, A. J. Gianola, W. C. Lineberger, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 084312.
- [141] J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134309.
- [142] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291.
- [143] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
- [144] J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10382.

- [145] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, UK, **2001**.

Teilpublikationen dieser Arbeit

1. "Vibronic Structure of the Formyloxyl Radical (HCO_2) via Slow Photoelectron Velocity-Map Imaging Spectroscopy and Model Hamiltonian Calculations"
E. Garand, K. Klein, J. F. Stanton, J. Zhou, T. I. Yacovitch und D. M. Neumark
The Journal of Physical Chemistry A **2010**, *114*, S. 1374 - 1383.
2. "Quantitative Vibronic Coupling Calculations: The Formyloxyl Radical"
K. Klein, E. Garand, T. Ichino, D. M. Neumark, J. Gauss und J. F. Stanton
Theoretical Chemistry Accounts **2011**, *129*, S. 527 - 543.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen recht herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere gilt mein Dank den Kooperationspartnern aus Austin für die Gastfreundschaft und die produktive Zusammenarbeit.

