Lehrstuhl für theoretische Chemie
Ruhr-Universität Bochum




# Berechnungen zu elektronisch angeregten Zuständen biologisch relevanter Moleküle mit Dichtefunktional- und Coupled-Cluster-Methoden

Bachelorarbeit
von Nora Graf

September 2010

**Inhaltsverzeichnis**

1. Einleitung.....1
2. Theorie.....3
2.1 Elektronische Anregung.....3
2.2 Methoden zur Bestimmung der Korrelationsenergie.....5
2.3 Dichte-Funktional-Theorie.....9
2.4 Spinskalierte Methoden.....11
2.5 Statistische Auswertung.....13
3. Details der Rechnungen.....15
4. Ergebnisse.....17
5. Zusammenfassung und Ausblick.....25
6. Anhang.....27
Literaturverzeichnis.....28

## 1. Einleitung

Ein Ziel der theoretischen Chemie besteht darin, Methoden zu entwickeln, die wenig Rechenaufwand benötigen und zugleich eine gute Genauigkeit liefern. Erst mit diesen Methoden lassen sich größere Systeme betrachten, die insbesondere in der Biochemie eine wichtige Rolle spielen. Gerade hier sind Makromoleküle – wie Proteine – relevant, um das Leben einer Zelle überhaupt zu ermöglichen.
Ein charakteristisches Merkmal zur Identifikation eines Moleküls ist die Absorptionsenergie. Durch Messung der Absorption im UV/VIS-Bereich lassen sich Moleküle identifizieren oder chemische Reaktionen verfolgen. Ebenfalls lassen sich durch Lichteinstrahlung chemische Reaktionen induzieren. [1] Um die Absorptionsenergie auch von größeren Molekülen zu bestimmen – um z.B. Prozesse in der Photosynthese oder im Sehprozess aufzuklären – ist die Entwicklung von Methoden mit geringem Rechenaufwand erforderlich, die sowohl den Grundzustand als auch den angeregten Zustand eines Moleküls gut beschreiben.

Eine Methode mit geringem Rechenaufwand ist die Dichte-Funktional-Theorie (DFT). Sie stellt eine Alternative zu wellenfunktionsbasierten Methoden dar. Sie beschreibt zwar den Grundzustand gut, ist aber für den angeregten Zustand nicht immer zuverlässig, da sie u.a. große Schwierigkeiten mit der Beschreibung von Charge-Transfer-Anregungen hat. [2]
CC2 ist dagegen eine wellenfunktionsbasierte Methode und eignet sich gut, um Anregungsenergien zu berechnen. Allerdings skalieren die Rechenkosten für CC2 mit $N^5$, für DFT nur mit $N^4$ (N beschreibt die Systemgröße).
Die Spinskalierung von CC2 führt zu einer besseren Beschreibung der Strukturen für den Grund- und angeregten Zustand. [3] Bei spin-component scaled CC2 (SCS-CC2) wird dabei der Rechenaufwand nicht vergrößert, für scaled opposite spin CC2 (SOS-CC2) kann der Rechenaufwand durch eine geeignete Implementierung sogar verringert werden. Somit könnten diese Methoden als Alternative für DFT-Rechnungen dienen. [3]

Problematisch bei den Testrechnungen aus Ref. [3] ist, dass die experimentellen Daten von Molekülen stammen, die in einer Lösung gemessen wurden. Hierbei ergibt sich zum einen das Problem, dass es schwer ist, die Spektren gut aufzulösen und somit genaue Anregungsenergien für den 0-0-Übergang zu erhalten. Zum anderen wird die Anregungsenergie eines Moleküls auch

durch das ihn umgebende Lösungsmittel beeinflusst.
Es ist zwar möglich, den Einfluss des Lösungsmittels in einer Rechnung zu berücksichtigen, allerdings ist dieser Solvensshift nur unzureichend beschreibbar. Zudem stellt sich das Problem, dass es bei einer Abweichung vom experimentellen Ergebnis unklar bleibt, ob die Abweichung auf die Methode zurückzuführen ist oder ob der Einfluss des Lösungsmittels fehlerhaft berechnet wurde.
Leutwyler et al. haben daher einen Testsatz von Molekülen zusammengestellt, für die in der Gasphase hochaufgelöste Spektren vorliegen. Bei diesen Molekülen handelt es sich um kleine, biologisch relevante Moleküle.

Für einen Teil dieses Testsatzes wurde in der vorliegenden Bachelor-Arbeit die Anregungsenergie für den 0-0-Übergang berechnet. Dabei wurde DFT mit dem Funktional B3LYP, CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 verwendet. Für DFT wurde ein TZVP-Basissatz gewählt, für die restlichen Methoden ein TZVPP-Basissatz. Ziel dieser Arbeit ist es, die Genauigkeit von CC2 mit seinen spinskalierten Varianten zu vergleichen.

## 2. Theorie

### 2.1 Elektronische Anregung

Je nach Wellenlänge des einfallenden Lichts werden im Molekül unterschiedliche Prozesse angeregt. Ein Molekül geht bei Absorption von Licht aus dem UV/VIS-Bereich aus seinem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand über.

Durch Einstrahlung mit Licht aus dem nahen oder mittlerem Infrarotbereich werden Molekülschwingungen angeregt. Durch Einstrahlung mit Licht aus dem fernen Infrarotbereich oder aus dem Mikrowellenbereich werden Molekülrotationen angeregt.

Die Energie eines Moleküls kann näherungsweise als Summe aus elektronischer ($E_{elektr}$), Schwingungs- und Rotationsenergie ($E_{vib}$ und $E_{rot}$) betrachtet werden:

$$E = E_{elektr} + E_{vib} + E_{rot} \quad (1)$$

Zu beachten ist, dass dieses nur eine Näherung ist und sich die Energien nicht sauber voneinander trennen lassen. Rotations- und Schwingungsenergie sind z. B. insofern miteinander verbunden, als dass bei einer Rotation Zentrifugaldehnungskräfte die Bindung im Molekül auseinanderziehen und dadurch wiederum die Schwingung beeinflussen.

Die Energien unterscheiden sich dabei stark in ihrer Größenordnung. Die elektronische Energie ist sehr viel größer als die Vibrationsenergie. Diese ist wiederum sehr viel größer als die Rotationsenergie. Zur Berechnung der Absorptionsenergie müssten alle drei Energien berücksichtigt werden, aufgrund der Unterschiede in den Größenordnung wird allerdings die Rotationsenergie vernachlässigt.

Die niedrigst mögliche Schwingungsenergie mit der Vibrationsquantenzahl v=0 unterscheidet sich von Null. Diese Energie wird als „Nullpunktsschwingungsenergie“ bezeichnet. Es ist somit nicht möglich, einen noch tieferen Zustand zu erreichen, der sich nur aus der elektronischen Energie zusammensetzt. Die Nullpunktsschwingungsenergie existiert für alle elektronischen Zustände. [1]

Bei einer elektronischen Anregung werden bestimmte Vibrationsniveaus im angeregten Zustand bevorzugt. Diese lassen sich aber nur identifizieren, indem die Franck-Condon-Faktoren für jeden Übergang bestimmt werden. Die Franck-Condon-Faktoren ergeben sich aus dem Überlapp der vibronischen Wellenfunktion des Grundzustandes und des angeregten Zustands. [4] Die Berechnung ist allerdings für größere Moleküle sehr aufwendig.

Um die Anregungsenergie für den Übergang mit der höchsten Wahrscheinlichkeit zu bestimmen,

lassen sich vertikale Übergänge betrachten. Bei einem vertikalen Übergang bleibt die Molekülstruktur des Grundzustands im angeregten Zustand erhalten. Diese Annahme beruht auf der Born-Oppenheimer-Näherung, dass der elektronische Übergang sehr viel schneller erfolgt als die Kernbewegung (vgl. Abb. 1). [5] Diese vertikalen Übergänge kommen den Anregungen nahe, die durch das Franck-Condon-Prinzip eine hohe Wahrscheinlichkeit haben. Als Näherung wird nur die elektronische Energie berücksichtigt, da die Berechnung der zusätzlichen vibronischen Energie schwierig ist.

In entsprechend hochaufgelösten Spektren lassen sich die Peaks den einzelnen Übergängen zuordnen und somit auch die 0-0-Übergänge identifizieren. Beim 0-0-Übergang erfolgt die Anregung aus dem elektronischen Grundzustand mit einem Vibrationsniveau von Null in den ersten angeregten Zustand mit dem Vibrationsniveau von Null (vgl. Abb. 1). Die Vibrationsenergien lassen sich für beide Zustände im Rahmen der harmonischen Näherung berechnen und somit in der Anregungsenergie berücksichtigen. Dieser 0-0-Übergang wird in der vorliegenden Arbeit betrachtet.

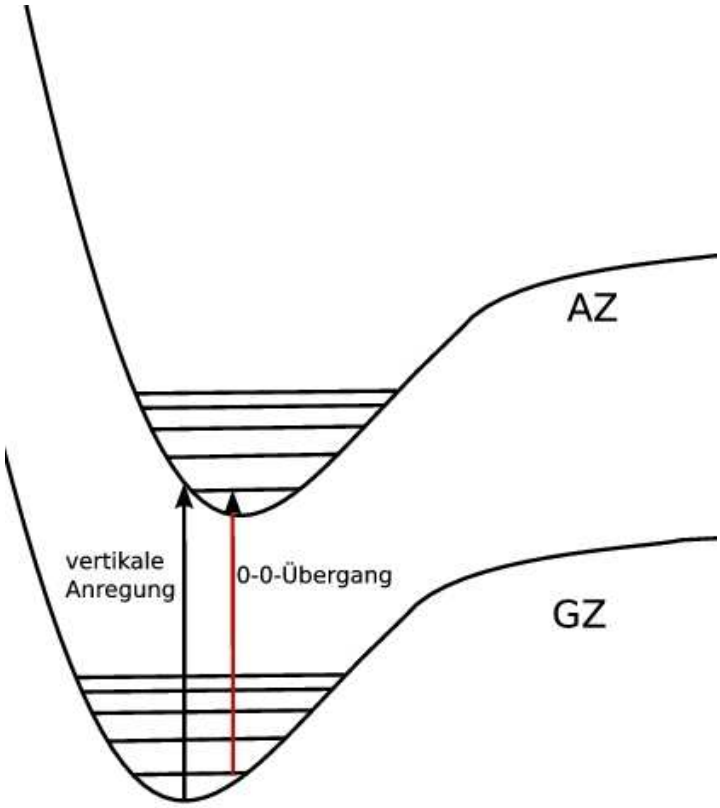



*Abbildung 1: Vertikale Anregung (ohne Berücksichtigung der Vibrationsenergie) und 0-0-Übergang.*

Die Anregungsenergie für den 0-0-Übergang berechnet sich wie folgt:

Die schwingungskorrigierte Energie des Grundzustands $E_{eqn}^{GZ}$ ergibt sich aus der Energie der Gleichgewichtsstruktur für den Grundzustand $E_{eq}^{GZ}$ und der Nullpunktsschwingungsenergie $E_{NSE}^{GZ}$ für den Grundzustand:

$$E_{eqn}^{GZ} = E_{eq}^{GZ} + E_{NSE}^{GZ} \quad (2)$$

Die schwingungskorrigierte Energie $E_{eqn}^{AZ}$ für den angeregten Zustand ergibt sich analog:

$$E_{eqn}^{AZ} = E_{eq}^{AZ} + E_{NSE}^{AZ} \quad (3)$$

Die Energie für die Gleichgewichtsstruktur des entsprechenden Zustands wurde dabei mit der jeweiligen Methode über eine Geometrieoptimierung bestimmt. Die Nullpunktsschwingungsenergie wurde aus den DFT/B3LYP-Rechnungen entnommen, da sich die Werte für diese Energie zwischen den einzelnen Methoden größtenteils nur in der zweiten Nachkommastelle (in eV) unterscheiden. Zudem konnten aus zeitlichen Gründen nicht für alle Molekülstrukturen methodenkonsistente Schwingungsspektren ausgerechnet werden.

Durch Subtraktion der beiden Energien für den Grundzustand und den angeregten Zustand (Gleichung 2 und 3) ergibt sich die Anregungsenergie für den 0-0-Übergang $E_{0-0}$:

$$E_{0-0} = E_{eqn}^{AZ} - E_{eqn}^{GZ} \quad (4)$$

### 2.2 Methoden zur Bestimmung der Korrelationsenergie

Zur Berechnung der Gesamtenergie eines Moleküls muss die zeitunabhängige Schrödingergleichung gelöst werden. Dies ist allerdings für Moleküle aufgrund der Komplexität und Größe des Systems nicht möglich.

Näherungsweise lässt sich die Schrödinger-Gleichung mit einem Hartree-Fock-Ansatz lösen. Dabei wird die Wellenfunktion aus einer Slaterdeterminante (SD) gebildet, die aus Einelektronen-Spinorbitalen aufgebaut ist und das Pauli-Prinzip erfüllt. Die Orbitale werden so optimiert, dass die Energie minimal wird. Aufgrund des Variationsprinzips wird diese Energie dann als Grundzustandsenergie des Systems angesehen.

Mit diesem Ansatz werden ~99 % der Gesamtenergie eines Moleküls richtig berechnet. Das Problem ist allerdings, dass die restlichen 1 % für die Beschreibung von chemischen Phänomenen von großer Bedeutung sind. Der Unterschied zwischen der Hartree-Fock-Energie und der „realen“ Energie wird als Korrelations-Energie bezeichnet.

Da die Hartree-Fock-Methodik die beste Lösung des Systems für eine einzige Slater-Determinante

findet, kann die Energie nur dadurch verbessert werden, dass zusätzliche Slater-Determinanten betrachtet werden.
Die zusätzlichen Determinanten werden gebildet, in dem ein Elektron aus einem besetzten Molekülorbital in ein unbesetztes „gesetzt“ wird. Je nachdem, wieviele Elektronen umgesetzt werden, spricht man von Single-, Double-, Triple-... angeregten SDs. Theoretisch könnten alle Elektronen angeregt werden, allerdings ist dies in der Praxis aufgrund des großen Rechenaufwands nicht möglich. Die maximale Anzahl an angeregten SD wird durch die Größe des Basissatzes bestimmt, da dadurch die Anzahl an möglichen Orbitalen (und somit auch an virtuellen Orbitalen) bestimmt wird.

Es lassen sich mehrere Theorien bzw. Methoden zur Beschreibung der Korrelation unterscheiden. Die wichtigsten sind: Die Configuration-Interaction-Theorie, die Vielkörper-Störungs-Theorie und die Coupled-Cluster-Theorie.

Bei der Configuration-Interaction-Methode (CI) wird die Wellenfunktion eines Moleküls $\Psi_{CI}$ durch Linearkombination der Hartree-Fock-Wellenfunktion $\Phi_{SCF}$ und den angeregten SDs $\Phi_{\mu}$ gebildet (μ beschreibt das Anregungsniveau):

$$\Psi_{CI} = a_0 \Phi_{SCF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \ldots \quad (5)$$

Dabei werden die Molekülorbitale aus einer zuvor durchgeführten Hartree-Fock-Rechnung übernommen und nur die Koeffizienten der Slaterdeterminanten $a_\mu$ optimiert.
Rechenbar sind allerdings nur sehr kleine Systeme, wenn alle SD berücksichtigt werden sollen (Full CI). Das Ergebnis bildet die bestmögliche Lösung des Systems und dient als Referenzwert.
Werden nur Determinanten bis zu einer gewissen Anregung berücksichtigt, wie z.B. bei CISD, so spricht man von truncated CI. Diese ermöglichen die Berechenbarkeit von größeren Molekülen, sind allerdings nicht mehr größenkonsistent. Damit ist das Ergebnis für größere Moleküle ungenau.
Die fehlende Größenkonsistenz zeigt sich wie folgt:
Um größenkonsistent zu sein, muss eine Methode als Energie zweier Moleküle, die unendlich weit voneinander entfernt sind, gerade die Summe der Energien der einzelnen Moleküle liefern.
Der Hamiltonoperator für beide Moleküle $\boldsymbol{H}_{AB}$ setzt sich dabei für zwei Moleküle A und B aus den einzelnen Hamiltonoperatoren $\boldsymbol{H}_A$ und $\boldsymbol{H}_B$ additiv zusammen:

$$\boldsymbol{H}_{AB} = \boldsymbol{H}_A + \boldsymbol{H}_B \quad (6)$$

Die Wellenfunktion für die beiden Moleküle $\Psi^{AB}$ muss dagegen produktseparabel nach den Wellenfunktionen der einzelnen Moleküle ( $\Psi^{A}$ und $\Psi^{B}$ ) sein:

$$\Psi^{AB} = \Psi^{A} \cdot \Psi^{B} \quad (7)$$

Die Wellenfunktion der einzelnen Moleküle für CI lässt sich – neben Gleichung 5 – auch mittels Anregungsoperatoren $\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{\mu}}^{\boldsymbol{A}}$ aus der Hartree-Fock-Wellenfunktion bilden, z.B. für Molekül A bei CISD:

$$\Psi_{CISD}^{A} = (1 + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{A}}) \cdot \Phi_{SCF}^{A} \quad (8)$$

Das Produkt aus den Wellenfunktionen zweier Moleküle sieht dementsprechend wie folgt aus:

$$\Psi_{CISD}^{A} \cdot \Psi_{CISD}^{B} = (1 + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{A}}) \cdot (1 + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{B}} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{B}}) \cdot \Phi_{SCF}^{A} \cdot \Phi_{SCF}^{B} \quad (9)$$

$$\Psi_{CISD}^{A} \cdot \Psi_{CISD}^{B} = [1 + (\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{B}}) + (\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{B}} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{A}} \cdot \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{B}}) + (\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{A}} \cdot \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{B}} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{B}} \cdot \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{A}}) + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{B}} \cdot \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{A}}] \cdot \Phi_{SCF}^{A} \cdot \Phi_{SCF}^{B} \quad (10)$$

Die Wellenfunktion, die sich aus dem Produkt ergibt, besitzt Elemente aus dreifachen und vierfachen Anregungsklassen. Diese kommen durch die Produkte der Anregungsoperatoren zustande, wie z.B. die vierfache Anregungsklasse aus $\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{B}} \cdot \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{A}}$ .

Die CISD-Wellenfunktion $\Psi_{CISD}^{AB}$ für beide Moleküle sollte wie folgt aussehen:

$$\Psi_{CISD}^{AB} = [1 + (\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{B}}) + (\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{2}}^{\boldsymbol{B}} + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{A}} \cdot \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{1}}^{\boldsymbol{B}})] \cdot \Phi_{SCF}^{AB} \quad (11)$$

Da Gleichung (10) und Gleichung (11) nicht übereinstimmen, ist CISD aufgrund seines linearen Ansatzes nicht größenkonsistent. Entsprechend lässt sich die fehlende Größenkonsistenz auch für andere truncated CI-Methoden herleiten. Full CI bietet eine Ausnahme, da alle Anregungsklassen berücksichtigt werden.

Weiteres zur Größenkonsistenz findet sich in Ref. [6].

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Korrelationsenergie mittels Störungstheorie zu berechnen. Diese Idee wird in der Vielkörper-Störungs-Theorie (Many-Body-Pertubation-Theorie, MBPT) umgesetzt.

Hierbei wird angenommen, dass das zu lösende Problem sich nur wenig von einem anderen Problem unterscheidet, dessen Lösung schon bekannt ist.

Der Hamilton-Operator wird unterteilt in einen Hamiltonoperator $\boldsymbol{H}_{\boldsymbol{0}}$ für das schon gelöste System und in einen Störoperator $\boldsymbol{H}'$, der durch den Störungsfaktor λ skaliert werden kann:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_{\boldsymbol{0}} + \lambda \boldsymbol{H}' \quad (12)$$

Die Wellenfunktion und die Energie können nach der Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$\Psi_{MBPT} = \lambda^{0} \Psi_{0} + \lambda^{1} \Psi_{1} + \lambda^{2} \Psi_{2} + \ldots \quad (13)$$

$$E_{MBPT} = \lambda^0 E_0 + \lambda^1 E_1 + \lambda^2 E_2 + \ldots \quad (14)$$

Dabei beschreibt $\Psi_k$ die Störfunktion der k-ten Ordnung und entsprechend $E_k$ die Störenergie k-ter Ordnung.

Um das System berechenbar zu machen, wird ab einer gewissen Ordnung abgebrochen. Somit werden bei der Störungstheorie alle Anregungsklassen in die Lösung mit eingebracht, allerdings nur bis zu einer gewissen Ordnung. Dies steht im Gegensatz zu der Idee von CI und CC (wie unten erläutert), bei der nicht alle Anregungsklassen miteinbezogen werden, dafür aber die eingebrachten Anregungsklassen quasi bis zur unendlichen Ordnung miteingebracht werden.

Bei der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP) wird für den ungestörten Hamilton-Operator der Fock-Operator gewählt. Werden die Korrekturen bis zur ersten Ordnung zugelassen, so erhält man die Hartree-Fock-Energie. Erst ab der zweiten Ordnung wird die Elektronenkorrelation berücksichtigt, die entsprechende Methode wird mit MP2 abgekürzt.

Der dritte Ansatz besteht in der Coupled-Cluster-Methode (CC). Hier wird der Anregungsoperator über einen exponentiellen Ansatz berücksichtigt, der über eine Taylorentwicklung dargestellt wird. Die Wellenfunktion wird dabei durch einen exponentiellen Ansatz für den Anregungsoperator $e^T$ aus der Hartree-Fock-Wellenfunktion $\Phi_{SCF}$ gebildet:

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_{SCF} \quad (15)$$

wobei $e^T$ in einer Taylor-Reihe entwickelt werden kann:

$$e^T = \mathbf{1} + \boldsymbol{T} + \frac{1}{2}\boldsymbol{T}^2 + \frac{1}{6}\boldsymbol{T}^3 + \ldots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}\boldsymbol{T}^k \quad (16)$$

**T** steht dabei für den Anregungsoperator:

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{T_1} + \boldsymbol{T_2} + \boldsymbol{T_3} \ldots \boldsymbol{T_N} \quad (17)$$

$\mathbf{T_\mu}$ „nimmt“ eine Anzahl μ von Elektronen aus den besetzten Orbitalen und „setzt“ sie in die unbesetzten Orbitale ein, z.B. für Einfachanregungen:

$$\boldsymbol{T_1}\Phi_{SCF} = \sum_{i}^{occ}\sum_{a}^{vir} t_i^a \Phi_i^a \quad (18)$$

Der Koeffizient $t_i^a$ wird als Clusteramplitude bezeichnet und entspricht in CCS-Rechnungen den Koeffizient a bei CIS-Rechnungen.

Die Energie und die Clusteramplituden werden – im Gegensatz zu CI – nicht mit dem Variationsprinzip bestimmt, sondern durch das Lösen einer projizierten Schrödingergleichung:

$$\left\langle \Phi_{SCF} \middle| e^{-T} \boldsymbol{H} e^{T} \middle| \Phi_{SCF} \right\rangle = E_{CC} \quad (19)$$

Wegen des hohen Rechenaufwands können nicht alle Anregungen berücksichtigt werden und der Ausdruck (17) wird ab einer gewissen Anregungsklasse abgebrochen.

Ist $\boldsymbol{T} = \boldsymbol{T}_1 + \boldsymbol{T}_2$ wird die Methode Coupled Cluster Singles Doubles (CCSD) genannt und der Rechenaufwand skaliert mit $N^6$ mit der Systemgröße für große Moleküle. Werden auch noch die Dreifachanregungen berücksichtigt, so skaliert der Rechenaufwand mit $N^8$.

Die Größenkonsistenz zeigt sich im exponentiellen Ansatz, wodurch die Wellenfunktion für zwei Moleküle A und B $\Psi_{CCSD}^{AB}$ produktseparabel nach den einzelnen Wellenfunktionen ( $\Psi_{CCSD}^{A}$ und $\Psi_{CCSD}^{B}$ ) wird:

$$\exp(\boldsymbol{T}_1^{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{T}_2^{\boldsymbol{A}}) \Psi_{CCSD}^{A} \cdot \exp(\boldsymbol{T}_1^{\boldsymbol{B}} + \boldsymbol{T}_2^{\boldsymbol{B}}) \Psi_{CCSD}^{B} = \exp(\boldsymbol{T}_1^{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{T}_2^{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{T}_1^{\boldsymbol{B}} + \boldsymbol{T}_2^{\boldsymbol{B}}) \Psi_{CCSD}^{AB} \quad (20)$$

Damit bieten die CC-Methoden einen entscheidenden Vorteil gegenüber truncated CI Methoden.

Mit Coupled-Cluster- und Vielkörper-Störungs-Theorie bzw. Møller-Plesset-Störungstheorie ist es möglich, Methoden zu entwickeln, die auf beiden Theorien aufbauen. So werden z.B. bei CCSD(T) die Dreifachanregungen störungstheoretisch angenähert.

Eine andere Möglichkeit wurde in CC2 (second order approximate Coupled Cluster) [7] umgesetzt. CC2 ist von CCSD abgeleitet, wobei die zweifach Anregungen mittels Störungstheorie bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt werden. CC2 bietet den Vorteil, dass der Rechenaufwand nur mit $N^5$ skaliert, im Gegensatz zu CCSD, dessen Rechenaufwand mit $N^6$ skaliert.

Insgesamt lässt sich folgende Hierarchie der Coupled-Cluster-Methoden aufstellen:

$$HF \approx CCS < CC2 < CCSD < CC3 < CCSD(T) < CCSDT$$

Dabei nimmt der Rechenaufwand, aber auch die Genauigkeit in der angegebenen Reihenfolge zu.

Problematisch bei diesen Rechnungen ist, dass sie alle auf einer Referenzwellenfunktion aufbauen. Beschreibt diese das System schlecht, so können diese Methoden die schlechte Beschreibung nur schwer kompensieren. Dieses Problem kann nur mit Multireferenzmethoden umgangen werden.

Eine ausführliche Beschreibung der Methoden findet sich in Ref. [8]

## 2.3 Dichte-Funktional-Theorie

Ein anderer Ansatz besteht darin die Energie aus der Elektronendichte zu bestimmen. Dieses bietet den Vorteil, dass keine Vielteilchen-Wellenfunktion berechnet werden muss, die von den Koordinaten aller Elektronen abhängt. Damit wird das 3 N-dimensionale Problem – N steht dabei für die Anzahl an Elektronen – auf ein 3-dimensionales Problem reduziert. Dieses Konzept wird in der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) umgesetzt.

Das Problem besteht darin, dass das Funktional, welches die Elektronendichte mit der Energie des Systems verknüpft, nicht bekannt ist.

Dass eine eindeutige Zuordnung zwischen Hamilton-Operator, Elektronendichte und Energie existiert, wird durch das Hohenberg-Kohn-Theorem bewiesen.

Um die Energie eines Moleküls mithilfe der Elektronendichte zu berechnen, muss überlegt werden, wie sich die Energie eines Moleküls zusammensetzt und wie diese einzelnen Anteile mit der Elektronendichte berechnet werden können.

Die Energie lässt sich in drei Teile unterteilen: Die kinetische Energie der Elektronen ($E_T$), die Elektronen-Kern-Wechselwirkung ($E_{ne}$) und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ($E_{ee}$). Die Kern-Kern-Wechselwirkung ist innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung eine Konstante:

$$E_{DFT} = E_T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (21)$$

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung lässt sich nochmals aufteilen in Coulombenergie ($E_J$), Austauschenergie ($E_X$) und Korrelationsenergie ($E_C$):

$$E_{DFT} = E_T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_J[\rho] + E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (22)$$

Die Elektronen-Kern-Wechselwirkung sowie die Coulomb-Energie lassen sich gut aus der Elektronendichte berechnen, alle anderen Energien dagegen nur schlecht. Insbesondere die kinetische Energie der Elektronen hängt über die zweite Ableitung von den Koordinaten der Elektronen ab.

Um diese Energiebeiträge auch gut zu beschreiben, wurden wieder Orbitale eingeführt. Die Kohn-Sham-Orbitale beschreiben dabei ein Modell-System, indem nicht-wechselwirkende Elektronen in einem fiktiven Potential betrachtet werden. Dadurch lässt sich ein Großteil der kinetischen Energie der Elektronen gut beschreiben. Neben dem nicht-klassischen Beitrag zur kinetischen Energie der Elektronen ist noch die Beschreibung der Austauschenergie und der Korrelationsenergie problematisch. Diese Energieanteile werden im Austausch-Korrelations-Funktional zusammengefasst. Hierbei ergeben sich verschiedene Probleme: Bisher wurde noch keine Näherung

gefunden, um diese Energieanteile mit einem Funktional exakt zu beschreiben. Weiterhin ergibt sich das Problem, dass sich die (empirische) Näherung für das Funktional nicht systematisch verbessern lässt. Letztendlich sollten die Rechnungen im Rahmen dieser Theorie auch weniger zeitaufwändig als Wellenfunktionsmethoden sein, um eine Alternative darzustellen.

Es lassen sich drei Funktionale unterscheiden: Bei der Local Density Approximation (LDA) werden die Beiträge für diese Energie aus einem homogenen Elektronengas abgleitet. In der Generalized Gradient Approximation (GGA) wird die Inhomogenität der Elektronendichte über den Gradienten der Elektronendichte berücksichtigt. Dessen Beitrag wird in vielen Funktionalen mittels empirisch bestimmter Parameter angepasst. Beim PBE-Funktional wurden die Parameter aus physikalischen Überlegungen abgleitet.

Die letzte Näherung beruht auf Hybrid-Funktionalen. Hierbei wird die Austauschenergie aus einer Kombination aus DFT- und Hartree-Fock-Energien zusammengesetzt:

$$E_X = c_1 E_{X,HF} + c_2 E_{X,GGA} \quad (23)$$

$$E_C = E_{C,GGA} \quad (24)$$

Ein bekanntes Funktional ist hierbei das B3LYP-Funktional. Da Rechnungen mit diesem Ansatz denselben Aufwand wie Hartree-Fock-Rechnungen besitzen, allerdings eine höhere Genauigkeit aufweisen, werden sie häufig für Anwendungsrechnungen verwendet.

Weitere Informationen zur Dichtefunktionaltheorie finden sich in Ref. [8].

Es zeigt sich, dass die Rechenkosten von CC2 mit $N^5$ skalieren, die von DFT mit $N^4$. Der Nachteil von DFT besteht allerdings darin, dass sich angeregte Zustände oft schlecht beschreiben lassen. Besondere Probleme entstehen u.a. bei der Beschreibung von Charge-Transfer-Anregungen (CT). [2]

Bei einem CT unterscheidet sich die Lokalisation der Elektronendichte im Molekül vor und nach der Anregung des Moleküls. Die Stelle des Moleküls, an der die Elektronendichte nach der Anregung abgenommen hat, wird als Chromophor-Donor bezeichnet, wohingegen die Stelle, an der die Elektronendichte zunimmt, als Chromophor-Akzeptor bezeichnet wird. [9]

Diese Art von Anregung kann mit DFT nur schlecht berechnet werden, da hier die nicht-lokalen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Chromophor-Donor und -Akzeptor nicht korrekt beschrieben werden. DFT leidet in diesem Fall unter eine Rotverschiebung der Anregungsenergien. [2]

## 2.4 Spinskalierte Methoden

2003 wurde der vielversprechende Ansatz der Spinskalierung von Grimme et al. für die MP2-Methodik entwickelt. [10]

Die Korrelationsenergie $E_c$ lässt sich in zwei Komponenten unterteilen: Der erste Anteil stammt von Elektronenpaaren mit gleichem Spin $E_{ss}$, der zweite Anteil von Elektronen mit zueinander entgegengesetztem Spin $E_{os}$:

$$E_c = E_{ss} + E_{os} \quad (25)$$

Bei spinskalierten Methoden werden diese beiden Energieanteile durch entsprechende Faktoren $p_{ss}$ und $p_{os}$ unterschiedlich gewichtet:

$$E_{c,skaliert} = p_{ss} E_{ss} + p_{os} E_{os} \quad (26)$$

$E_{c,skaliert}$ beschreibt die spinskalierte Korrelationsenergie. [10]

Die Motivation hinter diesem Ansatz besteht in der Beobachtung, dass die Korrelationsenergie von zwei-Elektronen-Systemen mit zueinander entgegengesetzten Spin bei MP2 unterschätzt wird, während die Korrelationsenergie von zwei Elektronen mit gleichem Spin überschätzt wird. Aufgrund von Testrechnungen werden die Skalierungsfaktoren $p_{os}$=6/5 und $p_{ss}$=1/3 angenommen. [10] Die Testrechnungen zeigen insgesamt eine Verbesserung in der Beschreibung von Reaktionsenergien, aber auch in der Beschreibung von Geometrien und Vibrationsfrequenzen.

Diese Methode wird als spin-component scaled MP2 bezeichnet, also kurz SCS-MP2.

Später stellten Head-Gordon et al. fest, dass es keinen nennenswerten Verlust in der Genauigkeit gibt, wenn $E_{ss}$ vernachlässigt wird. [11] Dieser Ansatz wird als scaled opposite spin MP2 (SOS-MP2) bezeichnet. Hierbei wird der Skalierungsfaktor für die Elektronenpaare mit entgegengesetztem Spin auf $p_{os}$=1,3 gesetzt und der von den Elektronenpaaren mit gleichgerichtetem Spin $p_{ss}$ auf Null. [11]

Hättig et al. übertrugen die Technik der Spinskalierung auf CC2 und entwickelten somit SCS-CC2 und SOS-CC2. [3] Testrechnungen zur Evaluierung dieser spinskalierten Methoden finden sich in Referenz [3]. Diese Rechnungen zeigen, dass die Spinskalierung die Geometrien von Grund- und angeregten Zustand verbessert. Eine Ausnahme bilden lediglich Systeme mit freien Elektronenpaaren.

Weiterhin werden in Ref. [3] 0-0-Übergänge betrachtet. Dabei werden für die Berechnung der 0-0-Übergänge die Strukturen aus DFT/B3LYP-Rechnungen übernommen und Single-Point-Rechnungen auf dem entsprechenden CC-Niveau durchgeführt. Nur für einen kleinen Testsatz werden auch die Strukturen verwendet, die mit der jeweiligen Methode optimiert wurden.

Es werden dabei $\pi \rightarrow \pi^*$- und $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge betrachtet, die sich in ihrer Symmetrie unterscheiden. Im ersten Fall findet ein Übergang nur zwischen π-Orbitalen statt. Im zweiten Fall wird dagegen ein Elektron aus einem n-Orbital angeregt.

Die Testrechnungen zeigen, dass für $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge eine systematische Verbesserung erzielt wird. [3] Die Berechnung mit CC2 ergibt in der Regel eine Blauverschiebung der Ergebnisse. Durch die spinskalierten Methoden wird dieses Problem minimiert. Gegenüber den DFT-Rechnungen werden die Ergebnisse deutlich verbessert.

Weiterhin wird in Ref. [3] gezeigt, dass es für $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge wichtig ist, auch die Geometrien mit der jeweiligen Methode zu berechnen. Hier weist CC2 eine Rotverschiebung auf. Diese wird durch SCS-CC2 behoben, durch SOS-CC2 ergibt sich allerdings eine Blauverschiebung. Dieses Ergebnis wird durch eine Überschätzung der Korrelationsenergie des freien Elektronenpaars erklärt, durch das die Anregung entsteht. Somit beschreibt unter den betrachteten Methoden SCS-CC2 die Anregungsenergien am genausten. [3]

### 2.5 Statistische Auswertung

In dieser Arbeit wird als Fehler $\Delta E$ die Abweichung zwischen der berechneten und der experimentellen Anregungsenergie betrachtet:

$$\Delta E = E_{berechnet} - E_{experimentell} \quad (27)$$

Die berechnete Anregungsenergie ergibt sich dabei wie oben erläutert.

Für die statistische Auswertung lassen sich verschiedene Größen betrachten:

Der mittlere Fehler $\Delta E_{MF}$ summiert alle Abweichungen auf und dividiert sie durch die Anzahl an Messergebnissen:

$$\Delta E_{MF} = \frac{1}{n} \sum_i \Delta E_i \quad (28)$$

Dabei ist zu beachten, dass hier das Vorzeichen der Abweichung mit einfließt. Haben alle Abweichungen dasselbe Vorzeichen, stellt diese Tatsache kein Problem dar. Tauchen dagegen unterschiedliche Vorzeichen auf, so können sich die Abweichungen aufheben, wenn sie vom Betrag her gleich sind. Obwohl große Abweichungen vorhanden sind, können diese sich aufheben und der mittlere Fehler suggeriert eine vergleichsweise niedrige Abweichung. Dennoch spiegelt der mittlere Fehler den allgemeinen Trend einer Methode wider und weist darauf hin, ob eine Methode generell zu hohe oder zu niedrige Abweichungen besitzt. Somit gibt der mittlere Fehler

systematische Fehler an.

Um die absolute Abweichung einer Methode von den experimentellen Daten zu erfahren, wird deswegen der mittlere absolute Fehler $\Delta E_{MAF}$ bestimmt. Er unterscheidet sich nur insofern vom mittleren Fehler, als dass hier der Betrag der Abweichung in die Rechnung einfließt:

$$\Delta E_{MAF} = \frac{1}{n} \sum_i |\Delta E_i| \quad (29)$$

Somit gibt der mittlere absolute Fehler an, wie groß die absolute Abweichung der berechneten Ergebnisse von den experimentellen Daten ist.

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Güte einer Methode ist die Standardabweichung. Die Standardabweichung gibt an, wie weit die Werte um ihren Mittelwert streuen.
Sie berechnet sich aus der Quadratwurzel der Varianz.

$$\Delta E_{Stabw.} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i (\Delta E_i - \Delta E_{MF})^2} \quad (30)$$

Bei einer Methode, die stark streut, ist es Zufall, wann die Methode das richtige Ergebnis liefert. Ausgleichen lässt sich die Streuung nur, wenn eine große Anzahl an Messpunkten vorliegt. Dieses ist in der theoretischen Chemie allerdings nicht gegeben, da für ein Molekül immer nur ein Ergebnis erhalten wird, unabhängig davon, wie oft die Rechnung wiederholt wird.
Bei einer geringen Standardabweichung ist die Methode sehr präzise. Entweder wird relativ genau das experimentelle Ergebnis ausgegeben, oder das experimentelle Ergebnis lässt sich dadurch erhalten, indem die mittlere Abweichung von dem berechneten Ergebnis abgezogen wird.
Somit gibt die Standardabweichung ein sehr wichtiges Kriterium an, um die Genauigkeit einer Rechenmethode zu bestimmen.
Weiteres zur statistischen Auswertungen findet sich in Ref. [12]

## 3. Details der Rechnungen

Eine Auflistung der Moleküle und ihrer Konformere ist in Tabelle 1 gegeben:

| Molekül | Konformer |
|---|---|
| Hydrochinon | trans |
| Anilin | |
| 2-Naphthol | trans |
| Fluoren | |
| Chlorin | |
| Porphyrin | |
| Methoxyphenol | ortho |
| 2-Hydroxypyridin | |
| 2-Fluoropyridin | |
| 2,6-Difluoropyridin | |
| 3-Phenyl-1-propionsäure | gauche |
| Carbazol | |
| 7-Hydroxychinolin | cis |
| Phenanthren | |
| Pyrrolochinolin | Pyrrolo[3,2-h]chinolin |
| Salicylsäure | |
| Dibenzofuran | |
| 2-Methylpyrimidin | |
| Pyrazin | |

*Tabelle 1: Moleküle und Konformere*

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Turbomole [13] durchgeführt. Dabei wurden insbesondere die Programme dscf [14], ridft [15] und egrad [16] für die DFT-Rechnungen verwendet. Für die CC2- sowie die SCS-CC2- und SOS-CC2-Rechnungen wurde das Programm ricc2 [7][17][18][19][3] verwendet.

Die Moleküle wurden zunächst mit DFT unter Verwendung eines TZVP-Basissatzes [20] optimiert.

Ein PBE-Funktional [21][22][23][24] diente dabei zur Voroptimierung der Moleküle, hierbei konnte auch die Resolution-of-the-Identity-Näherung (RI-Näherung) [15] mit einem TZVP-Hilfsbasissatz [25] verwendet werden. Es wurde zunächst die Molekülstruktur für den Grundzustand optimiert und das Schwingungsspektrum des Moleküls berechnet. Danach erfolgte die Optimierung der Molekülstruktur für den angeregten Zustand sowie die erneute Berechnung eines Schwingungsspektrum.

Die Rechnungen wurden mit dem B3LYP-Funktional [21][22][26][27][28][29] wiederholt, bei

diesen Rechnungen wurde ohne RI-Näherung gearbeitet. Als Startgeometrie wurde die Struktur des zuvor optimierten Grundzustand übernommen.

Für die Coupled-Cluster-Rechnungen wurde ein TZVPP-Basissatz [30] verwendet. Hier wurde wieder mit der RI-Näherung gearbeitet und ein entsprechender TZVPP-Hilfsbasissatz [30] verwendet. Als Ausgangspunkt für die Geometrieoptimierung des Grundzustands wurde die optimierte Struktur aus der DFT/B3LYP-Rechnung verwendet. Mit CC2 [7], SCS-CC2 und SOS-CC2 [3] wurden der Grundzustand und der angeregte Zustand optimiert. Für die SCS-CC2- und SOS-CC2-Rechnungen wurde als Ausgangspunkt für die Geometrieoptimierung des Grundzustands die optimierte Struktur der CC2-Rechnung übernommen.
Die Gleichgewichtsstruktur des angeregten Zustands wurde mit einer wellenfunktionsbasierten Methode für einen Großteil der Moleküle verifiziert. Bis auf Porphyrin und Chlorin wurde für alle Moleküle ein Schwingungsspektrum auf CC2-Niveau berechnet. Für Porphyrin und Chlorin wurde aus zeitlichen Gründen dieses Spektrum nur auf ADC(2)-Niveau [31] berechnet.
Für die Berechnung der schwingungskorrigierten Anregungsenergie wurden die Nullpunktsschwingungsenergien aus den DFT/B3LYP-Rechnungen verwendet.

## 4. Ergebnisse

Die berechneten schwingungskorrigierten Anregungsenergien für den 0-0-Übergang sowie die experimentellen Anregungsenergien in eV sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Referenzen zu den experimentellen Anregungsenergien sind im Anhang zusammengefasst.

| | DFT/B3LYP | CC2 | SCS-CC2 | SOS-CC2 | Exp. |
|---|---|---|---|---|---|
| **Hydrochinon** | 4,3556 | 4,2487 | 4,2072 | 4,1769 | 4,1522 |
| **Anilin** | 4,3662 | 4,3607 | 4,3042 | 4,2661 | 4,2180 |
| **Naphthol** | 3,7662 | 3,8625 | 3,8505 | 3,8328 | 3,7912 |
| **Fluoren** | 4,2274 | 4,3093 | 4,2530 | 4,2159 | 4,1865 |
| **Chlorin** | 2,2539 | 2,2532 | 2,0739 | 1,9870 | 1,9723 |
| **Porphyrin** | 2,2214 | 2,2267 | 2,0705 | 1,9855 | 2,0229 |
| **Methoxyphenol** | 4,5429 | 4,4737 | 4,4446 | 4,4092 | 4,4509 |
| **2-Hydroxypyridin** | 4,7377 | 4,5571 | 4,4834 | 4,4384 | 4,4774 |
| **2-Fluoropyridin** | 4,6276 | 4,8561 | 4,7289 | 4,6607 | 4,7124 |
| **Difluoropyridin** | 5,0604 | 4,7925 | 4,7000 | 4,6415 | 4,6877 |
| **Phenylpropionsäure** | 5,0593 | 4,8541 | 4,6923 | 4,6086 | 4,6666 |
| **Carbazol** | 3,8212 | 3,8421 | 3,8783 | 3,8841 | 3,8186 |
| **Hydroxychinolin** | 3,7916 | 3,8940 | 3,8974 | 3,8848 | 3,8230 |
| **Phenanthren** | 3,7461 | 3,7783 | 3,7595 | 3,7487 | 3,6360 |
| **Pyrrolochinolin** | 3,5106 | 3,7493 | 3,7821 | 3,7859 | 3,6595 |
| **Salicylsäure** | 3,7810 | 3,6240 | 3,7732 | 3,8815 | 3,6951 |
| **Dibenzofuran** | 4,1957 | 4,4636 | 4,4200 | 4,3896 | 4,1702 |
| **2-Methylpyrimidin** | 3,6151 | 3,7226 | 3,9424 | 4,0506 | 3,7754 |
| **Pyrazin** | 3,6140 | 3,8369 | 4,0325 | 4,1121 | 3,8271 |

*Tabelle 2: Berechnete Anregungsenergien in eV mit DFT, CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 im Vergleich mit den experimentellen Energien.*

In Tabelle 3 sind die Fehler der Anregungsenergien in eV aufgeführt.

| | DFT/B3LYP | CC2 | SCS-CC2 | SOS-CC2 |
|---|---|---|---|---|
| **Hydrochinon** | 0,2034 | 0,0965 | 0,0550 | 0,0247 |
| **Anilin** | 0,1482 | 0,1427 | 0,0862 | 0,0481 |
| **Naphthol** | -0,0250 | 0,0713 | 0,0593 | 0,0416 |
| **Fluoren** | 0,0409 | 0,1228 | 0,0665 | 0,0294 |
| **Chlorin** | 0,2816 | 0,2809 | 0,1016 | 0,0147 |
| **Porphyrin** | 0,1985 | 0,2038 | 0,0476 | -0,0374 |
| **Methoxyphenol** | 0,0920 | 0,0228 | -0,0063 | -0,0417 |
| **2-Hydroxypyridin** | 0,2603 | 0,0797 | 0,0060 | -0,0390 |
| **2-Fluoropyridin** | -0,0848 | 0,1437 | 0,0165 | -0,0517 |
| **Difluoropyridin** | 0,3727 | 0,1048 | 0,0123 | -0,0462 |
| **Phenylpropionsäure** | 0,3927 | 0,1875 | 0,0257 | -0,0580 |
| **Carbazol** | 0,0026 | 0,0235 | 0,0597 | 0,0655 |
| **Hydroxychinolin** | -0,0314 | 0,0710 | 0,0744 | 0,0618 |
| **Phenanthren** | 0,1101 | 0,1423 | 0,1235 | 0,1127 |
| **Pyrrolochinolin** | -0,1489 | 0,0898 | 0,1226 | 0,1264 |
| **Salicylsäure** | 0,0859 | -0,0711 | 0,0781 | 0,1864 |
| **Dibenzofuran** | 0,0255 | 0,2934 | 0,2498 | 0,2194 |
| **2-Methylpyrimidin** | -0,1603 | -0,0528 | 0,1670 | 0,2752 |
| **Pyrazin** | -0,2131 | 0,0098 | 0,2054 | 0,2850 |

*Tabelle 3: Fehler der Anregungsenergien in eV.*

In Abbildung 2 sind die Fehler der Anregungsenergien graphisch dargestellt. In Abbildung 3 wurden die Strukturen der Moleküle dargestellt.

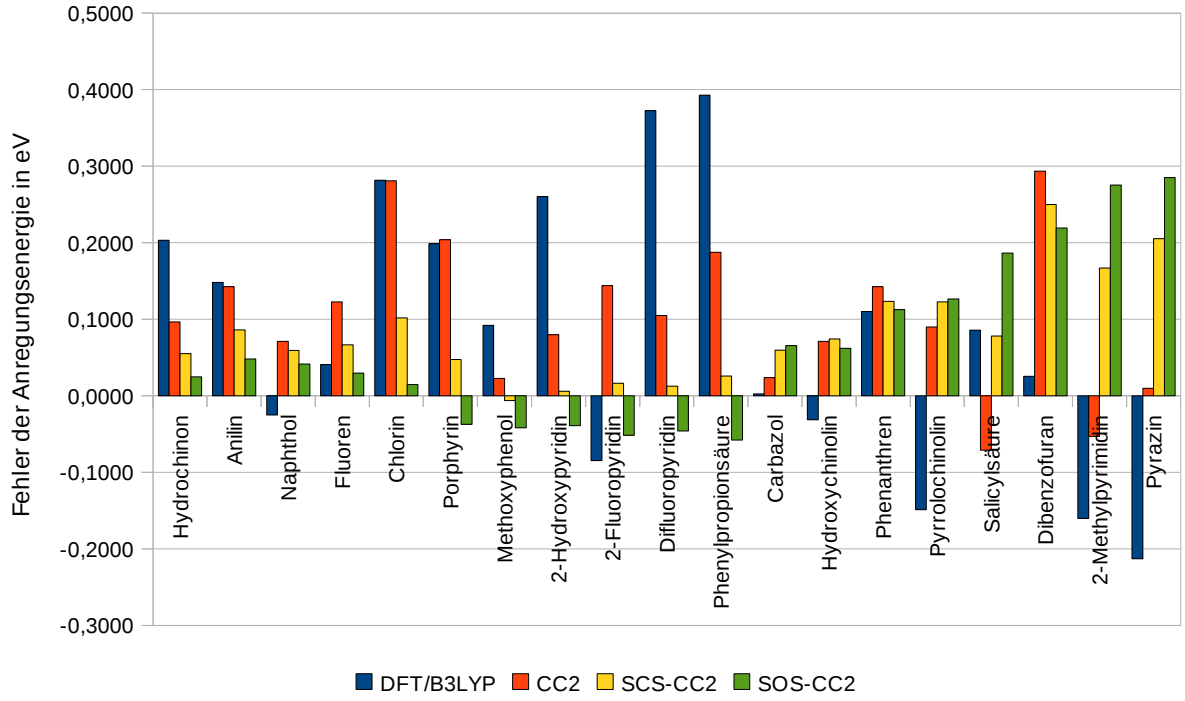



*Abbildung 2: Fehler der Anregungsenergie in eV.*

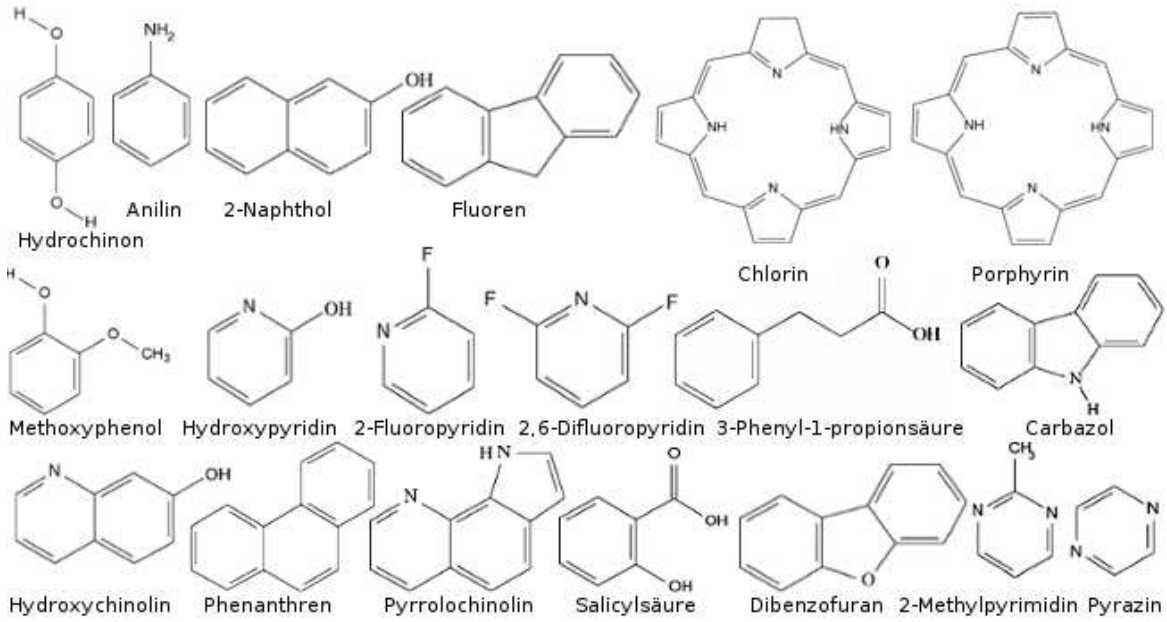



*Abbildung 3: Strukturen der Moleküle.*

Wie in Tabelle 3 und Abbildung 2 zu erkennen ist, besitzen Naphthol, Methoxyphenol, Carbazol und Hydroxychinolin bei allen Methoden einen absoluten Fehler kleiner als 0,1 eV. Deren Anregungsenergien lassen sich somit gut beschreiben.

Im folgenden werden die Fehler der einzelnen Methoden beschrieben. Die Fehler lassen sich der Tabelle 3 und der Abbildung 2 entnehmen.
Zunächst werden die Fehler erläutert, die sich aus der Berechnung der Anregungsenergien mit DFT ergeben: Am schlechtesten werden die Anregungsenergien von der Phenylpropionsäure und dem Difluoropyridin beschrieben. Hier liegt der Fehler bei fast 0,4 eV. Etwas besser werden die Anregungsenergien von Chlorin und 2-Hydroxypyridin beschrieben, bei beiden Molekülen liegt der Fehler knapp bei 0,3 eV. Einen Fehler um die 0,2 eV besitzen die Anregungsenergien von Hydrochinon und Porphyrin. Einen Fehler von 0,1482 eV weist Anilin auf. Einen geringeren Fehler um die 0,1 eV weisen Phenanthren, Methoxyphenol und Salicylsäure auf. Einen Fehler von 0,0409 eV weist Fluoren auf. Sehr genau werden mit DFT die Anregungsenergien von Dibenzofuran, Naphthol und Carbazol beschrieben, hier liegen die Fehler zwischen 0,025 und -0,025 eV. Am genauesten beschreibt DFT die Anregungsenergie von Carbazol mit 0,0026 eV.
Die größte Rotverschiebung weist die Anregungsenergie von Pyrazin auf. Der Fehler liegt bei -0,2131 eV. Ein wenig besser – mit einem Fehler um die -0,15 eV – werden mit DFT die Anregungsenergien von Pyrrolochinolin und 2-Methylpyrimidin beschrieben. Die Anregungsenergie von 2-Fluoropyridin liegt bei -0,0848 eV, die geringste Rotverschiebung mit -0,0314 eV weist die Anregungsenergie von Hydroxychinolin auf.

Im Folgenden wird betrachtet, welche Fehler sich bei der Berechnung der Anregungsenergien mit CC2 ergeben: Am schlechtesten werden die Anregungsenergien von Dibenzofuran und Chlorin beschrieben. Hier liegt der Fehler bei fast 0,3 eV. Bei Porphyrin und der Phenylpropionsäure ist der Fehler der Anregungsenergie mit ungefähr 0,2 eV etwas geringer. Bei ungefähr 0,15 eV liegt der Fehler der Anregungsenergie von 2-Fluoropyridin, Anilin und Phenanthren. Mit einem Fehler um die 0,1 eV werden die Anregungsenergie von Fluoren, Difluoropyridin, Hydrochinon, Pyrrolochinolin, 2-Hydroxypyridin, Naphthol und Hydroxychinolin mit CC2 beschrieben. Gut werden die Anregungsenergien von Carbazol und Methoxyphenol beschrieben, hier liegt der Fehler bei ungefähr 0,02 eV. Am besten beschreibt CC2 die Anregungsenergie von Pyrazin mit einem Fehler von 0,0098 eV.

Eine Rotverschiebung wird nur für 2-Methylpyrimidin und der Salicylsäure berechnet, der Fehler in der Anregungsenergie liegt bei ungefähr -0,05 eV.

Weiterhin werden die Fehler erläutert, die sich bei der Berechnung der Anregungsenergien mit den spinskalierten Methoden ergeben. Zunächst werden die Fehler von SCS-CC2 näher betrachtet: Am schlechtesten wird mit SCS-CC2 die Anregungsenergie des Dibenzofurans beschrieben. Sie besitzt einen Fehler von 0,2498 eV. Den zweitgrößten Fehler mit 0,2054 eV entsteht in der Beschreibung der Anregungsenergie von Pyrazin, gefolgt von dem Fehler der Anregungsenergie für das 2-Methylpyrimidin mit 0,1670 eV. Die Anregungsenergien von Pyrrolochinolin, Phenanthren, Chlorin, Anilin und der Salicylsäure besitzen einen Fehler von ungefähr 0,1 eV. Einen nur halb so großen Fehler, um die 0,05 eV, besitzen die Anregungsenergien von Hydroxychinolin, Fluoren, Naphthol, Carbazol, Hydrochinon und Porphyrin. Einen Fehler um die 0,02 eV besitzen mit SCS-CC2 die Anregungsenergien der Phenylpropionsäure und des 2-Fluoropyridin. Der Fehler der Anregungsenergie von Difluoropyridin ist mit 0,0123 eV schon sehr gering, noch besser werden die Anregungsenergien von 2-Hydroxypyridin und Methoxyphenol mit SCS-CC2 beschrieben. 2-Hydroxypyridin besitzt einen Fehler in der Anregungsenergie von 0,0060 eV. Die Anregungsenergie von Methoxyphenol ist als einzige rotverschoben. Der Fehler beträgt -0,0063 eV.

Als letztes werden die Fehler von SOS-CC2 in der Beschreibung der Anregungsenergien erläutert: Hierbei werden am schlechtesten die Anregungsenergien von Pyrazin und 2-Methylpyrimidin beschrieben, bei denen der Fehler bei fast 0,3 eV liegt. Etwas besser werden die Anregungsenergien von Dibenzofuran und der Salicylsäure beschrieben, hier liegt der Fehler bei etwa 0,2 eV. Bei Pyrrolochinolin und Phenanthren liegt der Fehler mit SOS-CC2 bei etwa 0,1 eV. Einen Fehler um die 0,05 eV besitzt die Anregungsenergie der Moleküle Hydroxychinolin, Carbazol, Anilin, Naphthol und Fluoren. Am besten beschreibt SOS-CC2 die Anregungsenergien von Hydrochinon und Chlorin, hier liegt der Fehler bei ungefähr 0,02 eV.
Rotverschoben – mit einem Fehler von -0,05 eV – werden die Anregungsenergien von Porphyrin, 2-Hydroxypyridin, Methoxyphenol, Difluoropyridin, 2-Fluoropyridin und der Phenylpropionsäure beschrieben.

Es lassen sich bei den Anregungsenergien der Coupled-Cluster-Methoden zwei verschiedene

Trends erkennen: In vielen Fällen fällt die Anregungsenergie in der Reihenfolge CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2. Dies ist insbesondere bei Hydrochinon, Porphyrin, Anilin, Naphthol, Methoxyphenol, 2-Hydroxypyridin, Fluoren, Dibenzofuran, Chlorin, Phenylpropionsäure, Phenanthren, Difluoropyridin und 2-Fluoropyridin gegeben, also in 13 von 19 Fällen.
Bei wenigen Molekülen lässt sich auch der entgegengesetzte Trend feststellen, die ist bei Pyrazin, 2-Methylpyrimidin, der Salicylsäure, Carbazol und Pyrrolochinolin gegeben, also in 5 von 19 Fällen. Die spinskalierten Methoden liefern für diesen Trend in der Regel zu große Anregungsenergien. Bei Pyrazin und 2-Methylpyrimidin liegt der Fehler von SOS-CC2 bei fast 0,3 eV.
Generell zeigt sich in den beiden Trends, dass eine Tendenz, die durch CC2 und SCS-CC2 vorgegeben wird, sich in SOS-CC2 fortsetzt. Eine Abweichung tritt nur beim Hydroxychinolin auf, bei dem zwar der Fehler von SOS-CC2 unterhalb dem von CC2 liegt, der von SCS-CC2 aber über den Fehlern von den beiden Methoden. Allerdings sind die Unterschiede in den Fehlern hier nur sehr klein, sie liegen im Bereich von 0,01 eV.
Auffällig ist weiterhin, dass die Anregungsenergien der beiden Moleküle Pyrazin und 2-Methylpyrimidin, bei denen ein $n \rightarrow \pi^*$-Übergang zu beobachten ist, dem letzten Trend folgen, also die Anregungsenergie in der Reihenfolge CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 zunimmt.

Es zeigt sich weiterhin, dass die Unterschiede zwischen CC2 und SCS-CC2 sowie zwischen SCS-CC2 und SOS-CC2 für ein Molekül ähnlich groß sind. Dies zeigt sich besonders deutlich bei Hydrochinon, Anilin, Naphthol, Fluoren, Phenanthren und Dibenzofuran. Nicht ganz so deutlich zeigt es sich bei Chlorin, Methoxyphenol, 2-Hydroxypyridin und 2-Fluoropyridin.

In Tabelle 4 wurde der mittlere Fehler, die Standardabweichung und der mittlere absolute Fehler für DFT, CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 zusammengefasst.

| | MF | Stabw. | MAF |
|---|---|---|---|
| **DFT/B3LYP** | 0,0816 | 0,1746 | 0,1515 |
| **CC2** | 0,1033 | 0,0969 | 0,1163 |
| **SCS-CC2** | 0,0816 | 0,0681 | 0,0823 |
| **SOS-CC2** | 0,0640 | 0,1099 | 0,0929 |

*Tabelle 4: Mittlerer Fehler, absoluter mittlerer Fehler und Standardabweichung von DFT, CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 in eV.*

In Abbildung 4 ist der mittlere Fehler und die zugehörige Standardabweichung graphisch dargestellt.

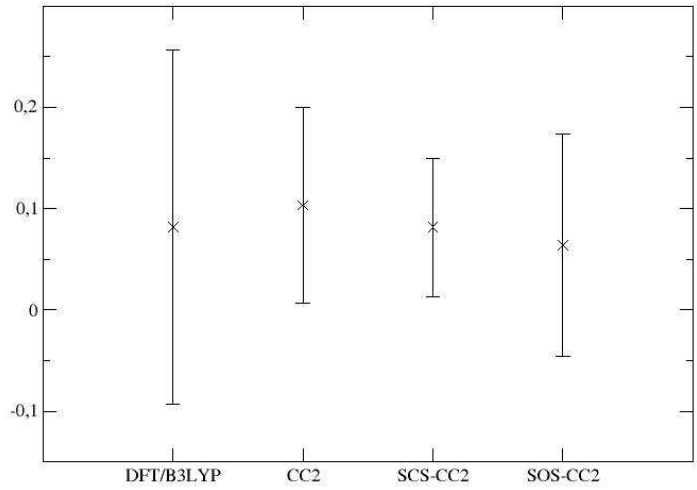


*Abbildung 4: Mittlerer Fehler mit Standardabweichung*

Wie aus Tabelle 4 und Abbildung 4 hervorgeht, ist der mittlere Fehler bei allen Rechnungen positiv. Somit liegen die berechneten Anregungsenergien im Mittel über den experimentellen und weisen eine Blauverschiebung auf. Bei SOS-CC2 ist der mittlere Fehler am geringsten, er beträgt nur 0,0640 eV. Der mittlere Fehler von DFT und SCS-CC2 sind gleich, er beträgt für beide Methoden 0,0816 eV. Den größten mittleren Fehler besitzt CC2 mit 0,1033 eV.

Die Standardabweichung von SCS-CC2 ist mit 0,0681 eV deutlich geringer als die Standardabweichung von SOS-CC2, die 0,1099 eV beträgt. Die Standardabweichung von CC2 liegt mit 0,0969 eV zwischen den Standardabweichungen der beiden spinskalierten Methoden. Bei DFT ist die Standardabweichung mit 0,1746 eV am größten. Somit streuen die Werte bei DFT ziemlich stark. CC2 und SOS-CC2 streuen deutlich weniger als DFT, SCS-CC2 besitzt die geringste Streuung.

Der mittlere absolute Fehler ist bei SCS-CC2 mit 0,0823 eV am geringsten. Da der mittlere absolute Fehler sehr nah am mittleren Fehler liegt, zeigt sich, dass sich hier kaum Fehler durch das Vorzeichen aufheben. Werden die Anregungsenergien in der Tabelle näher betrachtet, so zeigt sich, dass SCS-CC2 nahezu ausnahmslos zu große Energien liefert und die Abweichungen somit fast immer im positivem Bereich liegen. Die einzige Ausnahme bildet Methoxyphenol, allerdings ist hier die negative Abweichung mit -0,0063 eV sehr klein.

Bei DFT ist der mittlere absolute Fehler mit 0,1515 eV fast doppelt so groß wie der mittlere Fehler mit 0,0816 eV. Bei SOS-CC2 liegt der mittlere absolute Fehler mit 0,0929 eV um fast 0,03 eV höher als der mittlere Fehler. Bei diesen beiden Methoden heben sich also Fehler mit

unterschiedlichem Vorzeichen auf. Dies spiegelt sich auch in der großen Standardabweichung von 0,1746 eV für DFT und 0,1099 eV für SOS-CC2 wieder.
Der mittlere absolute Fehler von CC2 liegt mit 0,1163 eV nahe am mittleren Fehler dieser Methode, dennoch besitzt CC2 mit 0,0969 eV auch eine große Standardabweichung. Damit zeigt sich, dass sich hier die Fehler nicht gegenseitig auslöschen, sondern dass die Werte von CC2 generell streuen.

Insgesamt lässt sich sagen, dass unter der Berücksichtigung aller Moleküle und aller Übergänge SCS-CC2 die kleinste Standardabweichung und den kleinsten mittleren absoluten Fehler aufweist und somit von den hier betrachteten Methoden Anregungsenergien mit dem kleinsten Fehler liefert.

Werden nur $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge betrachtet, so ergeben sich für den mittleren Fehler, der Standardabweichung und dem mittleren absoluten Fehler für die einzelnen Methoden folgende Größen:

| | MF | Stabw. | MAF |
|---|---|---|---|
| **DFT/B3LYP** | 0,1132 | 0,1588 | 0,1473 |
| **CC2** | 0,1180 | 0,0922 | 0,1263 |
| **SCS-CC2** | 0,0693 | 0,0617 | 0,0701 |
| **SOS-CC2** | 0,0386 | 0,0880 | 0,0709 |

*Tabelle 5: Mittlere Fehler, Standardabweichung und mittlerer absoluter Fehler für DFT, CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 für $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge in eV.*

Bei fast allen Methoden wird der mittlere absolute Fehler etwas kleiner, auch die Standardabweichung wird bei fast allen Methoden geringer.
Eine Ausnahme bildet CC2, bei der sich der mittlere absolute Fehler von 0,1163 eV auf 0,1263 eV vergrößert. Die Standardabweichung sinkt von 0,0969 eV auf 0,0922 eV nur minimal.
Deutliche Verbesserungen in der Standardabweichung zeigen sich bei DFT und SOS-CC2. Bei SOS-CC2 verringert sich die Standardabweichung von 0,1099 eV auf 0,0880 eV deutlich und ist damit um 0,0042 eV kleiner als die Standardabweichung von CC2. Auch der mittlere absolute Fehler verringert sich von 0,0929 eV auf 0,0709 eV. Bei DFT sinkt die Standardabweichung von 0,1746 eV auf 0,1588 eV. Der mittlere absolute Fehler ändert sich von 0,1515 eV auf 0,1473 eV. Bei SCS-CC2 zeigt sich für die Standardabweichung nur eine minimale Veränderung (von 0,0681 eV auf 0,0617 eV), der mittlere absolute Fehler verbessert sich von 0,0823 eV auf

0,0701 eV. Die mittleren absoluten Fehler von SCS-CC2 und SOS-CC2 sind mit 0,0701 eV und 0,709 eV fast gleich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstützen die Aussagen aus Ref. [3], in der Hättig et al. Testrechnungen zu den spinskalierten Varianten von CC2 durchgeführt haben. Dabei finden sie für $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge eine systematische Verbesserung der Anregungsenergien durch die spinskalierten Methoden, dagegen werden die $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge nur durch SCS-CC2 besser beschrieben.

SCS-CC2 weist in dieser Arbeit – genau wie in Ref. [3] – den geringsten mittleren absoluten Fehler und die geringste Standardabweichung auf. Auch die Ergebnisse von DFT entsprechen denen aus Ref. [3]. DFT weist beide Male den größten mittleren absoluten Fehler und die größte Standardabweichung auf.

Gleichfalls wie in Ref. [3] liegen auch hier CC2 und SOS-CC2 mit der Standardabweichung und dem mittleren absoluten Fehler zwischen den Ergebnissen von DFT und SCS-CC2. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Ref. [3] weist in dieser Arbeit SOS-CC2 einen kleineren mittleren absoluten Fehler auf als CC2. Dies lässt sich wie folgt erklären: In der Referenz wird für die statistische Auswertung nicht zwischen $n \rightarrow \pi^*$- und $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen unterschieden. Der Fehler für die $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge ist bei SOS-CC2 allerdings größer als bei $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen. Da mehr Moleküle mit einem $n \rightarrow \pi^*$-Übergang betrachtet werden als in dieser Arbeit (in der Referenz besitzen 12 von 32 Molekülen einen $n \rightarrow \pi^*$-Übergang, hier in der Arbeit nur 2 von 19), ergibt sich, dass der mittlere absolute Fehler in der Referenz für SOS-CC2 größer ist.

Die Standardabweichung für SOS-CC2 ist sowohl in dieser Arbeit als auch in Ref. [3] ein wenig größer als die von CC2.

Die beiden $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge zeigen eine Blauverschiebung für SOS-CC2 und stimmen damit mit den Ergebnissen aus Ref. [3] überein. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen weist allerdings CC2 den geringsten Fehler auf, während SCS-CC2 ähnlich wie SOS-CC2 eine Blauverschiebung in der Größenordnung von fast 0,2 eV aufweist.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die 0-0-Übergänge von verschiedenen kleinen, organischen Molekülen mit den Methoden DFT/B3LYP, CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Die Schwingungskorrektur für den Grund- und den angeregten Zustand wurde aus den DFT-Rechnungen übernommen. Im Gegensatz zu früheren Vergleichen stammen die experimentellen Daten von Molekülen aus der Gasphase und leiden somit nicht unter einem Solvensshift.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die spinskalierten Varianten von CC2 (SCS-CC2 und SOS-CC2) die Anregungsenergien besser beschrieben werden als mit CC2.

Die Standardabweichung von CC2 liegt bei 0,0969 eV, der mittlere absolute Fehler bei 0,1163 eV. Bei SOS-CC2 ist der mittlere absolute Fehler mit 0,0929 eV geringer als der von CC2. Dagegen ist die Standardabweichung von SOS-CC2 mit 0,1099 eV größer als die von CC2. Unter den betrachteten Methoden weist SCS-CC2 mit 0,0681 eV die geringste Standardabweichung und mit 0,0823 eV den geringsten mittleren absoluten Fehler auf. Dagegen besitzt DFT mit 0,1746 eV die größte Standardabweichung und mit 0,1515 eV den größten mittleren absoluten Fehler.

Die Ergebnisse der vorherigen Testrechnungen aus Referenz [3] werden bestätigt. Folglich stellen die spinskalierten Methoden eine Alternative zu DFT für die Berechnung von Anregungsenergien dar.

In dieser Arbeit wurden im wesentlichen $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge betrachtet, sodass eine genauere Untersuchung von $n \rightarrow \pi^*$-Übergängen sinnvoll wäre. Dabei sollte eine größere Anzahl von Molekülen mit einem $n \rightarrow \pi^*$-Übergang untersucht werden, um statistisch relevante Ergebnisse zu erhalten.

Aber auch die Ergebnisse für die $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge, bzw. für beide Übergänge zusammen, könnten durch eine größere Anzahl an Molekülen aussagekräftiger werden. Hierbei könnten verstärkt verschiedene chemisch funktionelle Gruppen betrachtet werden, um deren Einfluss auf die Berechnung der Anregungsenergie zu untersuchen. So könnten zum einen Gruppen wie Säuren, Ketone, Stickstoffverbindungen etc. näher untersucht werden. Zum anderen könnte aber auch der Einfluss von Aromatizität oder freien Elektronenpaaren näher betrachtet werden.

Ebenfalls könnte die Untersuchung auch mit größeren Basissätzen wiederholt werden. Für DFT könnte anstelle des TZVP-Basissatzes ein TZVPP-Basissatz verwendet werden. Weiterhin sollte

für alle Methoden der Einfluss von diffusen Funktionen näher betrachtet werden, wodurch die Ergebnisse weniger blauverschoben sein sollten. Bei einer Veränderung des Basissatzes wird sich wahrscheinlich der mittlere Fehler einer Methode verändern, die Standardabweichung jedoch nur wenig.

Schließlich könnte auch untersucht werden, ob die methodenkonsistente Berechnung der Schwingungskorrektur die Ergebnisse beeinflusst.

## 6. Anhang

Referenzen für die experimentellen Anregungsenergien der einzelnen Moleküle:

| **Molekül** | **Referenz** |
|---|---|
| Hydrochinon | [32] |
| Anilin | [33] |
| Naphthol | [34] |
| Fluoren, Carbazol, Dibenzofuran | [35] |
| Chlorin | [36] |
| Porphyrin | [36][37] |
| Methoxyphenol | [38] |
| 2-Hydroxypyridin | [39][40] |
| 2-Fluoropyridin | [41] |
| Difluoropyridin | [42] |
| Phenylpropionsäure | [43] |
| Hydroxychinolin | [44] |
| Phenanthren | [45][46] |
| Pyrrolochinolin | [47][48] |
| Salicylsäure | [49] |
| 2-Methylpyrimidin | [50] |
| Pyrazin | [51] |

**Literaturverzeichnis**


1: W. Moore, D. Hummel, Physikalische Chemie (Walter de Gruyter & Co, 1986)

2: A. Dreuw, M. Head-Gordon, Single-Reference ab Initio Methods for the Claculation of Excited States of Large Molecules, Chemical Reviue, **105**, 4009 (2005)

3: C. Hättig, A. Hellweg, S. Grün, Benchmarking the performance of spin-component scaled CC2 in ground and electronically excited states, Phys. Chem. Chem. Phys., **10**, 1 (2008)

4: P. Atkins, Molcular Quantum Mechanics (Oxford University Press, 1992)

5: P. Atkins, Quanten (VCH, 1993)

6: T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, Molecular Electronic-Structure Theory (John Wiley & Sons, 2004)

7: O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2, Chem. Phys. Lett., **243**, 409 (1995)

8: F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry (John Wiley & Sons, 2004)

9: J. Murrel, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules (Chapman and Hall, 1971)

10: S. Grimme, Improved second-order Møller-Plesset pertubation theory by seperate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies, J. Chem. Phys., **118**, 9095 (2003)

11: Y. Jung, R. Lochan, A. Dutoi, M. Head-Gordon, Scaled opposite-spin second order Møller–Plesset correlation energy: An economical electronic structure method, J. Chem. Phys., **121**, 9793 (2004)

12: M. Stockhausen, Mathematik für Chemiker (Steinkopff Verlag, 1995)

13: TURBOMOLE V6.1 2009, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com

14: O. Treutler, R. Ahlrichs, Efficient Molecular Numerical Integration Schemes, J. Chem. Phys., **102**, 346 (1995)

15: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets to approximate coulomb potentials, Chem. Phys. Lett., **242**, 652 (1995)

16: D. Rappoport, F. Furche, Analytical time-dependent density functional derivative methods within the RI-J approximation, an approach to excited states of large molecules, J. Chem. Phys., **122**, 064105 (2005)

17: C. Hättig, F. Weigend, CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation, J. Chem. Phys, **113**, 5154 (2000)

18: C. Hättig, Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation, J. Chem. Phys., **118**, 7751 (2003)

19: A. Köhn, C. Hättig, Analytic gradients for excited states in the coupled-cluster model CC2 employing the resolution-of-the-identity approximation, J. Chem. Phys., **119**, 5021 (2003)

20: A. Schäfer, Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr., J. Chem. Phys., **100**, 5829 (1994)

21: P. Dirac, Quantum mechanics of many-electron systems., Proc. Royal Soc. (London) A, **123**, 714 (1929)

22: J. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Phys. Rev, **81**, 385 (1951)

23: J. Perdew, Y. Wand, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B, **45**, 13244 (1992)

24: J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996)

25: K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler and R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials, Theor. Chem. Acc., **97**, 119 (1997)

26: S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron-liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Can. J. Phys, **58**, 1200 (1980)

27: A. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour, Phys. Rev. A, **38**, 3098 (1988)

28: C. Lee, W. Yang, R. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B, **37**, 785 (1988)

29: A. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys, **98**, 5648 (1993)

30: F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, RI-MP2: Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency, Chem. Phys. Letters, **294**, 143 (1998)

31: J. Schirmer, Beyond the random-phase approximation: A new approximation scheme for the polarization propagator, Phys. Rev. A, **26**, 2395 (1981)

32: T. Dunn, R. Tembreull, D. Lubman, Free-jet spectra and structure of o-, m- and p-dihydroxybenzenes, Chem. Phys. Let., **121**, 453 (1985)

33: T. Korter, D. Borst, C. Butler, D. Pratt, Stark Effects in Gas-Phase Electronic Spectra. Dipole Moment of Aniline in Its Excited $S_1$ State, J. Am. Chem. Soc., **123**, 96 (2001)

34: J. Johnson, K. Jordan, D. Plusquellic, D. Pratt, High resolution $S_1 \leftarrow S_0$ fluoescence excitation spectra of the 1- and 2-hydroxynaphthalenes. Distinguishing the cis and trans rotamers, J. Chem. Phys., **93**, 2258 (1990)

35: J. Yi, L. Alvarez-Valtierra, D. Pratt, Rotationally resolved $S_1 \leftarrow S_0$ electronic spectra of fluorene, carbazole, and dibenzofuran: Evidence for Herzberg-Teller coupling with the $S_2$ state, J. Chem. Phys., **124**, 244302 (2006)

36: U. Even, J. Jortner, Isolated ultracold porphyrins in supersonic expansions. III. Free-base porphine, J. Chem. Phys., **77**, 4391 (1982)

37: U. Even, J. Magen, J. Jortner, Laser spectroscopy of the isolated ultracold free-base porphin, Chem. Phys. Let., **88**, 131 (1982)

38: E. Fujimaki, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, Autoionization-detected infrared spectroscopy of

intramolecular hydrogen bonds in aromatic cations. I. Principle and application to fluorophenol and methoxyphenol, J. Chem. Phys, **110**, 4238 (1999)

39: Y. Matsuda, T. Ebata, N. Mikami, IR−UV Double-Resonance Spectroscopic Study of 2-Hydroxypyridine and Its Hydrogen-Bonded Clusters in Supersonic Jets, J. Phys. Chem. A, **105**, 3475 (2001)

40: M. Nimlos, D. Kelley, E. Bernstein, Spectroscopy, structure, and proton dynamics of 2-hydroxypyridine and its clusters with water and ammonia, J. Phys. Chem, **93**, 643 (1989)

41: Y. Nibu, R. Marui, H. Shimada, Infrared Spectroscopy of Hydrogen-Bonded 2-Fluoropyridine−Water Clusters in Supersonic Jets, J. Phys. Chem. A, **110**, 9627 (2006)

42: Y. Nibu, C. Okabe, H. Shimada, Observation of Electronic Spectra of Three Isomers of 2,6-Difluoropyridine−Water Clusters, J. Phys. Chem. A, **107**, 1945 (2003)

43: P. Joireman, R. Kroemer, D. Pratt, J. Simons, Conformationally induced rotation of a molecular electronic transition moment, J. Chem. Phys., **105**, 6075 (1996)

44: Y. Matsumoto, T. Ebata, N. Mikami, OH stretching vibrations and hydrogen-bonded structures of 7-hydroxyquinoline-$(H_2O)_{1–3}$ investigated by IR–UV double-resonance spectroscopy, Chem. Phys. Lettt., **338**, 52 (2001)

45: T. Troxler, R. Knochenmuss, S. Leutwyler, Isomer-specific spectra and ionization potentials of van der Waals clusters, Chem. Phys. Lett, **159**, 554 (1989)

46: A. Amirav, M. Sonnenschen and J. Jortner, Spectroscopy and dynamics of 9,10-dichloroanthracene-$Ar_n$ van der Waals complexes, Chem. Phys., **88**, 323 (1984)

47: Y. Nosenko, A. Kyrychenko, R. Thummel, J. Waluk, B. Brutschy, J. Herbich, Fluorescence quenching in cyclic hydrogen-bonded complexes of 1H-pyrrolo[3,2-h]quinoline with methanol: cluster size effect, Phys. Chem. Chem. Phys., **9**, 3276 (2007)

48: Y. Nosenko, M. Kunitski, C. Riehn, R. Thummel, A. Kyrychenko, J. Herbich, J. Waluk, B. Brutschy, Separation of Different Hydrogen-Bonded Clusters by Femtosecond UV-Ionization-Detected Infrared Spectroscopy: 1H-Pyrrolo[3,2-h]quinoline·$(H_2O)_{n=1,2}$ Complexes, J. Phys. Chem. A, **112**, 1150 (2008)

49: E. El-Nasr, A. Fujii, T. Yahagi, T. Ebata, N. Mikami, Laser Spectroscopic Investigation of Salicylic Acids Hydrogen Bonded with Water in Supersonic Jets: Microsolvation Effects for Excited State Proton Dislocation, J. Phys. Chem. A, **109**, 2498 (2005)

50: L. Alvarez-Valtierra, X. Tan, D. Pratt, On the Role of Methyl Torsional Modes in the Intersystem Crossing Dynamics of Isolated Molecules, J. Phys. Chem. A, **111**, 12802 (2007)

51: A. Fujii, Y. Kitamura, N. Mikami, Vibrationally autoionizing Rydberg clusters: Spectroscopy and dynamics of pyrazine–Ar and –Xe clusters, J. Chem. Phys., **113**, 8000 (2000)