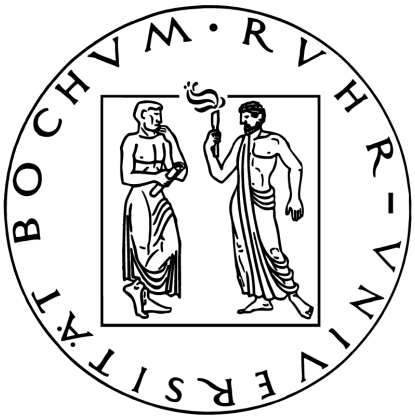
Untersuchungen zur Genauigkeit von spin-skalierten Coupled-Cluster-Methoden für elektronische Anregungen

Bachelor-Arbeit

von

Sarah Angelique Grün



Lehrstuhl für Theoretische Chemie der

Ruhr-Universität-Bochum

Januar 2008

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **3**

2.1 Quantenchemische Verfahren 4

2.1.1 Hartree-Fock-Verfahren (HF) 4

2.1.2 Konfigurationswechselwirkungsverfahren (CI) 6

2.1.3 Störungstheorie 7

2.1.4 Coupled-Cluster-Verfahren (CC) 9

2.1.5 SCS-CC2 und SOS-CC2 10

2.1.6 DFT 11

3 Durchführung und Details zu den Rechnungen **14**

4 Fehlerbetrachtung **15**

5 Auswertung und Diskussion **17**

6 Zusammenfassung und Ausblick **26**

Literatur **28**

1 Einleitung

Wird einem Molekül im Grundzustand eine bestimmte Menge an Energie zugeführt, ist es befähigt, diesen zu verlassen und in einen angeregten Zustand überzugehen. Die Energiezufuhr kann je nach ihrem Betrag zu Rotations-, Schwingungs- oder elektronischer Anregung führen. In dieser Arbeit werden die elektronisch angeregten Zustände von Molekülen betrachtet. Die Anregung findet im Wesentlichen durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung statt, kann aber auch z. B. durch strahlungslose Energietransferprozesse erfolgen.

Elektronisch angeregte Zustände sind in der Photochemie von besonderem Interesse. So wird zum Beispiel der Prozess der pflanzlichen Photosynthese erst durch die Aufnahme von elektromagnetischer Strahlung in Gang gesetzt. Hier führen Biomoleküle unter Energieaufnahme einen Elektronenkonfigurationswechsel durch, der den Prozess der Glukosebildung auslöst. Dieses ist ein Beispiel für die fundamentale Bedeutung von angeregten Zuständen in der Biochemie und weist ein enormes Forschungspotential auf, denn um alle biochemischen Prozesse sowohl in pflanzlichen als auch menschlichen Organismen aufzuklären, bedarf es einer eingehenden Grundlagenforschung.

Die in dieser Arbeit untersuchten organischen Moleküle stellen zwar im Vergleich zu Biomolekülen (z. B. Proteine) relativ kleine Referenzsysteme dar, können jedoch grundlegende Tendenzen aufzeigen. Es wurde eine kleine Auswahl von Molekülen mit konjugierten π-Systemen und freien Elektronenpaaren berücksichtigt, um sowohl $\pi \rightarrow \pi^*$- als auch n$\rightarrow \pi^*$-Übergänge zu untersuchen.
Eine der Aufgaben der theoretischen Chemie ist es, effiziente und Rechenzeit sparende quantenchemische Methoden zu entwickeln, die die physikalischen Eigenschaften eines Systems möglichst gut beschreiben. Spektroskopische Untersuchungen können die intrinsischen Systemeigenschaften experimentell vermessen, welche dann als Maßstab zur Beurteilung der Güte der theoretisch berechneten Eigenschaften des Systems fungieren.

Das Thema dieser Arbeit ist die Untersuchung der Genauigkeit spin-skalierter Coupled-Cluster-Methoden (SCS-CC2 und SOS-CC2) anhand ausgewählter organischer Moleküle. Hierfür wurden die adiabatischen Anregungsenergien für 0-0-Übergänge berechnet und mit den experimentellen Referenzwerten verglichen.

Die adiabatische Anregungsenergie ist die Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundzustand (n=0) des elektronischen Grundzustands (GZ) und dem Schwingungsgrundzustand (n=0) eines energetisch höher liegenden, elektronisch angeregten Zustands (AZ).

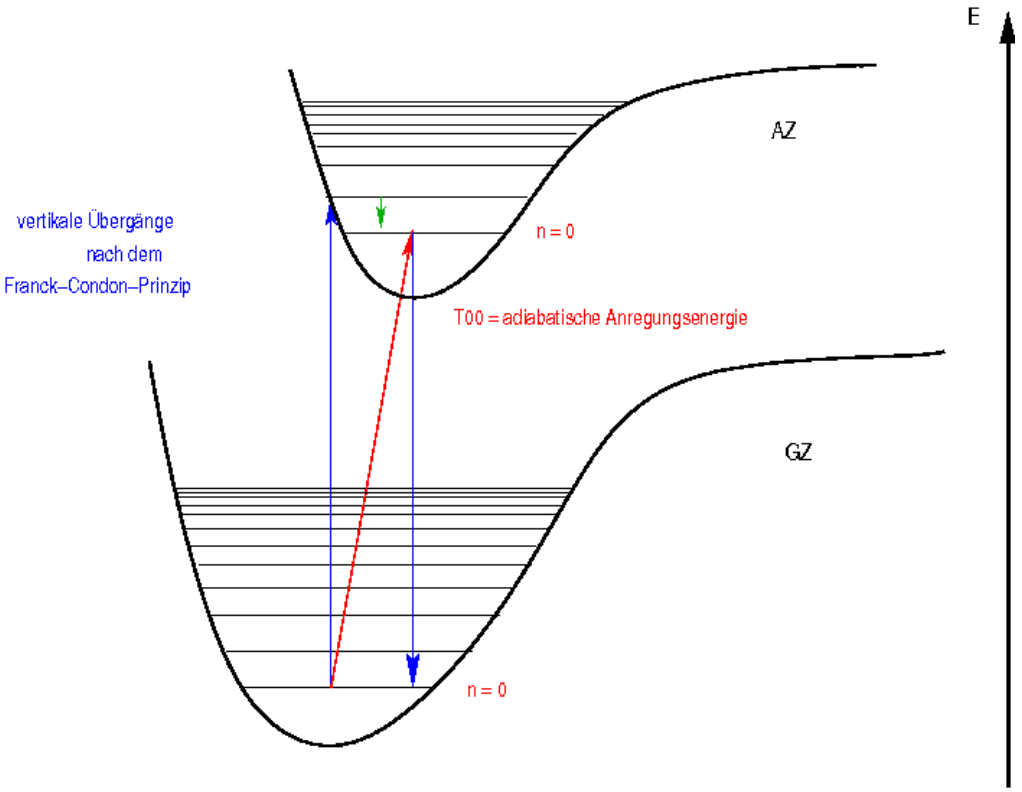


Abb. 1: Adiabatische Anregungsenergie T_{00} *des Null-Null-Übergangs. Der grüne Pfeil symbolisiert die Relaxation der Molekülstruktur und das Erreichen des Schwingungsgrundzustand bei n=0.*

Es wurden vor allem die ersten angeregten Zustände untersucht. Basierend auf der approximierten Coupled-Cluster-Singles-and-Doubles Methode (CC2) wurden empirische Spin-Skalierungs-Faktoren zur Gewichtung von Beiträgen zur Korrelationsenergie hinzugefügt. Die Skalierung erfolgte zum einen unter Berücksichtigung parallelen und antiparallelen Spin tragender Elektronenpaare (SCS = spin component scaling) und zum anderen nur unter Berücksichtigung der Elektronenpaare, die antiparallelen Spin aufweisen (SOS = spin opposite scaling).
Zum Verständnis der Spin-Skalierung werden im nachfolgenden Kapitel zunächst die theoretischen Grundlagen dargelegt. Darauf folgend werden die technischen Details zu den durchgeführten Rechnungen genannt und die mathematischen Grundlagen zur Fehlerbetrachtung aufgeführt. Abschließend werden die Ergebnisse der Rechnungen vorgestellt und diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen

Ausgangspunkt zur Berechnung der Energie stationärer Zustände im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi = \mathrm{E}\Psi. \tag{1}$$

Hierbei ist $\hat{\mathrm{H}}$ der Hamiltonoperator, E der Energieeigenwert zum Hamiltonoperator und Ψ die Gesamtwellenfunktion des Systems. Diese kann nur für einfache Modell-Systeme wie das Wasserstoffatom oder das Teilchen im Kasten exakt gelöst werden. Für Mehrteilchen-Systeme müssen Näherungsverfahren angewandt werden. Abhängig vom Problem liefern die verschiedenen Methoden unterschiedlich gute Ergebnisse, wobei die Methodik möglichst auf das jeweilige Problem abgestimmt sein sollte.

Eine grundlegende Näherung in quantenchemischen Methoden ist die Born-Oppenheimer-Approximation (BO), welche zu einer Entkopplung von Kern- und Elektronen-Freiheitsgraden führt. Der große Massenunterschied zwischen Kernen und Elektronen macht die Betrachtung der Kerne als klassische Teilchen möglich. Die Elektronen folgen den Kernbewegungen instantan und daher können die Kernpositionen relativ zu den Elektronenpositionen als fixiert angesehen werden. Damit reduziert sich das Eigenwertproblem auf die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung mit dem elektronischen Hamiltonoperator $\hat{\mathrm{H}}_\mathrm{e}$ und der elektronischen Wellenfunktion $\psi_{R,n}$, welche nur parametrisch von den Kernkoordinaten $\mathbf{R}$ abhängt

$$\hat{\mathrm{H}}_\mathrm{e}\left(\mathbf{r},\mathbf{R}\right)\psi_{R,n}\left(\mathbf{r}\right) = \mathrm{E}_n\left(\mathbf{R}\right)\psi_{R,n}\left(\mathbf{r}\right). \tag{2}$$

Mit $\mathbf{r}$ sind die Koordinaten der Elektronen bezeichnet.

Für einen beliebigen elektronischen Zustand n, kann die Gesamtwellenfunktion Ψ_n als Produkt aus elektronischer und Kernwellenfunktion geschrieben werden

$$\Psi_n\left(\mathbf{r},\mathbf{R}\right) = \psi_{R,n}\left(\mathbf{r}\right)\cdot\chi_{n,v}\left(\mathbf{R}\right). \tag{3}$$

2.1 Quantenchemische Verfahren

Grundsätzlich kann man die verschiedenen Methoden zur Lösung des quantenmechanischen Eigenwertproblems in wellenfunktionsbasierte Methoden und Dichtefunktionalmethoden unterteilen.

Das Ziel der wellenfunktionsbasierten Methoden ist die Auffindung einer geeigneten Wellenfunktion, die das Eigenwertproblem möglichst gut beschreibt. Zu diesen Methoden gehören beispielsweise die Hartree-Fock-Methodik (HF), das Konfigurationswechselwirkungsverfahren (CI = Configuration Interaction), die Møller-Plesset-Störungstheorie (MP) und die Coupled-Cluster-Theorie (CC).

Die Dichtefunktionalmethoden nutzen aus, dass nicht nur mit Hilfe von Wellenfunktionen Aussagen über die Systemeigenschaften gegeben werden können, sondern auch die Elektronendichte herangezogen werden kann ([1] S. 177). Somit wird z. B. in der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nicht nach Eigenfunktionen der Systemoperatoren gesucht, sondern nach geeigneten Funktionalen, die die Elektronendichte mit der Systemeigenschaft verbinden. In den nachfolgenden Kapiteln werden die o. g. Methoden eingehender besprochen.

2.1.1 Hartree-Fock-Verfahren (HF)

Die einfachste Wellenfunktionsmethode ist die nach Hartree und Fock (HF). Mit einem genügend großen Basisatz erreicht dieses Verfahren ~99% der exakten Grundzustandsenergie. Bis auf wenige Ausnahmefällen kann die HF-Methode nicht für elektronisch angeregte Zustände verwendet werden, da hier ein nicht-linearer Variationsansatz verwendet wird.

Die intrinsische Eigenschaft des Variationsprinzips liegt in der Gewährleistung, dass für Näherungslösungen der Wellenfunktion die Energieerwartungswerte stets oberhalb des exakten Energiewertes von $\hat{\mathrm{H}}$ liegen:

$$\frac{\langle \Psi | \hat{\mathrm{H}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq \mathrm{E}_0 \tag{4}$$

mit E_0 als kleinstmöglicher Eigenwert von $\hat{\mathrm{H}}$. Das Variationsprinzip stellt die Grundlage sowohl der HF-Methode als auch des Konfigurationswechselwirkungsverfahrens (CI) dar.

Die Gesamtwellenfunktion eines Mehrteilchen-Systems hat durch die Anzahl der Freiheitsgrade jedes einzelnen Teilchens sehr viele Variablen und ist damit nicht analytisch lösbar. Unter der Voraussetzung, dass jedes Elektron nur ein gemitteltes elektrisches Feld der übrigen Elektronen erfährt, lässt der Lösungsansatz die Betrachtung der Gesamtwellenfunktion als Produkt entkoppelter Einteilchenfunktionen zu.
Entkoppelt bedeutet, dass die elektronische Gesamtwellenfunktion $\Psi_n\,(\mathrm{N})$ als Produkt aus Ein-Elektronenfunktionen $\Psi_{k_N}(N)$ geschrieben werden kann

$$\Psi_k(N) = \Psi_{k_1}(1) \cdot \Psi_{k_2}(2) \cdot ... \cdot \Psi_{k_N}(N). \tag{5}$$

Dabei hängt jede einzelne Ein-Elektronenwellenfunktion (Orbital) nur von den Koordinaten eines Elektrons ab. Damit wird die Beschreibung der exakten Mehrteilchenwechselwirkung durch effektive Einteilchenwechselwirkungen möglich und der exakte Hamiltonoperator $\hat{\mathrm{H}}$ kann als Summe aller effektiven Einteilchen-Operatoren geschrieben werden

$$\hat{\mathrm{H}} = \sum_i \hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{eff}}(\mathrm{i}). \tag{6}$$

Das zweite grundlegende Konzept der HF-Methodik wurde durch Fock gegeben, indem er die elektronische Gesamtwellenfunktion durch eine Slater-Determinante (SD) darstellte

$$\Psi^{SD}_{k_1 k_2 .. k_N}(1,2,..,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\mathrm{det}\begin{vmatrix} \Psi_{k_1}(1) & \Psi_{k_1}(2) & \dots & \Psi_{k_1}(N) \\ \Psi_{k_2}(1) & \Psi_{k_2}(2) & \dots & \Psi_{k_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{k_N}(1) & \Psi_{k_N}(2) & \dots & \Psi_{k_N}(N) \end{vmatrix}. \tag{7}$$

Hierbei gibt k die Einteilchenquantenzahlen und N die Anzahl der Elektronen an.

Da Elektronen Fermionen sind, enthält die Beschreibung der Wellenfunktion durch eine SD die Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion. Nach Pauli können Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Die Korrelationsenergie, die mit einer Slater-Determinante erfasst wird, wird als Fermi-Korrelation bezeichnet. Der restliche Beitrag zur Korrelationsenergie wird Coulomb-Korrelation E_c genannt. Dieser Beitrag kann mit der HF-Methode nicht beschrieben werden und ergibt sich aus

$$\mathrm{E}_c = E^{exakt} - E^{HF}. \tag{8}$$

Die HF-Energie E^{HF} für den elektronischen Grundzustand wird mit dem Ein-Determinanten-Ansatz erhalten

$$E^{HF} = \frac{\langle \Psi^{\mathrm{SD}} | \hat{\mathrm{H}} | \Psi^{\mathrm{SD}} \rangle}{\langle \Psi^{\mathrm{SD}} | \Psi^{\mathrm{SD}} \rangle}. \tag{9}$$

In der Hartree-Fock-Näherung wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch ein gemitteltes Potential der jeweils $N-1$ anderen Elektronen approximiert.
Die Korrelationsenergie kann als Fehler der bei der HF-Methode gemachten Näherung angesehen werden. Dieser Fehler lässt sich durch Entwicklung der Wellenfunktion in vielen SD verkleinern. Dieses führt zu aufwendigeren Verfahren, den sogenannten Korrelationsmethoden wie z. B. dem KonfigurationswechselwirkungsVerfahren (CI), der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP) oder der Coupled-Cluster-Theorie (CC). Hierbei werden SD mit unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen berücksichtigt, indem in der HF-Determinante besetzte Molekülorbitale (MO) durch unbesetzte (virtuelle) MOs ausgetauscht werden. Bei Austausch eines Orbitals spricht man von einer Einfachanregung, bei Austausch von zwei Orbitalen von einer Doppelanregung, usw.

2.1.2 Konfigurationswechselwirkungsverfahren (CI)

Im CI-Verfahren wird die Wellenfunktion durch eine Linearkombination von Determinanten beschrieben

$$\Psi^{\mathrm{CI}} = \mathrm{a}_0 \Psi_0^{\mathrm{HF}} + \sum_{\mathrm{S}} \mathrm{a}_{\mathrm{S}} \Psi_{\mathrm{S}}^{\mathrm{HF}} + \sum_{\mathrm{D}} \mathrm{a}_{\mathrm{D}} \Psi_{\mathrm{D}}^{\mathrm{HF}} + \sum_{\mathrm{T}} \mathrm{a}_{\mathrm{S}} \Psi_{\mathrm{T}}^{\mathrm{HF}} + \cdots = \sum_{i=0}^{\infty} \mathrm{a}_{\mathrm{i}} \Psi_i^{\mathrm{HF}}. \tag{10}$$

S, D und T bezeichnen den Anregungsstatus (S = einfach, D = zweifach, T = dreifach).
Die Koeffizienten $\mathrm{a_i}$ werden mit dem Variationsverfahren bestimmt. Berücksichtigt man alle angeregten Determinanten, erhält man das Full-CI-Verfahren. In einem vollständigen Basissatz würde diese Methode zwar zur exakten Lösung der elektronischen Wellenfunktion im Rahmen der BO-Näherung führen, benötigt jedoch für größere Systeme zu hohe Rechenzeiten. Eine Verkürzung der Rechenzeit wird durch die Limitierung der Anzahl der berücksichtigten angeregten Determinanten erzielt, wobei allerdings die Größenkonsistenz des Verfahrens verloren geht.

2.1.3 Störungstheorie

Zur näherungsweisen numerischen Lösung der Schrödingergleichung wird zum einen das Variationsprinzip und zum anderen die Störungstheorie herangezogen. In der Störungstheorie wird der Energieoperator $\hat{\mathrm{H}}$ in zwei Teile unterteilt [1]

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}^{(0)} + \hat{\mathrm{H}}'. \tag{11}$$

Dabei stellt $\hat{\mathrm{H}}^{(0)}$ den Operator eines Referenzsystems dar und wird als ungestörter Operator bezeichnet, und der zweite Summand $\hat{\mathrm{H}}'$ als Störungsoperator oder Fluktuationsoperator.
Dieser Ansatz ist nur dann sinnvoll, wenn die Störung im Verhältnis zum ungestörten Beitrag klein ist und die Gesamtlösung dem ungestörten Referenzsystem sehr ähnlich ist. Setzt man für den ungestörten Operator die Summe der Fockoperatoren ein, so spricht man von der M\oller-Plesset Störungstheorie

$$\hat{\mathrm{H}}^{(0)} = \hat{\mathrm{H}}^{HF} = \sum_{i}^{N} \hat{\mathrm{f}}\,(\mathrm{i}) \tag{12}$$

mit $\mathrm{f}\,(i) =$ effektiver Einteilchenoperator (Fock-Operator) für Elektron i.

Die Eigenfunktionen und Energien des exakten Hamilton-Operators können nach der Ordnung der Störung entwickelt werden:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}^{(0)} + \lambda^{(n)}\hat{\mathrm{H}}' \tag{13}$$

mit $n = 1, 2, 3, ...$ Hierbei gibt n die Ordnung der Störung an. Die Wellenfunktion der Störung nullter Ordnung, also des ungestörten Zustands, entspricht dann der Hartree-Fock-Determinante

$$\Psi^{(\mathrm{MP0})} = \Psi^{\mathrm{HF}} \tag{14}$$

und die zugehörige Gesamtenergie MP0 der Summe über alle besetzten Orbitalenergien ϵ_i

$$\mathrm{MP0} = E^{\mathrm{MP0}} = \sum_{i}^{occ} \epsilon_i \tag{15}$$

mit occ = occupied = besetzte Orbitale.

Für die Störung erster Ordnung wird der Energiekorrekturterm aus der Einwirkung des Störoperators $\hat{\mathrm{H}}'$ auf die Wellenfunktion nullter Ordnung $\Psi^{(\mathrm{MP0})}$ erhalten

$$E^{\mathrm{MP0}} = \langle \Psi^{(\mathrm{MP0})} | \hat{\mathrm{H}}' | \Psi^{(\mathrm{MP0})} \rangle. \tag{16}$$

Dieser Korrekturterm entspricht dem negativen gemittelten Elektron-Elektron-Repulsion und beschreibt die Differenz aus dem Energieerwartungswert für die HF-Wellenfunktion und der Summe der Orbitalenergien:

$$E^{\mathrm{MP0}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{occ} (\mathrm{J}_{ij} - \mathrm{K}_{ij}) \tag{17}$$

wobei J =Coulombmatrix und K =Austauschmatrix.
Die Gesamtenergie der Störung erster Ordnung MP1 ergibt sich aus der Summe der Gesamtenergie der Störung nullter Ordnung MP0 und dem Energiekorrekturterm $\mathrm{E}^{\mathrm{MP1}}$.
Damit entspricht die Gesamtenergie MP1 der Hartree-Fock-Energie E^{HF}

$$\mathrm{MP1} = \mathrm{MP0} + E^{\mathrm{MP1}} = \mathrm{E}^{\mathrm{HF}}. \tag{18}$$

Die Störung zweiter Ordnung MP2 enthält die erste Korrelationskorrektur zur HF-Energie, wobei gemäß dem Brillouinschem Theorem und den Regeln zur Berechnung von Matrixelementen

$$\mathrm{H}_{IJ} = \langle \Psi_{\mathrm{I}}^{\mathrm{SD}} | \hat{\mathrm{H}} | \Psi_{\mathrm{J}}^{\mathrm{SD}} \rangle \tag{19}$$

für Slater-Determinanten nur Doppelanregungen beitragen. Doppelanregungen werden durch Promotion zweier Elektronen aus besetzten Molekülorbitalen φ mit Indizes i und j in virtuelle Orbitale mit Indizes a und b generiert und führt zu dem folgenden Ausdruck für den Beitrag 2ter Ordnung:

$$\mathrm{MP2} = \sum_{i<j}^{occ} \sum_{a<b}^{vir} \frac{\left[\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_a \varphi_b \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_b \varphi_a \rangle \right]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}. \tag{20}$$

Das MP-Verfahren ist größenkonsistent, denn für N nicht wechselwirkende Moleküle ist

$$\mathrm{E}^k(N) = N \cdot \mathrm{E}^k(1) \tag{21}$$

mit $k =$ Ordung, $N =$ Zahl nicht wechselwirkender Teilchen. In 2ter Ordnung erfasst die MP-Störungstheorie 80 bis 90% der exakten Korrelationsenergie [1]. Von Nachteil ist, dass in der Praxis die Konvergenz der Reihenentwicklung schwer vorherzusagen ist.

2.1.4 Coupled-Cluster-Verfahren (CC)

Im Gegensatz zum CI-Verfahren wird hier ein exponentieller Ansatz für die CC-Wellenfunktion verwendet

$$\Psi^{\mathrm{CC}} = \exp(\hat{\mathrm{T}})\Psi_0^{\mathrm{HF}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}\hat{\mathrm{T}}^k\Psi_0^{\mathrm{HF}}. \tag{22}$$

Auf eine HF Referenzwellenfunktion wirkend, generiert der Cluster-Operator $\hat{\mathrm{T}}$ mit

$$\hat{\mathrm{T}} = \hat{\mathrm{T}}_1 + \hat{\mathrm{T}}_2 + ... + \hat{\mathrm{T}}_N \tag{23}$$

alle zugehörigen angeregten Slater-Determinanten. Damit ergibt sich beispielsweise für den Beitrag der Einfachanregungen

$$\hat{\mathrm{T}}_1\Psi_0^{\mathrm{HF}} = \sum_{i}^{\mathrm{occ}}\sum_{a}^{\mathrm{virt}} t_i^a\Psi_i^{(\mathrm{HF})a} \tag{24}$$

und für die Wirkung von $\hat{\mathrm{T}}_2$:

$$\hat{\mathrm{T}}_2\Psi_0^{\mathrm{HF}} = \sum_{i<j}^{\mathrm{occ}}\sum_{a<b}^{\mathrm{virt}} t_{ij}^{ab}\Psi_{ij}^{(\mathrm{HF})ab}. \tag{25}$$

Die Koeffizienten t bezeichnet man als Cluster-Amplituden. Die Clusteramplituden t sind das Pendant zu den Entwicklungskoeffizienten im linearen CI-Verfahren. Mit der Coupled-Cluster-Wellenfunktion erhält man den folgenden Ausdruck für die Schrödingergleichung

$$\hat{\mathrm{H}}\mathrm{e}^{\hat{\mathrm{T}}}\Psi_0^{\mathrm{HF}} = \mathrm{E}\mathrm{e}^{\hat{\mathrm{T}}}\Psi_0^{\mathrm{HF}}. \tag{26}$$

Die Coupled-Cluster-Gesamtenergie E_{CC} ergibt sich durch die Multiplikation der komplex konjugierten HF-Wellenfunktion von links mit anschließender Integration

$$\mathrm{E}_{\mathrm{CC}} = \langle\Psi_0^{\mathrm{HF}}|\hat{\mathrm{H}}\mathrm{e}^{\hat{\mathrm{T}}}|\Psi_0^{\mathrm{HF}}\rangle. \tag{27}$$

Im Gegensatz zum CI-Verfahren werden die Cluster-Amplituden nicht mithilfe des Variationsprinzips sondern durch Projektion der Schrödingergleichung auf angeregte Determinanten bestimmt

$$\langle\Psi^{\mathrm{S,D,T,...}}|\hat{\mathrm{H}}\mathrm{e}^{\hat{\mathrm{T}}}|\Psi_0^{\mathrm{HF}}\rangle. \tag{28}$$

Werden alle möglichen Anregungen in der Wellenfunktion berücksichtigt, entspricht der CC-Ansatz dem Full-CI-Verfahren.

Um den Rechenaufwand zu minimieren, wird die exponentielle Entwicklung der Wellenfunktion nach einem bestimmten Glied abgebrochen. Doch selbst dann ist die CC-Methode durch den exponentiellen Ansatz noch größenkonsistent [2].

Die in dieser Arbeit verwendete CC2-Methode zeichnet sich dadurch aus, dass die Clusteramplituden der Doppelanregung mithilfe der Møller-Plesset- Störungstheorie beschrieben werden. Damit wird ein Energieausdruck erhalten, der bis zur zweiten Ordnung in der Störung korrekt ist.

Um den Rechenzeitaufwand der CC2-Methode zu vereinfachen, wird die sogenannte Resolution-Of-The-Identity-Näherung (RI) verwendet. Diese Näherung führt zur Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale eine Hilfsbasis (Auxiliarbasis) ein, was die Beschreibung relativ großer molekularer Systeme möglich macht. Dabei ist anzumerken, dass der Fehler der Hilfsbasis im Verhältnis zum Basissatzfehler vernachlässigbar klein ist und damit keinen erwähnenswerten Fehlerbeitrag zur Rechengenauigkeit liefert [3].

Zur Berechnung der elektronischen Anregungsenergien wird auf die lineare Antworttheorie zurückgegriffen, welche ein oszillierendes elektromagnetisches Feld der zur Anregung benötigten einfallenden Strahlung als zeitabhängige Störung betrachtet. Die frequenzabhängige Störung wirkt auf die CC-Grundzustandswellenfunktion und liefert sogenannte Antwortfunktionen [4]. Entspricht die Frequenz der Störung einem systemspezifischen, elektronischen Übergang, hat die Antwortfunktion an dieser Stelle eine Singularität.

2.1.5 SCS-CC2 und SOS-CC2

Der fundamentale Ansatz für diese beiden Verfahren liegt darin, den Beitrag der Doppelanregungen zur Korrelationsenergie in zwei Summanden aufzuspalten. Die beiden Summanden sind die Energiebeiträge von Elektronenpaaren mit parallelem Spin E_p und Elektronenpaaren mit antiparallelem Spin E_{ap}, welche jeweils mit einem Vorfaktor skaliert werden [5]

$$\mathrm{E_{c,scaled}} = \mathrm{p_{ap}E_{ap}} + \mathrm{p_pE_p}. \tag{29}$$

Die unterschiedliche Skalierung der Beiträge resultiert aus dem empirischen Befund, dass die beiden Elektronenpaarkonfigurationen bei Doppelanregungen unterschiedlich große Fehler zur Korrelationsenergie liefern. Dieser Ansatz wird allgemein als SCS (spin-component-scaling) bezeichnet. Für den SOS-Ansatz wird der Vorfaktor $\mathrm{p_p}$ gleich Null gesetzt, da man von der Beobachtung ausgeht, dass der Beitrag der Paare mit antiparal-

lelem Spin zur Korrelationsenergie entscheidend höher ist als der der Elektronenpaare mit parallelem Spin. Zum anderen ist der Beitrag der Paare mit parallelem Spin ungefähr proportional zu dem Beitrag der Paare mit antiparallelem Spin. Da sich der SOS-Beitrag mit viel niedrigerem Aufwand berechnen lässt, liefert dieser Ansatz die Möglichkeit Rechenzeit einzusparen. Ein ausführliche Beschreibung dieser Methoden finden sich in [5].

2.1.6 DFT

Wellenfunktionen sind sowohl von Ortskoordinaten als auch Spinkoordinaten aller Elektronen abhängig und steigen daher mit der Anzahl der Elektronen in ihrer Komplexität. Dieses veranlasste Hohenberg und Kohn nach einer alternativen Größe zur Beschreibung der Energie zu suchen. Sie fanden die Alternative in der Elektronendichte ρ und konnten beweisen [6], dass die Elektronendichte die Grundzustandenergie E^{GS} vollständig bestimmt. Der Vorteil, die Energie als Funktional der Elektronendichte ρ zu schreiben ist, dass ρ von nur drei Raumkoordinaten abhängt und die Komplexität daher nicht mit der Anzahl der Elektronen steigt. Allerdings konnte nicht eindeutig festgelegt werden, wie die Energie mit der Elektronendichte berechnet werden kann. Damit wurde das Auffinden von Funktionalen, die die Elektronendichte mit der Systemenergie verbinden, zum Ziel in der DFT-Methodik.

Der allgemeiner Ansatz für E^{GS} lautet

$$\mathrm{E}^{\mathrm{GS}}\left[\rho\right] = \mathrm{T}\left[\rho\right] + \mathrm{E}_{\mathrm{ne}}\left[\rho\right] + \mathrm{E}_{\mathrm{ee}}\left[\rho\right]. \tag{30}$$

Hierbei ist $\mathrm{T}\left[\rho\right]$ das Funktional für die kinetische Energie der Teilchen, E_{ne} das Funktional für die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Kernen und Elektronen und $\mathrm{E}_{\mathrm{ee}}\left[\rho\right]$ das Funktional für die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Elektronen untereinander. Der Kern-Kern-Wechselwirkungsterm E_{nn} ist nach der BO-Näherung eine Konstante und wird in dieser Gleichung nicht aufgeführt. In Anlehnung an die Hartree-Fock-Theorie kann das Funktional E_{ee} in einen Coulomb-Term $\mathrm{J}\left[\rho\right]$ und einen Austausch-Term $\mathrm{K}\left[\rho\right]$ unterteilt werden

$$\mathrm{E}_{\mathrm{ee}} = \mathrm{J}\left[\rho\right] + \mathrm{K}\left[\rho\right]. \tag{31}$$

Die Funktionale E_{ne} und $\mathrm{J}\left[\rho\right]$ können durch klassische Ausdrücke beschrieben werden:

$$\mathrm{E}_{\mathrm{ne}}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \cdot \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} \mathrm{d}\mathbf{r} \tag{32}$$

und

$$\mathrm{J}[\rho] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r})\cdot\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{r}'. \tag{33}$$

Dabei sind a die Atomzahl, $\mathbf{r}'$ und $\mathbf{r}$ die Elektronenkoordinaten, $\mathbf{R}_a$ die Kernkoordinaten und Z_a die Kernladungszahlen .

Problematisch gestaltet sich die Suche nach einem geeigneten Funktional für die kinetische Energie $\mathrm{T}[\rho]$ und den Austauschterm $\mathrm{K}[\rho]$. Kohn und Sham zerlegten das exakte Funktional für die kinetische Energie in zwei Terme:

$$\mathrm{T} = \mathrm{T_S} + \mathrm{T_C}. \tag{34}$$

Der Term $\mathrm{T_S}$ wurde in Analogie zur HF-Methode aus einem Ein-Determinanten-Ansatz konstruiert und ist beitragsbestimmend. $\mathrm{T_S}$ ist die exakte kinetische Energie nicht-wechselwirkender Elektronen und ist definiert als

$$\mathrm{T_S} = \sum_{i=1}^{N}\langle\psi_i| - \frac{1}{2}\nabla^2|\psi_i\rangle \tag{35}$$

mit der Anzahl der Elektronen N, dem Orbital des Elektrons i, ψ_i und dem Nablaoperator ∇. Dabei ist die Elektronendichte des Grundzustands näherungsweise mit den Ein-Elektronen-Funktionen ψ_i (Kohn-Sham-Orbitale) durch

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N}|\psi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{36}$$

gegeben.
Der zweite Term $\mathrm{T_C}$ beschreibt einen Korrelationsbeitrag und ist relativ zu $\mathrm{T_S}$ sehr klein.

Da weder das Austausch-Funktional $\mathrm{K}[\rho]$ noch der Korrelationssbeitrag der kinetischen Energie $\mathrm{T_C}$ bekannt sind, werden beide unter dem sogenannten Austausch-Korrelations-Funktional $\mathrm{E}_{xc}[\rho]$ zusammengefasst. Der allgemeine DFT Energieausdruck für den Grundzustand (GS) lautet damit

$$\mathrm{E^{GS}}[\rho] = \mathrm{T_S}[\rho] + \mathrm{E_{ne}}[\rho] + \mathrm{J}[\rho] + \mathrm{E_{xc}}[\rho]. \tag{37}$$

In diesem Energieausdruck ist nur der letzte Term unbekannt und bedarf weiterer Untersuchung.

Wird vom HF-Ansatz ausgegangen und eine exakte N-Teilchenwechselwirkung durch N effektive Einteilchenwechselwirkung ersetzt, können die oben erwähnten Kohn-Sham

(KS) Orbitale als Eigenfunktionen eines effektiven KS-Operators $\hat{\mathrm{h}}_{\mathrm{KS}}$ mit effektiven Einteilchenenergien ϵ_i erhalten werden

$$\hat{\mathrm{h}}_{\mathrm{KS}}\psi_i = \epsilon_i\psi_i. \tag{38}$$

Der aus vier Summanden bestehende KS-Operator $\hat{\mathrm{h}}_{\mathrm{KS}}$ ist definiert als

$$\hat{\mathrm{h}}_{\mathrm{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathrm{V}_{\mathrm{ne}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\mathrm{d}\mathbf{r}' + \mathrm{V}_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}). \tag{39}$$

Hierbei ist $\mathrm{V}_{\mathrm{ne}}(\mathbf{r})$ das Elektron-Kern-Wechselwirkungspotential und$\mathrm{V}_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r})$ das Austausch-Korrelationspotential. $\mathrm{V}_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r})$ wird formal als Ableitung der Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} nach der Elektronendichte angesetzt

$$\mathrm{V}_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\partial \mathrm{E}_{\mathrm{xc}}[\rho]}{\partial \rho}. \tag{40}$$

Wäre das Austausch-Korrelationspotential V_{xc} bekannt und damit auch E_{xc}, ist der KS-Ansatz exakt. Obwohl der Ein-Determinanten-Ansatz sowohl in der HF- als auch in der DFT-Methodik Anwendung findet, kann die DFT-Theorie im Gegensatz zur HF-Theorie prinzipiell die exakte Grundzustandsenergie liefern.

Zur näherungsweisen Bestimmung von V_{xc} bzw. von E_{xc} werden drei grundlegende Klassen von Dichtefunktionalen eingesetzt:

- Nach der sogenannten Lokale-Dichte-Näherung (LDA = Lokal Density Approximation) wird das Austausch-Korrelationsfunktional des homogenen Elektronengases verwendet.
- Die gradienten-korrigierten Methoden (GGA = Generalized Gradient Approximation) beschreiben die Elektronendiche als inhomogenes Elektronengas. Dabei wird E_{xc} als Funktion von $\rho\,(\mathbf{r})$ und $|\nabla\rho\,(\mathbf{r})\,|$ angesetzt.
- Hybridfunktionale verwenden in E_{xc} zusätzlich einen Ausdruck für die Austauschenergie, welcher dem Ausdruck der mit der Hartree-Fock-Näherung berechnet werden kann ähnelt.

Das in dieser Arbeit verwendete Dichtefunktional B3LYP nimmt zur Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} Elemente aus allen drei Näherung auf und wird allgemein als Hybridfunktional bezeichnet. Für weitere Details sei auf weiterführende Literatur wie z. B. [1] verwiesen.

3 Durchführung und Details zu den Rechnungen

Alle Rechnungen wurden mit einer lokalen Entwicklerversion des Programmpaketes TURBOMOLE [7] durchgeführt. Die Berechnung der Anregungsenergien erfolgte auf dreierlei Wegen:

1. Zum einen wurden für den kompletten Testsatz aus [8] die Strukturen sowohl des elektronischen Grundzustands (GZ) als auch des elektronisch angeregten Zustands (AZ) auf dem DFT/TDDFT-Level mit dem Basissatz TZVP und dem Hybrid-Funktional B3LYP optimiert. Anschließend führte man Single-Point-Rechnungen (SP) für vertikale Anregungen in derselben Basis und mit demselben Funktional durch. (Die SP-Rechnungen lieferten die Energieeigenwerte der Zustände bei gegebenen Kernkoordinaten.)

2. Zum anderen wurden für den vollständigen Testsatz aus [8] SP-Rechnungen mit den CC2-Methoden auf der Grundlage der mit DFT optimierten Molekülstrukturen des GZ und AZ durchgeführt.

3. Weiterhin wurden für fünf aus [8] ausgewählte Moleküle sowohl die Strukturoptimierung als auch die SP-Rechnungen mit spin-skalierten CC2-Methoden vorgenommen.

Im Rahmen der RI-Näherung wurden die CC2-Rechnungen mit dem aug-cc-pVTZ Basissatz [9] und dem dazugehörenden Hilfsbasissatz [10] durchgeführt. Für die spin-skalierten CC2-Rechnungen wurden die Skalierungsfaktoren für SCS-CC2 als $\mathrm{p_{ap}} = \frac{6}{5}$ und $\mathrm{p_p} = \frac{1}{3}$ und für SOS-CC2 als $\mathrm{p_{ap}} = \frac{1}{3}$ und $\mathrm{p_p} = 0$ gewählt. Die Nullpunktsschwingungsenergien wurden in der harmonischen Näherung mit der DFT-Methodik berechnet.

4 Fehlerbetrachtung

Um eine Aussage über die Genauigkeit der verwendeten Methoden machen zu können, muss eine eingehende Fehlerbetrachtung vorangestellt werden. Allgemein ist unter dem Fehlerbegriff die Differenz zum Referenzwert (hier: experimentell ermittelte Daten) zu verstehen. Die in dieser Arbeit betrachteten statistischen Fehlergrößen sind der absolute Größtfehler (MAX), der mittlere Fehler (AV), der mittlere absolute Fehler (MAE) und die Standardabweichung (STDEV).

- **Größtfehler (MAX):**
  Hier wird der Fehler mit dem höchsten Betrag angegeben

$$\mathrm{MAX} = |max\,(\mathrm{f}_i)|. \tag{41}$$

- **Mittelwert der Fehler (AV):**
  Der mittlere Fehler AV ergibt sich aus der formalen Summation aller Fehler f_i geteilt durch die Fehleranzahl m und wird als arithmetisches Mittel bezeichnet

$$\mathrm{AV} = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}\mathrm{f}_i. \tag{42}$$

  Dabei können sich Fehlerbeiträge mit gegensätzlichem Vorzeichen aufheben. Der mittlere Fehler gibt eine systematische Abweichung der berechneten Werte von den Referenzwerten an.

- **Mittlere absolute Fehler (MAE):**
  Um die Beiträge aller Fehler zu berücksichtigen und eine gegenseitige Auslöschung zu verhindern, wird die Summe aus den Absolutwerten der Fehlerbeträge gebildet:

$$\mathrm{MAE} = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}|\mathrm{f}_i|. \tag{43}$$

  Dadurch ist der MAE zwar meist höher als der AV, liefert aber durch Berücksichtigung aller Fehlerbeiträge ein aussagekräftigeres Beurteilungskriterium.

- **Standardabweichung (STDEV):**
  Die Standardabweichung s ist ein Maß für die Streuung der Fehlerwerte f_i um das arithmetische Mittel AV. Sie ergibt sich aus der (positiven) Quadratwurzel der Varianz v

$$s = \sqrt{v}. \tag{44}$$

  Die Varianz v ist definiert als die mittlere quadratische Abweichung der Fehlerwerte f_i vom arithmetischen Mittel AV [11]

$$v = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^{m} (\mathrm{f}_i - \mathrm{AV})^2 \tag{45}$$

  und führt zu der folgenden Gleichung für die Standardabweichung

$$s = \sqrt{v} = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^{m} (\mathrm{f}_i - \mathrm{AV})^2}. \tag{46}$$

  Durch das Quadrieren der Abweichung vom Mittelwert wird die Wirkung der Nulleigenschaft des arithmetischen Mittels kompensiert.

5 Auswertung und Diskussion

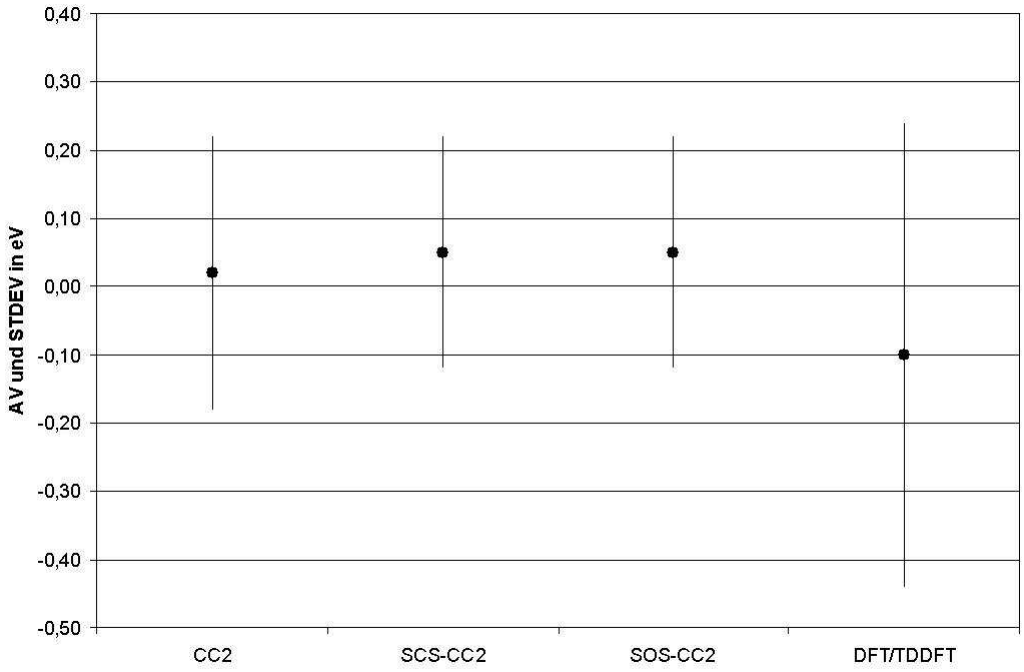
In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die Absolutwerte für die adiabatischen Anregungsenergien aufgeführt. Die Tabellen 1 und 2 zeigen die Ergebnisse des größeren Testsatzes, wobei die Energien der Grund- und der angeregten Zustände mit den jeweiligen Methoden bei den mit DFT bzw. TDDFT optimierten Strukturen berechnet wurden. In Tabelle 3 sind die adiabatischen Anregungsenergien des kleineren Testsatz, bestehend aus fünf ausgewählten Molekülen (Aceton, 2-Cyclopenten-1-on, 1,3,5-Hexatrien, Phenol und Thioaceton), zusammengetragen. Dabei wurden die adiabatischen Anregungsenergien mit den verschiedenen Methoden berechnet, wobei die Strukturen jeweils mit derselben Methode (DFT/TDDFT) optimiert wurden.

Die in den Tabellen 1, 2 und 3 aufgeführten experimentellen Daten sind [8] entnommen. Für die statistische Auswertung wurden die Fehler $\Delta\mathrm{E}$ als Differenz zwischen den berechneten und den experimentellen Werten bestimmt:

$$\Delta\mathrm{E} = \mathrm{E}(\mathrm{Methode}) - \mathrm{E}(\mathrm{Experiment}). \tag{47}$$

Die Tabellen 4 und 5 führen die Fehler $\Delta\mathrm{E}$ für den größeren Testsatz auf und die Tabelle 6 die des kleineren Testsatzes. Wie man der Tabelle 4 für die $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge des größeren Testsatzes entnehmen kann, liegen die mit DFT/TDDFT berechneten Anregungsenergien mit einem mittleren Fehler (AV) von -0,10 eV und einem mittleren absoluten Fehler (MAE) von 0,30 eV am weitesten von den experimentellen Werten entfernt. Zudem weisen die DFT/TDDFT-Rechnungen mit 0,34 eV die größte Standardabweichung (STDEV) und damit die größte Streuung der Werte auf. Die spin-skalierten CC2-Methoden (SCS-CC2 und SOS-CC2) zeigen mit 0,05 eV und mit 0,17 eV dieselben mittleren Fehler und Standardabweichungen. Der mittlere absolute Fehler der SCS-CC2-Methode ist nur 0,01 eV größer als der der SOS-CC2-Methode. Davon ausgehend liefern beide Methoden für $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge gleich gute Ergebnisse. Der mittlere absolute Fehler und die Standardabweichung betragen für die unskalierte CC2-Methode 0,16 eV und 0,20 eV. Diese sind gegenüber den skalierten CC2-Methoden unwesentlich höher. Damit zeigen die SCS-CC2-, die SOS-CC2- und die unskalierte CC2-Methode dieselben Fehlerintervalle auf und liefern im Rahmen der statistischen Fehlerbetrachtung gleich gute Ergebnisse.
In Graphik 1 sind die Werte für die mittleren Fehler (AV) und die zugehörigen Standardabweichungen (STDEV) aus Tabelle 4 abgebildet.

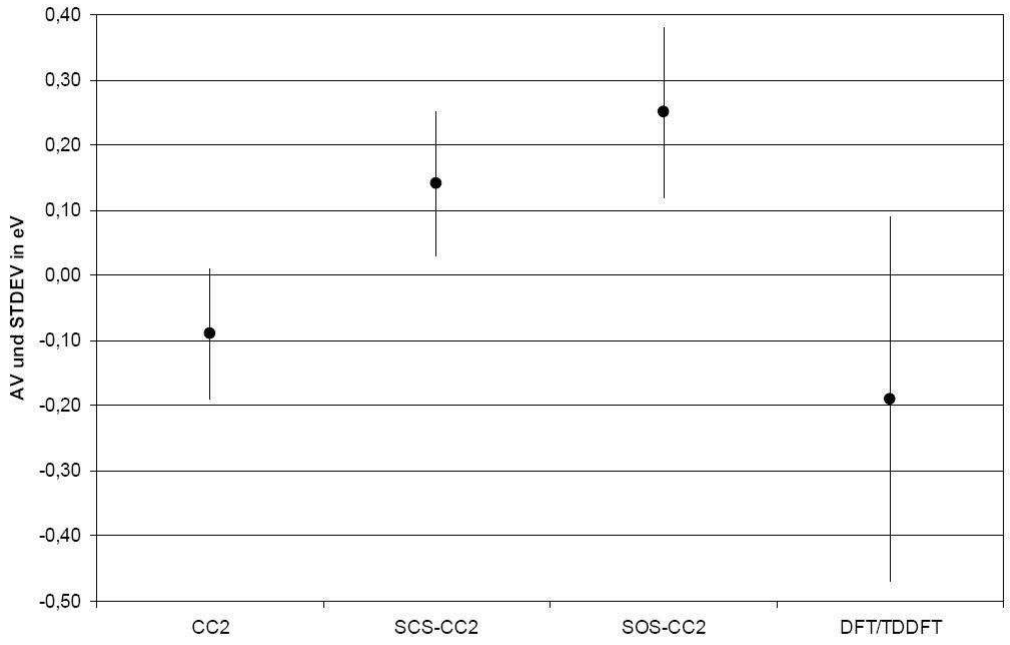
Graphik 1: Mittlere Fehler (AV) und Standardabweichung (STDEV) der ΔE-Werte für die $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge des großen Testsatzes (siehe Tabelle 4).



Die größten Abweichungen vom Experiment sind für die Rechnungen auf dem DFT/-TDDFT-Level bei 1,3,5,7-Octatetraen mit -0,68 eV und bei 1,3,5-Hexatrien mit -0,61 eV zu verzeichnen. Beide Moleküle sind ungesättigte, relativ langkettige Kohlenwasserstoffe und verfügen über ein konjugiertes π-System.
Sowohl für die CC2-Methode als auch für die spin-skalierten CC2-Methoden findet man mit -0,39 eV -0,42 eV und -0,43 eV die größten Abweichungen für den $^1\mathrm{B}_{2\mathrm{u}}$-Zustand des Pyrens. Dieses lässt vermuten, dass allen drei CC2-Methoden ein gemeinsamer systematischer Fehler in der Theorie zugrunde liegt, der die Berechnung dieses angeregten Zustands erschwert. Insgesamt unterscheiden sich der mittlere absolute Fehler und die Standardabweichung der DFT/TDDFT-Methode von den drei CC2-Methoden maximal um 0,19 eV bzw. 0,17 eV. Im Rahmen der statistischen Fehlerbetrachtung führen damit alle drei CC2-Methoden zu genaueren Anregungsenergien als die DFT/TDDFT-Methode.
Für die $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge des größeren Testsatzes ist aus Tabelle 5 anhand der Vorzeichen der ΔE-Werte abzulesen, dass die Anregungsenergien sowohl der DFT/TDDFT-Rechnungen als auch der CC2-Rechnungen vorwiegend unterhalb der experimentellen Werte liegen. Im Gegensatz dazu liefern die SCS-CC2- und SOS-CC2-Rechnungen fast ausschließlich höhere Werte.

Bei der Betrachtung der Graphik 2 wird deutlich, dass im Gegensatz zu den $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen die mittleren Fehler für die $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge stärker variieren.

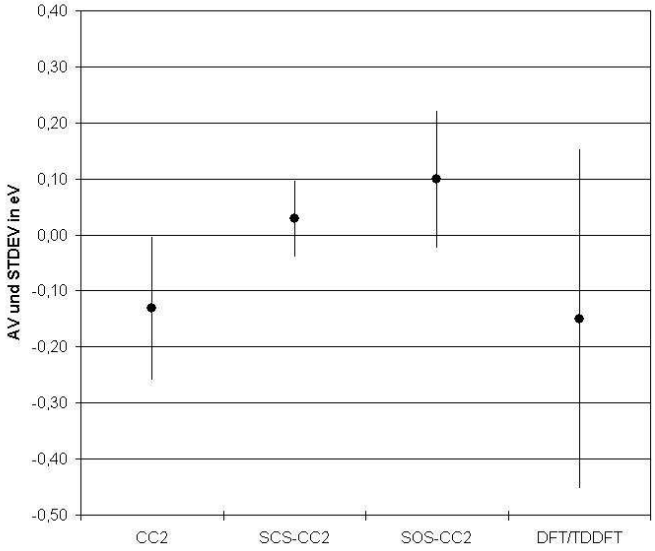
Graphik 2: Mittlere Fehler (AV) und Standardabweichung (STDEV) der ΔE*-Werte für die n*$\rightarrow \pi^*$*-Übergänge des großen Testsatzes (siehe Tabelle 5).*



Der mittlere absolute Fehler der mit DFT/TDDFT berechneten Anregungsenergien unterscheidet sich von dem der CC2-Rechnungen um 0,15 eV, von dem der SCS-CC2-Rechnungen um 0,11 eV und von dem der SCS-CC2-Rechnungen um 0,01 eV. Tendenziell zeigen die DFT/TDDFT- und die SOS-CC2-Rechnungen mit einem mittleren Fehler von -0,19 eV und 0,25 eV und einem mittleren absoluten Fehler von 0,26 eV und 0,25 eV die größten Abweichungen vom Experiment. Die maximale Abweichung (MAX) für die DFT- und CC2-Methodik liefert das Molekül $trans-$Azobenzol mit 0,67 eV und 0,33 eV. Daneben fällt auf, dass bei den DFT/TDDFT-Ergebnissen für $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge die Fehler für die Triplett-Zustände deutlich größer sind als für die Singulett-Zustände in den selben Molekülen. Für die SCS-CC2- und die SOS-CC2-Methode finden sich die größten Abweichungen bei den Molekülen DMABN und Acrolein (^{1}A"-Symmetrie des angeregten Zustands). Für den kleineren Testsatz ist in Tabelle 6 zu erkennen, dass

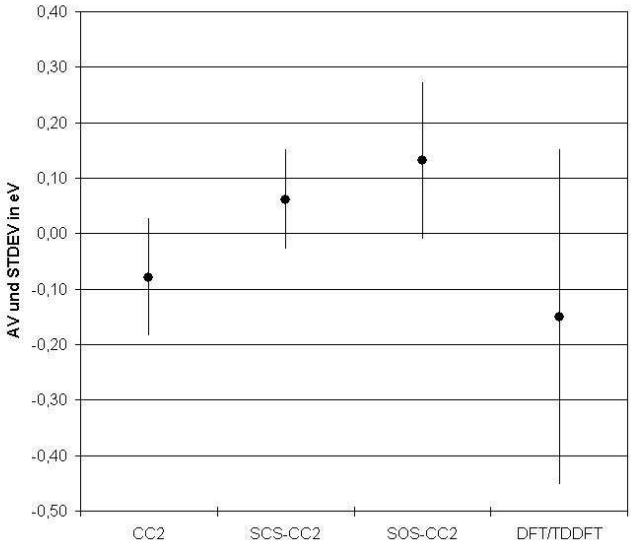
die SCS-CC2-Rechnungen mit 0,07 eV die geringste Streuung der Fehler aufweisen. Mit einem mittleren Fehler von 0,03 eV und einem mittleren absoluten Fehler von 0,06 eV stimmen die berechneten adiabatischen Anregungsenergien mit den experimentellen Werten am besten überein. Bei CC2 und SOS-CC2 liegt die Streuung der Fehler mit 0,13 eV und 0,12 eV in der gleichen Größenordnung. Mit einem mittleren absoluten Fehler von 0,13 eV liegen die Energien der SOS-CC2-Rechnungen unwesentlich näher an den experimentellen Werten als die der CC2-Rechnungen mit 0,15 eV. Für die DFT-Rechnungen ist die größte Streuung und der größte mittlere absolute Fehler mit 0,30 eV bzw. 0,25 eV zu verzeichnen.
Für die unskalierte CC2-Rechnung und die spin-skalierten CC2-Rechnungen finden sich beim Molekül 2-Cyclopenten-1-on mit -0,28 eV, 0,11 eV und 0,25 eV die größten Abweichungen zum Experiment. Wie schon bei der Auswertung des größeren Testsatzes erwähnt, liefert das 1,3,5-Hexatrien mit einem Wert von -0,61 eV die größte Abweichung für die Rechnungen auf dem DFT/TDDFT-Niveau.
Auffällig für den kleinen Testsatz ist, dass die absoluten Anregungsenergien der CC2-Rechnungen mit der Strukturoptimierung auf dem DFT/TDDFT-Level für Aceton und 2-Cyclopenten-1-on näher am Experiment liegen, als die Werte der CC2-Rechnungen mit der Strukturoptimierung auf dem CC2-Niveau. Die Geometrien der angeregten Zustände zeigen jedoch keine wesentlichen strukturellen Unterschiede auf. Bei den SCS-CC2- und SOS-CC2-Rechnungen hingegen werden gleiche oder bessere Ergebnisse durch die Strukturoptimierung mit der jeweiligen Methode erhalten. Die Graphiken 3 und 4 zeigen die mittleren Fehler (AV) und die dazugehörenden Standardabweichungen (STDEV) der ΔE-Werte für den kleinen Testsatz. In Graphik 3 sind die Fehler und die Standardabweichungen der Rechnungen mit der Strukturoptimierungen in der jeweiligen Methode abgebildet. In Graphik 4 sind die Fehler und die Standardabweichungen der Rechnungen mit der Strukturoptimierungen auf DFT/TDDFT-Niveau zu sehen. Der Vergleich der Graphik 3 mit Graphik 4 macht deutlich, dass sich die Fehler in den Anregungsenergien der Rechnungen mit einer Strukturoptimierung auf dem DFT/TDDFT-Niveau kaum von denen in Rechnungen mit Strukturoptimierung mit der jeweiligen Methode unterscheiden. Damit wurde gezeigt, dass die Berechnung der adiabatischen Anregungsenergien mit einer Strukturoptimierung in der jeweiligen Methode zu ähnlich guten Resultaten führt, wie die Berechnung der Anregungsenergien mit einer Strukturoptimierung auf dem DFT/-TDDFT-Level. Eine Erweiterung der Rechnungen auf den großen Testsatz läßt dementsprechend ähnliche Resultate erwarten.

Graphik 3: Mittlere Fehler (AV) und Standardabweichung (STDEV) der ΔE-Werte des kleinen Testsatzes (siehe Tabelle 6).



Sowohl die Strukturoptimierungen als auch die SP-Rechnungen wurden in der jeweiligen Methode durchgeführt. Die Nullpunktsschwingungsenergien wurden in der DFT/TDDFT-Methodikt berechnet.

Graphik 4: Mittlere Fehler (AV) und Standardabweichung (STDEV) der ΔE-Werte des kleinen Testsatzes (siehe Tabellen 4 und 5).



Die Nullpunktsschwingungsenergien und die Strukturoptimierungen wurden in der DFT/TDDFT-Methodik durchgeführt. Die SP-Rechnungen wurden in der jeweiligen Methode vollzogen.

Tabelle 1: Berechnete und experimentelle absolute adiabatische Anregungsenergien in eV der Singulett-Singulett 0-0-Anregung für $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge

	Sym.	DFT/TDDFT	CC2	SCS–CC2	SOS–CC2	Exp.
1,3,5-Hexatrien	^1B_u	4,32	4,72	4,86	4,94	4,93
Benzol	$^1B_{1u}$	5,14	4,91	4,73	4,64	4,72
	$^1B_{2u}$	5,85	6,19	6,09	6,04	6,03
	$^1E_{1u}$	6,81	6,86	6,90	6,93	6,87
Phenol	^{1}A'	4,77	4,58	4,48	4,43	4,51
Benzaldehyd	^{1}A'	4,88	5,15	5,18	5,20	5,12
Styrol	^{1}A'	4,71	5,01	5,08	5,11	4,88
	^{1}A'	4,40	4,60	4,72	4,69	4,31
1,3,5,7-Octatetraen	^1B_u	3,73	4,13	4,31	4,40	4,41
Naphthalin	$^1B_{2u}$	3,97	4,31	4,41	4,45	4,45
	$^1B_{3u}$	4,27	4,16	4,07	4,02	3,96
Azulen	$^1B_1$	1,98	1,86	1,85	1,85	1,77
Indol	^{1}A'	4,34	4,54	4,65	4,67	4,54
	^{1}A'	4,72	4,60	4,51	4,47	4,37
p-Diethynylbenzol	$^1B_{2u}$	4,45	4,43	4,34	4,29	4,25
Biphenylen	$^1B_{3u}$	3,71	3,59	3,60	3,60	3,55
$trans$-Stilben	^1B_u	3,51	3,82	3,94	3,99	4,00
Anthracen	$^1B_{2u}$	2,89	3,21	3,38	3,46	3,43
Pyren	$^1B_{2u}$	3,52	3,42	3,39	3,38	3,81
	$^1B_{3u}$	3,42	3,67	3,80	3,86	3,44

Die SP-CC2-Rechnungen wurden mit dem aug-cc-pVTZ Basissatz durchgeführt. Die Strukturoptimierung und die Nullpunktsschwingungsenergien sowohl des Grundzustands als auch des angeregten Zustands wurden in der DFT/TDDFT-Methodik mit B3-LYP/TZVP berechnet.

Tabelle 2: Berechnete und experimentelle absolute adiabatische Anregungsenergien in eV der Singulett-Singulett und der Singulett-Triplett 0-0-Anregung für n→ π^*-Übergänge

	Sym.	DFT/TDDFT	CC2	SCS–CC2	SOS–CC2	Exp.
Aceton	$^1A_2$	3,85	3,69	3,82	3,89	3,76
Thioaceton	$^1A_2$	2,32	2,35	2,41	2,45	2,33
	$^3A_2$	1,84	2,09	2,22	2,28	2,14
Acrolein	^{1}A"	3,15	3,28	3,52	3,63	3,21
	^{3}A"	2,56	2,91	3,19	3,32	3,01
2-Cyclopenten-1-on	^{1}A"	3,28	3,26	3,56	3,70	3,36
	^{3}A"	2,82	3,01	3,33	3,48	3,22
s-Tetrazin	$^1B_{1u}$	1,96	2,16	2,38	2,49	2,25
Benzaldehyd	^{1}A"	3,27	3,31	3,55	3,66	3,34
	^{3}A"	2,72	2,96	3,23	3,37	3,12
DMABN	$^1A_2$	4,29	3,87	4,23	4,41	3,95
$trans$-Azobenzol	^1B_g	1,93	2,27	2,50	2,61	2,60

Die SP-CC2-Rechnungen wurden mit dem aug-cc-pVTZ Basissatz durchgeführt. Die Strukturoptimierung und die Nullpunktsschwingungsenergien sowohl des Grundzustands als auch des angeregten Zustands wurden in der DFT/TDDFT-Methodik mit B3-LYP/TZVP berechnet.

Tabelle 3: Berechnete und experimentelle absolute adiabatische Anregungsenergien in eV der Singulett-Singulett und der Singulett-Triplett 0-0-Anregung für $\pi \rightarrow \pi^*$- und $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge

	Sym.	DFT/TDDFT	CC2	SCS–CC2	SOS–CC2	Exp.
1,3,5-Hexatrien	^1B_u	4,32	4,72	4,86	4,94	4,93
Phenol	^{1}A'	4,77	4,57	4,47	4,41	4,51
Aceton	$^1A_2$	3,85	3,57	3,75	3,83	3,76
Thioaceton	$^1A_2$	2,32	2,32	2,40	2,43	2,33
	$^3A_2$	1,84	2,08	2,21	2,27	2,14
2-Cyclopenten-1-on	^{1}A"	3,28	3,13	3,47	3,61	3,36
	^{3}A"	2,82	2,94	3,29	3,45	3,22

Für die CC2-Rechnungen wurden sowohl die Strukturoptimierungen des Grundzustands und des angeregten Zustands als auch die SP-Rechnungen mit dem aug-cc-pVTZ Basissatz durchgeführt. Die Nullpunktsschwingungsenergien sowohl des Grundzustands als auch des angeregten Zustands wurden in der DFT/TDDFT-Methodik mit B3-LYP/TZVP berechnet.

Tabelle 4: ΔE in eV der Singulett-Singulett 0-0-Anregung für $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge des großen Testsatzes

	Sym.	DFT/TDDFT	CC2	SCS–CC2	SOS–CC2
1,3,5-Hexatrien	^1B_u	-0,61	-0,21	-0,07	0,01
Benzol	$^1B_{1u}$	0,42	0,19	0,01	-0,08
	$^1B_{2u}$	-0,18	0,16	0,06	0,01
	$^1E_{1u}$	-0,06	-0,01	0,03	0,06
Phenol	^{1}A’	0,26	0,07	-0,03	-0,08
Benzaldehyd	^{1}A’	-0,24	0,03	0,06	0,08
Styrol	^{1}A’	-0,17	0,13	0,20	0,23
	^{1}A’	0,09	0,29	0,41	0,38
1,3,5,7-Octatetraen	^1B_u	-0,68	-0,28	-0,10	-0,01
Naphthalin	$^1B_{2u}$	-0,48	-0,14	-0,04	-0,00
	$^1B_{3u}$	0,31	0,20	0,11	0,06
Azulen	$^1B_1$	0,21	0,09	0,08	0,08
Indol	^{1}A’	-0,20	-0,00	0,11	0,13
	^{1}A’	0,35	0,23	0,14	0,10
p-Diethynylbenzol	$^1B_{2u}$	0,20	0,18	0,09	0,04
Biphenylen	$^1B_{3u}$	0,16	0,04	0,05	0,05
$trans$-Stilben	^1B_u	-0,49	-0,18	-0,06	-0,01
Anthracen	$^1B_{2u}$	-0,54	-0,22	-0,05	0,03
Pyren	$^1B_{2u}$	-0,29	-0,39	-0,42	-0,43
	$^1B_{3u}$	0,02	0,23	0,36	0,42
	AV	-0,10	0,02	0,05	0,05
	MAX	0,68	0,39	0,42	0,43
	MAE	0,30	0,16	0,12	0,11
	STDEV	0,34	0,20	0,17	0,17

Tabelle 5: ΔE in eV der Singulett-Singulett und der Singulett-Triplett 0-0-Anregung für n$\rightarrow \pi^*$-Übergänge des großen Testsatzes

	Sym.	DFT/TDDFT	CC2	SCS–CC2	SOS–CC2
Aceton	$^1A_2$	0,09	-0,07	0,06	0,13
Thioaceton	$^1A_2$	-0,01	0,02	0,08	0,12
	$^3A_2$	-0,30	-0,05	0,08	0,14
Acrolein	^{1}A”	-0,06	0,07	0,31	0,42
	^{3}A”	-0,45	-0,10	0,18	0,31
2-Cyclopenten-1-on	^{1}A”	-0,08	-0,10	0,20	0,34
	^{3}A”	-0,40	-0,21	0,11	0,26
s-Tetrazin	$^1B_{1u}$	-0,29	-0,09	0,13	0,24
Benzaldehyd	^{1}A”	-0,07	-0,03	0,21	0,32
	^{3}A”	-0,40	-0,16	0,11	0,25
DMABN	$^1A_2$	0,34	-0,08	0,28	0,46
$trans$-Azobenzol	^1B_g	-0,67	-0,33	-0,10	0,01
	AV	-0,19	- 0,09	0,14	0,25
	MAX	0,67	0,33	0,31	0,46
	MAE	0,26	0,11	0,15	0,25
	STDEV	0,28	0,10	0,11	0,13

Tabelle 6: ΔE in eV der Singulett-Singulett und der Singulett-Triplett 0-0-Anregung für $\pi \rightarrow \pi^*$- und n$\rightarrow \pi^*$-Übergänge des kleinen Testsatzes

	Sym.	DFT/TDDFT	CC2	SCS–CC2	SOS–CC2
1,3,5-Hexatrien	^1B_u	-0,61	-0,21	-0,07	0,01
Phenol	^{1}A’	0,26	0,06	-0,04	-0,10
Aceton	$^1A_2$	0,09	-0,19	-0,01	0,07
Thioaceton	$^1A_2$	-0,01	-0,01	0,07	0,10
	$^3A_2$	-0,30	-0,06	0,07	0,13
2-Cyclopenten-1-on	^{1}A”	-0,08	-0,23	0,11	0,25
	^{3}A”	-0,40	-0,28	0,07	0,23
	AV	-0,15	-0,13	0,03	0,10
	MAX	0,61	0,28	0,11	0,25
	MAE	0,25	0,15	0,06	0,13
	STDEV	0,30	0,13	0,07	0,12

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Genauigkeit spin-skalierter Coupled-Cluster-Methoden (SCS-CC2 und SOS-CC2) anhand zweier Testsätze organischer Moleküle untersucht. Es wurden die adiabatischen Anregungsenergien für 0-0-Übergänge von Singulett-Singulett- und Singulett-Triplett-Zuständen berechnet. Für die statistische Auswertung wurden die Fehler $\Delta\mathrm{E}$ als Differenz zwischen den berechneten und den experimentellen Werten berechnet

$$\Delta\mathrm{E} = \mathrm{E}(\mathrm{Methode}) - \mathrm{E}(\mathrm{Experiment}) \tag{48}$$

Verglichen mit der DFT/TDDFT- und der CC2-Methode liefert die SCS-CC2-Methode größtenteils bessere Ergebnisse. Die SOS-CC2-Methode führt im Vergleich zur SCS-CC2-Methode zwar nicht zu besseren Ergebnissen, kann aber durchaus mit der DFT/TDDFT- und der unskalierten CC2-Methode konkurrieren. Allgemein zeigen beide Testsätze, dass die berechneten adiabatischen Anregungsenergien stark von der Struktur der Moleküle und der Art der Übergänge abhängen. Keine der untersuchten Methoden konnte für jedes Molekül und für jede Anregung die besten Ergebnisse liefern.

Es ist fest zuhalten, dass für den kleinen Testsatz die Berechnung der adiabatischen Anregungsenergien mit einer Strukturoptimierung in der jeweiligen Methode zu ähnlich guten Resultaten führt, wie die Berechnung der Anregungsenergien mit einer Strukturoptimierung auf dem DFT/TDDFT-Level. Daraus lässt sich schließen, dass nicht zwangsläufig eine Strukturoptimierung auf dem DFT/TDDFT-Level zur Berechnung der Anregungsenergien durchgeführt werden muss, um Anregungsenergien nahe den experimentellen Energien zu erhalten. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Anregungsenergien für Moleküle, bei denen die DFT/TDDFT-Methodik versagt, zu berechnen. Um die aus dem kleineren Testsatz gewonnen Schlussfolgerungen zu überprüfen, sollten die Anregungsenergien für alle Moleküle aus dem größeren Testsatz in analoger Weise berechnet und verglichen werden. Dadurch kann dann auch der Frage, welchen Einfluss die verwendeten DFT-Geometrien auf die verhältnismäßig großen Fehler der Moleküle Pyren, Styrol und $trans$-Azobenzol ausübt, nachgegangen werden.

Obwohl die Nullpunktsschwingungsenergien nur einen relativ kleinen Beitrag in der Berechnung der adiabatischen 0-0-Anregungsenergie leisten, könnten diese zum Vergleich mit den jeweiligen Methoden berechnet werden und die Auswirkungen auf das Gesamtergebnis untersucht werden. Weiterführende Untersuchungen können der Struktur der angeregten Zustände im Detail gelten, um die Auswirkungen der verschiedenen Methoden auf die Struktur der angeregten Zustände zu betrachten.

Zudem kann die Wirkung der Spinskalierung auf die Genauigkeit für Rydberg-Anregungen untersucht werden. Es ist allgemein bekannt, dass die Dichtefunktionaltheorie Rydberg-Anregungen nicht beschreiben kann und daher neue Methoden zur Erschließung dieses Bereiches nützlich wären.

Literatur

[1] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry* (Wiley Verlag, 2003).

[2] O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, Chem. Phys. Lett. **243**, 409 (1995).

[3] F. Weigend und M. Häser, Theor. Chem. Acc. **97**, 331 (1997).

[4] O. Christiansen, P. Jørgensen und C. Hättig, Int. J. Quant. Chem. **68**, 1 (1998).

[5] S. Grimme, J. Chem. Phys. **118**, 9095 (2003).

[6] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).

[7] *TURBOMOLE 5.9.1*, http://www.turbomole.com.

[8] S. Grimme und E. I. Izgorodina, J. Chem. Phys. **305**, 223 (2004).

[9] R. A. Kendall, T. H. Dunning und R. J. Harrison, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992).

[10] F. Weigend, A. Köhn und C. Hättig, J. Chem. Phys. **116**, 3175 (2002).

[11] N. Henze, *Stochastik für Einsteiger* (Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 2000), 3. erweiterte Auflage.