RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND BIOCHEMIE
LEHRSTUHL FÜR THEORETISCHE CHEMIE

RUB

Analytische zweite Ableitungen für RI-CC2- und RI-MP2-Grundzustandsenergien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

von

Daniel Henrik Friese

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Coupled Cluster und Coupled Cluster-Responsetheorie **9**
2.1. Coupled Cluster-Methoden 9
2.1.1. Grundlagen 9
2.1.2. Vereinfachung zu CC2- und MP2-Modell 11
2.2. Zeitabhängige Coupled Cluster-Theorie 13
2.2.1. Quasienergie 13
2.2.2. Responsefunktionen 14
2.2.3. Formulierung für Coupled Cluster 15
2.3. Die gestörten Clusteramplituden 19
2.4. Berücksichtigung der Orbitalrelaxation 19
2.5. Zusammenfassung 20

3. Die RI-Näherung zur Berechnung der CC2-Doubles-Amplituden **21**
3.1. Approximation der Zweielektronenintegrale 21
3.2. Optimierungsmöglichkeiten durch die RI-Näherung 23
3.2.1. Die Partitionierung von $\xi^{(x)}$ 23
3.2.2. Behandlung der Zweielektronendichten 24
3.3. Zusammenfassung 25

4. Zweite Ableitungen der Lagrange-Funktionen **27**
4.1. Grundlagen 27
4.1.1. Die Parametrisierung der Molekülorbitale 28
4.2. Die gestörten Parameter $\kappa^{(x)}$ und die Matrix $U^{(x)}$ 29
4.3. Der Inhomogenitätsvektor $\xi^{(x)}$ 31
4.4. Der Term $\eta^{(x)}$ 32
4.4.1. Die Einelektronendichte $D^{\eta,(y)}$ 33
4.4.2. Die Zweielektronendichte $d^{\eta,(y)}$ und ihre Kontraktion 34
4.5. Der Term $\langle \hat{J}^{xy} \rangle$ 37
4.6. Der Term $\mathbf{F}$ 39
4.7. Eigenschaften der zweiten Ableitung 40

4.8. Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente 41
4.9. Zusammenfassung und Perspektiven 42

5. Implementierung **45**
5.1. Berechnung der Einelektronendichten $D^{\eta,(x)}$ 45
5.1.1. Laplace-Zerlegung 47
5.1.2. Diagonale gestörte Fock-Matrix 49
5.2. Effiziente Kontraktion von Zweiteilchendichten 49
5.3. Zusammenfassung 52

6. Fehlerquellen und Genauigkeit **53**
6.1. Laplace-Fehler 53
6.1.1. Grundlegendes 53
6.1.2. Polarisierbarkeiten 54
6.1.3. Zweiphotonen-Absorptionsmatrixelemente 56
6.1.4. Schwingungsspektren 59
6.1.5. Zusammenfassung 62
6.2. Fehler durch Lösung der CPHF-Gleichungen 63
6.3. RI- und Basisatzfehler 64
6.3.1. RI-Fehler im Korrelationsanteil 64
6.3.2. RI-Näherung bei Lösung der CPHF-Gleichungen 65
6.4. Zusammenfassung 67

7. Effizienz der Implementierung **69**
7.1. Benchmarkstudie an Polarisierbarkeiten 69

8. Anwendungen **71**
8.1. Polarisierbarkeiten 71
8.1.1. Statische Polarisierbarkeiten 71
8.1.2. Frequenzabhängige Polarisierbarkeiten 72
8.1.3. Kombination von statischen und dynamischen Polarisierbarkeiten . 76
8.1.4. Einsatz spinskalierter Methoden: SOS-CC2 und SOS-MP2 76
8.1.5. Anwendung an sehr großen Molekülen: Helicene 78
8.1.6. Zusammenfassung 78
8.2. Zweiphotonen-Übergangsquerschnitte 79
8.2.1. Technische Details der Rechnungen 80
8.2.2. Substituierte Benzolderivate 80
8.2.3. Azobenzolderivate 84
8.2.4. AF240 86
8.2.5. Tweezer-Komplex 87

8.2.6. Zusammenfassung 91
8.3. Schwingungsspektren 92
8.3.1. Details der Rechnungen 92
8.3.2. Fluororganische Verbindungen 92
8.3.3. [2.2]Paracyclophan 99
8.3.4. Lanosterol 104
8.3.5. Zusammenfassung 107
8.4. Optische Rotationsdispersionen 108
8.4.1. Daten der Rechnungen und des Testsatzes OR45 109
8.4.2. Ergebnisse 110

9. Zusammenfassung und Ausblick **117**

A. Intermediate **121**

B. Integralableitungen **129**
B.1. Ableitungen der Integrale in der RI-Näherung 129
B.1.1. Ableitungen der 2-Index-Zweielektronenintegrale 129
B.2. Einindextransformierte Integrale 131

C. Tabellen **133**

D. Testsatz OR45 **163**

Abbildungsverzeichnis

5.1. Schematischer Ablauf einer Berechnung der molekularen Hesse-Matrix. . . 46
5.2. Ablaufschema des aufwändigsten Teils der Dichteberechnung 50

6.1. Laplace-Fehler in Thiophen-Polarisierbarkeiten 55
6.2. Laplace-Fehler in *p*-Nitroanilin-Polarisierbarkeiten 56
6.3. Laplace-Fehler in Naphthacen-Polarisierbarkeiten 57
6.4. Laplace-Fehler in Thiophen-Zweiphotonenabsorption 58
6.5. Laplace-Fehler in Naphthacen-Zweiphotonenabsorption 58
6.6. Laplace-Fehler in MP2-Hesse-Matrizen 59
6.7. Laplace-Fehler in MP2-Schwingungsfrequenzen 60
6.8. Laplace-Fehler in CC2-Hesse-Matrizen für *p*-Nitroanilin 61
6.9. Laplace-Fehler in CC2-Hesse-Matrizen für Hexafluorbenzol 61
6.10. Laplace-Fehler in CC2-Hesse-Matrizen für Thiophen 62
6.11. CPHF-Fehler für MP2-Hesse-Matrix 64

7.1. Parallelisierungsverhalten von unrelaxierten CC2-Rechnungen 70

8.1. Abweichungen der Polarisierbarkeiten von experimentellen Wert 73
8.2. Dispersionen der Polarsierbarkeit 75
8.3. Strukturen von *p*-Nitroanilin und *p*-Aminonitrostilben 80
8.4. Struktur von *p*-Aminonitrophenylvinylstilben 81
8.5. Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte von *p*-Nitroanilin 82
8.6. Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte von *p*-Amino-nitrostilben 82
8.7. Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte von *p*-Aminonitrophenylvinylstilben 83
8.8. Strukturen der berechneten Azobenzolderivate. 84
8.9. Struktur von AF240 87
8.10. Theoretisches Zweiphotonenspektrum von AF240 88
8.11. Struktur des Tweezer-Komplexes 90
8.12. Resultate der Berechnungen am Tweezer-Komplex 91
8.13. Struktur von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol (BTFP) 93
8.14. Vergleich berechneten Infrarotspektren von BTFP 95
8.15. Vergleich der Schwingungsfrequenzen aus CC2 und MP2 96
8.16. Konformere von Perfluor(isopropyl)-trifluoracetylperoxid (PTAP) 97

8.17. Berechnete Infrarotspektren von PTAP 98
8.18. Vergleich der Infrarotspektren von Paracyclophan I 100
8.19. Vergleich der Infrarotspektren von Paracyclophan II 101
8.20. Struktur von Paracyclophan 101
8.21. Vergleich der Infrarotspektren von Paracyclophan III 103
8.22. Vergleich der Infrarotspektren von Paracyclophan IV 103
8.23. Struktur von Lanosterol. 105
8.24. Theoretische und experimentelle IR-Spektren von Lanosterol I 106
8.25. Theoretische und experimentelle IR-Spektren von Lanosterol II 106
8.26. Vergleich berechneter und experimenteller optischer Rotationen 110
8.27. Diederwinkel im 7-Helicen 113
8.28. Verschiedene Strukturen von 6-Helicen 114

D.1. Moleküle Nr. 38 bis 42 des OR45-Testsatzes 163
D.2. Moleküle Nr. 1 bis 37 des OR45-Testsatzes 164

Tabellenverzeichnis

4.1. Ausdrücke für die gestörte Einelektronendichte $D^{\eta,(y)}$ 34

6.1. Basissatzfehler der Polarisierbarkeiten. 65
6.2. RI-Fehler der Polarisierbarkeiten 66

8.1. Frequenzabhängige Polarisierbarkeiten 74
8.2. Verhältnisse zwischen frequenzabängigen Polarisierbarkeiten 76
8.3. Daten der Berechnung von Polarisierbarkeiten an Helicenen 79
8.4. Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte für *p*-Aminonitroazobenzol 85
8.5. Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte für *p*-Aminoazobenzol 85
8.6. Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte für *p*-Diaminoazobenzol 85
8.7. Zweiphotonen-Übergangsquerschnitt σ und Anregungsenergien für AF240 . 88
8.8. Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte für den Tweezer-Komplex 89
8.9. Skalierungsfaktoren für Schwingungsfrequenzen 93
8.10. Berechnete Schwingungsfrequenzen für BTFP, Auszug 94
8.11. Kenndaten der verwendeten Konformere von PTAP 97
8.12. Torsionswinkel im Paracyclophanmolekül 100
8.13. Diederwinkel in den verschiedenen Helicenstrukturen 113

A.1. Definitionen der verschiedenen Drei-Index-Integrale 121
A.2. Von 0 verschiedene Blöcke der Zweielektronendichte $d^{\eta,(y)}$ 122
A.3. Transformationsmatrizen zwischen der AO-Basis und MO-Basis 122
A.4. Intermediate zur Kontraktion von $d^{\eta,(y)}$ 123
A.5. Zwischengrößen zur Berechnung von $\langle \hat{J}^{xy} \rangle$ 124
A.6. Intermediate, die in der Kontraktion der Matrix $\mathbf{F}$ auftreten 125
A.7. Zwischengrößen für die Kontraktion von $d^{\eta,(y)}$ I 126
A.8. Definition der Y-Intermediate 126
A.10. Matrizen aus der Definition der kubischen Responsefunktion 127
A.9. Zwischengrößen für die Kontraktion von $d^{\eta,(y)}$ II 127

C.2. Testsatz, der zur Ermittlung der RI- und Basissatzfehler 133
C.1. Laplace-Fehler der Polarisierbarkeiten für einen kleinen Testsatz 134
C.3. Rechenzeiten für Polarisierbarkeiten 134

C.4. Effizienz der OpenMP-Paralleleisierung für Polarisierbarkeiten 135
C.5. Statische Polarisierbarkeiten 136
C.6. Statische Polarisierbarkeiten mit Spinskalierung 137
C.7. Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte für *p*-Nitroanilin 138
C.8. Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte für *p*-Amino-nitrostilben 139
C.9. Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte für PVS 140
C.10. Berechnete Schwingungsfrequenzen für BTFP 141
C.11. Mit B3LYP berechnete Schwingungsfrequenzen für PTAP 143
C.12. Mit MP2 sowie CC2 berechnete Schwingungsfrequenzen für PTAP 145
C.13. Berechnete Schwingungsfrequenzen für Paracylophan I 147
C.14. Berechnete Schwingungsfrequenzen für Paracylophan II 150
C.15. Berechnete Schwingungsfrequenzen für Lanosterol 153
C.16. Testsatz ORD 45 161

An dieser Stelle darf die Unterstützung durch Andere nicht unerwähnt bleiben, die mir im Zuge der Anfertigung der vorliegenden Arbeit widerfahren ist.
Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Christof Hättig für die Überlassung des Themas und die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Während meiner Promotionsphase habe ich ihn als einen ausgesprochen kompetenten und engagierten Lehrer und Betreuer kennen gelernt. Zahlreiche aufschlussreiche Diskussionen mit ihm haben meiner Arbeit wichtige Impulse gegeben und mein Wissen und meinen wissenschaftlichen Horizont kontinuierlich erweitert. Dem Engagement und den Kontakten von Prof. Hättig verdanke ich auch einen Auslandsaufenthalt während meiner Promotionsphase.
Herrn Prof. Dominik Marx danke ich für die Übernahme des Koreferates.
Im Rahmen eines Auslandsaufenthaltes an der Universität Tromsø erfuhr ich sehr freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe von Prof. Kenneth Ruud, dem ich hierfür und für die intensive und freundschaftliche Kooperation im Rahmen eines Forschungsprojektes zur Berechnung von Zweiphotonen-Übergangsmatrixelementen danken möchte.
Frau Dr. Ioana Stănculescu von der Universität Bukarest danke ich für die Zusendung eines Infrarotspektrums von Lanosterol.
Meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Hättig an der Ruhr-Universität Bochum danke ich für die freundliche Aufnahme in ihren Kreis, die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre. Insbesondere danken möchte ich Dr. Nina Winter für zahlreiche aufschlussreiche fachliche Diskussionen, praktische Ratschläge und die sorgfältige Korrektur des Manuskriptes der vorliegenden Arbeit. Dorothee Stodt und Dr. Martin Torheyden danke ich für das gute Klima in unseren Bürogemeinschaften und Guido Rossmüller und Dr. Jörg Koßmann für die freundschaftliche Verbundenheit. Sie alle werden mir als Weggefährten in Erinnerung bleiben. Patrick Balzerowski und Raffael Schwan danke ich für die Durchführung zahlreicher Anwendungsrechnungen zu Polarisierbarkeiten und sowie zum Laplace-Verhalten von Schwingunsgsfrequenzen.
Zu ganz besonderem Dank bin ich meinen Eltern Elisabeth Wente-Friese und Karl-Rudolf Friese verpflichtet. Ohne ihre bereitwillige wirtschaftliche Unterstützung wäre mir das Studium nicht möglich gewesen, welches für die Promotion Voraussetzung ist. Viel wichtiger als die wirtschaftliche Unterstützung erscheint mir jedoch, dass es ihnen durch ihr Engagement und ihre Aufopferungsbereitschaft bei der Erziehung gelungen ist, mir und meinen Geschwistern Aniela und Jan-Peter das nötige Maß an Neugier, Wissbegierde und Aufgeschlossenheit zu vermitteln, ohne die ein Studium, geschweige denn eine Promotion, nicht möglich wäre. In dieser Hinsicht kommt ihnen ein großer Verdienst um die Anfertigung dieser Arbeit zu, die ihnen in tiefer Dankbarkeit gewidmet ist. Last but not least danke ich meinem Lebenspartner Manuel Hagemann, der während der Promotionsphase grundsätzlich treu an meiner Seite gestanden hat und nie um ein Wort der Aufmunterung oder Ermutigung verlegen war, wenn ich es gebraucht habe.
Bochum, im Sommer 2012

1. Einleitung

Die Berechnung molekularer Eigenschaften ist eine besondere Herausforderung für die moderne Quantenchemie. Steht am Beginn der Entwicklung jeder quantenchemischen Berechnungsmethode zunächst einmal die Berechnung der Grundzustandenergie von Molekülen, so folgt darauf in der Regel die Frage nach der Berechnung molekularer Eigenschaften. Dabei sind diese Eigenschaften einzelner Moleküle oft keine am makroskopischen System direkt messbaren Observablen, sie stehen mit diesen aber meist in engem Zusammenhang und sind damit ausgesprochen wertvoll, um experimentelle Ergebnisse zu interpretieren oder zu untermauern.

Diese Eigenschaften beziehen sich in der Regel auf die Antwort (Response) des Moleküls auf eine Störung. Dabei kann es sich sowohl um ein (elektrisches oder magnetisches) Multipolfeld, wie auch um eine geometrische Verzerrung handeln. Auch Störungen, die nicht klassischer Natur sind, wie z.B. kernmagnetische Momente oder Spin-Bahn-Kopplungen können hierbei von Interesse sein.

Alle Antworten des Moleküls können durch Ableitungen der Gesamtenergie nach der jeweiligen Störung ausgedrückt werden. Als anschauliches Beispiel hierfür mag das induzierte Dipolmoment $\overrightarrow{\mu}$ eines Moleküls dienen, das nichts Anderes ist als die Antwort des Moleküls auf ein einwirkendes elektrisches Feld und dementsprechend als Ableitung der Energie E nach der elektrischen Feldstärke $\overrightarrow{\epsilon}$

$$\overrightarrow{\mu}_i = \frac{dE}{d\overrightarrow{\epsilon_i}} \tag{1.1}$$

verstanden werden kann. Je nachdem, ob die Eigenschaft sich auf die erste, zweite oder eine höhere Ableitung der Energie bezieht, spricht man daher von einer Eigenschaft erster, zweiter bzw. höherer Ordnung.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der quantenchemischen Berechnung zweiter Ableitungen der Energie, d.h. Eigenschaften zweiter Ordnung, mit den quantenchemischen Berechnungsmethoden CC2 und MP2. Im Focus stehen dabei zweite Ableitungen nach der Geometrie sowie der elektrischen Feldstärke. Die Matrix der zweiten Ableitungen nach der Geometrie wird häufig als Hesse-Matrix des Moleküls oder Kraftkonstantenmatrix bezeichnet. Die Eigenwerte der Hesse-Matrix sind die harmonischen Schwingungsfrequenzen des Moleküls und die Eigenvektoren die zugehörigen Normalmoden. Die Hesse-Matrix ist deshalb für die Berechnung von Infrarot- und Ramanspektren von entscheidender Bedeutung.

Eine andere wichtige Eigenschaft 2. Ordnung ist die molekulare Polarisierbarkeit (zweifache Ableitung der Energie nach der elektrischen Feldstärke), die ein Maß für die Beweglichkeit von Ladungen innerhalb eines Moleküls darstellt. Möglichst genaue Daten zur molekularen Polarsierbarkeit sind z.B. für die Erstellung polarisierbarer Kraftfelder und Einbettungsmodelle[1,2] von Bedeutung. Die Berechnung von Frequenzen und Intensitäten in Infrarot-Spektren hat sich in den vergangenen Jahrzehnten zu einem großen Anwendungbereich für quantenchemische Berechnungen – insbesondere mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT) – entwickelt. Hiervon zeugen nicht zuletzt die zahlreichen Ansätze zur Bestimmung empirischer Skalierungsfaktoren für gängige Berechnungsmethoden und Basissätze, die erfolgreich zur Kompensation von Anharmonizitätsfehlern und systematischen Fehlern von Funktional und Basissatz eingesetzt werden.[3,4]

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die analytische Berechnung von Moleküleigenschaften zweiter Ordnung, namentlich von Polarisierbarkeiten, Kraftkonstanten und Dipolgradienten (und damit Infrarotspektren) mit den korrelierten Wellenfunktionsmethoden MP2 und CC2 dahingehend zu optimieren, dass diese für deutlich größere Moleküle als bisher angewandt werden können. Da 1998 von Hättig et al. gezeigt werden konnte, dass auch Zweiphotonen-Übergangsmomente als zweite Ableitungen variationeller Funktionale erhalten werden können,[5] wird in dieser Arbeit auch eine Implementierung dieser nichtlinearen optischen Eigenschaft vorgestellt werden.

Während die Berechnung von analytischen ersten Ableitungen der Energie bereits sehr bald nach dem Aufkommen erster quantenchemischer Methoden stark forciert wurde, wurden für die Berechnung zweiter Ableitungen lange hauptsächlich numerische oder halbnumerische Ansätze herangezogen. Der Grund hierfür ist nicht in der mangelhaften Genauigkeit analytischer Ansätze zu suchen. Die Vorteile einer analytischen Berechnung von zweiten Ableitungen der Energie wurden bereits 1966 von Bishop und Randič hervorgehoben:[6] Größere Effizienz verglichen insbesondere mit vollnumerischen Verfahren, größere Genauigkeit sowie bessere Information über das zugrundeliegende System. Einer vollanalytischen Berechnung von Schwingungsspektren standen lange Zeit aber die Einschränkungen durch verfügbare Computerressourcen im Wege, was Pulay im Jahr 1969 veranlasste, einen halbnumerischen Ansatz zur Berechnung von Kraftkonstanten zu wählen, der auf einer analytischen Berechnung von Gradienten der Energie und einer darauf aufbauenden numerischen zweiten Ableitung basiert.[7]

Der Erfolg dieses Ansatzes wird von Gauss und Stanton in Ref. 8 unter Anderem darauf zurürckgeführt, dass die Verwendung eines analytischen Ansatzes lange kaum Verringerungen von Zeitaufwand und Speicherbedarf versprach, weil zweite Ableitungen der Energie im Gegensatz zu ersten Ableitungen das Abspeichern von von der Störung abhängigen Zwischengrößen (Intermediaten) und damit sehr viel Festplattenplatz erforderte. Diese Einschränkung ist angesichts der Entwicklung von Festplatten mit einer hohen Kapazität hinfällig geworden, was der Implementierung von analytischen zweiten Ableitungen für

korrelierte Wellenfunktionsmethoden, wie auch für Dichtefunktionaltheorie den Weg geebnet hat. Ganz besonders letztere hat sich seit Beginn der 90er Jahre zu einer Standardmethode für die Berechnung von Schwingungsspektren entwickelt. Eine entscheidende Rolle haben hierfür nicht zuletzt Arbeiten von Radom et al. gespielt, welche mit der Einführung empirischer Skalierungsfaktoren die Reproduzierbarkeit experimenteller Ergebnisse entscheidend verbessert haben.[3,4] Auch an anderer Stelle finden sich Daten zu Skalierungsfaktoren, insbesondere für DFT[9,10], aber auch für korrelierte Methoden[11]. Angesichts der bekannten Unzulänglichkeiten von DFT bei der Behandlung von intermolekularen Wechselwirkungen[12] werden korrelierte, wellenfunktionsbasierte Methoden auch zur Berechnung von Schwingungsspektren größerer Systeme immer wieder gefordert[13].

Erste Implementierungen von Schwingungsfrequenzen mit MP2 (Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung) wurden Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts von Handy et al. und Bartlett et al. vorgestellt.[14,15] Zuvor hatten Handy und Schaefer durch Einführung der sog. Z-Vektor-Methode einen wesentlichen Beitrag zur Effizienzsteigerung bei der Berechnung von Ableitungen der Energie für korrelierte (post-HF)-Methoden geleistet.[16] Mit dieser Technik, die auch unter dem Namen „Handy-Schaefer-Trick" bekannt geworden ist, wurde es möglich, die Anzahl der zu lösenden linearen Gleichungssysteme im Zuge der Berechnung von Ableitungen der Energie drastisch zu reduzieren. Eine weitere richtungsweisende Arbeit auf diesem Gebiet stammt von Head-Gordon et al., die erstmalig einen integraldirekten Ansatz zur Behandlung der gestörten Zweielektronenintegrale verwendeten und damit die Effizienz der Berechnung von Hesse-Matrizen mit MP2 deutlich steigerten.[17]

Auf dem Gebiet der Coupled Cluster-Theorie wurde bezüglich der Berechnung von zweiten Ableitungen der Energie nach der Molekülgeometrie Anfang der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts Pionierarbeit von Koch et al. geleistet, die erstmals eine Implementierung von Hesse-Matrizen im CCSD-Modell vorstellten.[18] Weitere richtungsweisende Arbeiten auf diesem Gebiet gehen auf Gauss und Stanton zurück, die analytische zweite Ableitungen für die Modelle CCSD(T) sowie CCSDT und CC3 präsentierten, die beständig weiterentwickelt wurden.[19–23] Gauss und Kállay präsentierten außerdem eine generelle Formulierung zweiter analytischer Ableitungen für alle Coupled Cluster-Modelle.[24] Allen diesen Implementierungen ist jedoch gemein, dass sie grundsätzlich mit exakten 4-Index-Zweielektronenintegralen arbeiten. Eine voll analytische Implementierung, die den gesamten Effizienzvorteil der RI-Näherung für CC2 und MP2 ausnutzt, existiert jedoch nicht.

Bei der Behandlung von Polarisierbarkeiten spricht neben den bereits erwähnten Vorteilen einer analytischen Berechnung eine Rolle, dass voll- oder halbnumerische Ansätze nicht in der Lage sind, frequenzabhängige Eigenschaften zu beschreiben. Verschiedene Studien haben außerdem gezeigt, dass Dichtefunktionaltheorie für die Berechnung von Polarisierbarkeiten allenfalls bedingt geeignet sind. Zu diesem Ergebnis kommen u.a. van Gisbergen et al. für die von den Polarisierbarkeiten direkt abhängigen Dispersionskoeffizienten.[25] Mc-

Dowell et al. und Champagne et al. haben die Bedeutung langreichweitiger Effekte bei der Behandlung von Polarisierbarkeiten betont[26,27], wobei Champagne et al. Dichtefunktionalen in diesem Falle „Kurzsichtigkeit" bescheinigten. Dies gilt in gleicher Weise für Hyperpolarisierbarkeiten.

Die ersten Implementierungen statischer Polarisierbarkeiten für MP2 gehen auf Handy et al. zurück.[28,29] Erste Implementierungen frequenzabhängiger Polarisierbarkeiten für die MP2-Methode wurden von Rice und Handy[30] sowie von Hättig und Hess[31] Mitte der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts realisiert. Für die CC2-Methode wurden Polarisierbarkeiten erstmals 1998 von Christiansen berichtet.[32] Eine Variante des CC2-Modells, das sog. XCC2-Modell, das von Korona vorgestellt wurde, hat sich als ausgesprochen zuverlässig darin erwiesen, die Ergebnisse von CCSD-Rechnungen für Polarisierbarkeiten zu reproduzieren.[33] Dieser Ansatz basiert nicht auf der Ableitung einer Lagrange-Funktion, wie er in der vorliegenden Arbeit verwendet werden wird, sondern auf der Ableitung eines verallgemeinerten Erwartungswertes.

In allen diesen Berechnungen werden, abgesehen von wenigen Ausnahmen (z. B. Ref. 34, Verwendung von Cholesky-Zerlegung zur Verringerung des Speicherplatzbedarfs), ausschließlich 4-Index-Zweielektronenintegrale (ERIs) verwendet. Der hohe Speicherbedarf dieser Integrale limitiert den Anwendungsbereich solcher Implementierungen ganz erheblich. In der vorliegenden Arbeit wird nun eine Implementierung von Eigenschaften zweiter Ordnung vorgestellt, die vollkommen ohne die Abspeicherung von 4-Index ERIs und Intermediaten vergleichbarer Größe auskommt, was den Bedarf insbesondere an Speicherplatz aber auch an Lese/Schreib- und Rechenoperationen reduziert.

Konzeptionell ist die optische Rotationsdispersion mit der Polarisierbarkeit nahe verwandet, handelt es sich doch um die gemischte Ableitung der Molekülenergie nach einer elektrischen und einer magnetischen Feldstärke, während die Polarisierbarkeit die zweifache Ableitung nach der elektrischen Feldstärke ist. Die optische Rotationsdispersion (ORD) ist proportional dem Drehwinkel der Polarisationsebene, der bei der Wechselwirkung von linear polarisiertem Licht mit chiralen Substanzen beobachtet werden kann. Aus diesem Grund besteht großes Interesse an möglichst hochqualitativen Berechnungen von ORD-Spektren, wobei wesentliche Entwicklungen auf diesem Gebiet erst im letzten Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts einsetzten. Als Grund hierfür wird von Ruud und Helgaker der Umstand genannt, dass Moleküle, an denen ORD gemessen werden kann, in der Regel relativ groß sind und deswegen erst relativ spät mit üblichen quantenchemischen Methoden behandelt werden konnten.[35] Durch Untersuchungen mit Dichtefunktionaltheorie konnte von Stephens et al. gezeigt werden, dass zur Berechnung von ORD große Basissätze zwingend erforderlich sind, um verlässliche Resultate zu erhalten.[36] Dieser Befund konnte später durch Arbeiten von Crawford für Coupled Cluster-Methoden bestätigt werden.[37]

Grundsätzlich ergibt sich bei der Berechnung von ORD das Problem der Ursprungsinvarianz. Das bedeutet, dass die Ergebnisse einer solchen Rechnung in einer unvollständigen

Basis von der Lage des Koordinatenursprungs abhängen. Um dieses Problem zu umgehen, hat sich für DFT-Methoden weitgehend die Verwendung sog. London-Orbitale eingebürgert.[36] Für Coupled Cluster-Methoden werden dagegen zwei verschiedene Ansätze verwendet: Während Ruud et al. als Koordinatenursprung grundsätzlich den Molekülschwerpunkt verwenden,[38] sieht ein von Pedersen et al. vorgeschlagener Ansatz die Verwendung des Dipoloperators in der Impuls- statt in der Längenformulierung vor[39]. Dieser Ansatz hat sich heute weitestgehend durchgesetzt.

Eine erste Implementierung von ORD mit Coupled Cluster geht auf Christiansen zurück.[32] Eine spätere Implementierung stammt von Crawford.[40]

Auf dem Gebiet der ORD-Berechnungen mit Coupled Cluster sind die Arbeiten von Crawford und Mitarbeitern besonders hervorzuheben, die sich sowohl mit dem Verhalten einzelner Moleküle[41,42] als auch mit eingehenden methodischen Untersuchungen[37,43] sowie der Aufstellung eines kleinen Testsatzes[44] befassen. Dabei wurde insbesondere CCSD, in geringerem Umfang auch CC2 verwendet. Weitere Anwendungen von CC2 für ORD stammen von Pedersen.[34,39] Im Vergleich mit experimentellen Werten hat sich CCSD als deutlich zuverlässiger erwiesen als CC2. Allerdings ist die Anwendbarkeit von CCSD nach wie vor auf Moleküle in der Größenordnung eines Monoterpens (zehn Kohlenstoffatome, ein bis zwei Sauerstoffatome und entsprechend viele Wasserstoffatome) begrenzt – nicht zuletzt durch den Umstand, dass Moleküle, die ORD zeigen, in den meisten Fällen keine Symmetrie zeigen, die zur Effizienzsteigerung genutzt werden kann. Im Bereich der Dichtefunktionaltheorie dagegen ist es möglich, auch deutlich größere Moleküle zu behandeln, wie nicht zuletzt ein Testsatz von Autschbach et al. zeigt.[45] Mit der in der vorliegenden Arbeit präsentierten Methode ist es dagegen möglich, auch ORD-Daten für größere Helicenmoleküle mit CC2 zu berechnen.

Wie auch bei Optischer Rotationsdispersion sind im Fall von Zweiphotonenabsorptionen für praxisnahe Anwendung häufig große Moleküle von Interesse. Dies ist der wahrscheinlich wichtigste Grund, warum auch hier die Verwendung von Methoden aus dem Bereich der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) äußerst weit verbreitet ist, obwohl sich für diese Methoden sowohl in der Theorie[46] als auch in praktischen Anwendungen[47,48] gravierende Mängel gezeigt haben – insbesondere bei der Behandlung von Charge-Transfer-Zuständen.

Parallel zu den TD-DFT-Ansätzen wurden auch Coupled Cluster-Methoden zur Berechnung von Zweiphotonen-Absorptionsmatrixelementen entwickelt. Fundamentale Arbeiten zur Theorie sowie erste Anwendungen stammen von Hättig et al. (Ref. 5,49). Bereits diese frühen Implementierungen wurden – an kleinen Molekülen – mit entsprechenden TD-DFT-Rechnungen verglichen, wobei sich TD-DFT als nicht besonders zuverlässig herausstellte.[50] In der vorliegenden Arbeit werden nun Vergleichsrechnungen an größeren Molekülen vorgenommen, die außerdem das CAM-B3YP-Funktional,[51] eine Neuentwicklung auf dem Gebiet der Dichtefunktionaltheorie, einbezieht. Durch eine abstandsabhängige Skalierung

des sogenannten „exakten" Austauschbeitrags wird in diesem Funktional die Beschreibung von Charge Transfer-Übergängen deutlich verbessert. Die Verwendung der RI-Näherung ermöglicht es darüber hinaus erstmalig, Zweiphotonenabsorptionen von Molekülen mit bis zu 78 Atomen mit einer Coupled Cluster-Methode zu berechnen.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Implementierung der vier oben beschriebenen molekularen Eigenschaften präsentiert werden, die sich die RI-Näherung für die Beschreibung der Zweielektronenintegrale zunutze macht. Die RI-Näherung – häufig in der Literatur auch als Density-Fitting bezeichnet – ist eine Projektionstechnik, die er erlaubt, 4-Index-Zweielektronenintegrale in 3-Index-Intermediate zu zerlegen. Im Gegensatz zur vergleichbaren Cholesky-Zerlegung erfordert sie jedoch nicht, dass die Integralmatrizen hierfür positiv definit sind. Hierdurch wird die Berechnung von Ableitungen erleichert. Darüber hinaus hat sie einen kleineren Vorfaktor für die Transformation von der Basis der Atomorbitale (AOs) in die Molekülorbital (MO)-Basis. Dies ist insbesondere für CC2 und MP2 von Bedeutung, weil diese Transformation den zeitbestimmenden Schritt in diesen Methoden darstellt.

Beide Methoden können durch Kombination mit der RI-Näherung sehr effizient implementiert werden, wie eine ganze Reihen von Arbeiten sowohl von Weigend und Häser[52], Hättig[53–56] sowie Schütz[57–59] zeigen. Während erstere einen Ansatz mit diagonaler Fock-Matrix verwenden, werden in Letzteren lokalisierte Molekülorbitale verwendet. Die RI-Nähung reduziert sowohl den Speicherplatz- als auch den Rechenzeitbedarf und erlaubt darüber hinaus grundsätzlich Implementierungen, die ohne Abspeicherung von $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-skalierenden Größen auskommt, wobei $\mathcal{N}$ die Anzahl der Basisfunktionen ist. Um dies auch bei der Berechnung von Ableitungen der Dichtematrizen zu erreichen, ist es darüber hinaus notwendig eine Zerlegung der (Grundzustands-)Cluster-Amplituden, z.B. durch eine numerische Laplace-Transformation der Orbitalenergienenner, zu verwenden.

Die Verwendung von Laplace-Zerlegungen des Orbitalenergienenners in korrelierten, wellenfunktionsbasierten Berechnungsmethoden geht zurück auf Almlöf und Häser[60,61] und wurde sowohl von diesen beiden Autoren als auch von Doser et al. in atomorbitalbasierten Formulierungen verwendet.[62–64] Ansätze dieser Art haben sich außerdem etabliert, um korrelierte, wellenfunktionsbasierte Methoden mit lokalisierten Orbitalen zu optimieren.[65] Die Genauigkeit dieser Methode ist von Takatsuka et al.[66] sowie Kats et al.[67] eingehend untersucht worden.

Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden vorgestellt (Kapitel 2). Dabei wird im Besonderen auf den Coupled Cluster-Ansatz im Allgemeinen und die Methode CC2 sowie ihre Beziehung zum MP2-Modell im Speziellen eingegangen. Außerdem wird eine Zusammenfassung der Grundlagen der Response-Theorie gegeben, bevor am Schluss die orbitalrelaxierte und die unrelaxierte CC2-Lagrange-Funktion vorgestellt werden, auf deren Basis die Ableitungen gebildet werden. Anschließend wird in Kapitel 3 die Rolle der RI-Näherung bei der Optimierung der Rechnungen diskutiert

Kapitel 4 befasst sich mit den zweiten Ableitungen der in Kapitel 2 vorgestellten Lagrange-

Funktionen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf einer Formulierung, die die RI-Näherung einbezieht und die Abspeicherung von Intermediaten vermeidet, die mit der vierten Potenz der Systemgröße skalieren. In Kapitel 5 wird auf Details der Implementierung eingegangen. Dabei werden sowohl die Implementierung als Ganzes als auch Besonderheiten wie die bereits erwähnte numerische Laplace-Transformation vorgestellt. Kapitel 6 geht auf die Genauigkeit der implementierten Methode ein und beleuchtet insbesondere den durch die numerische Laplace-Transformation eingeführten Näherungsfehler. Darüber hinaus werden auch Basissatzfehler sowie die Abhängigkeit der Resultate von den Konvergenzkriterien für die Lösung der Response- sowie der Coupled Perturbed Hartree-Fock (CPHF)-Gleichungen diskutiert werden. Die Effizienz der implementierten Methode wird in Kapitel 7 behandelt, in dem Ergebnisse von Benchmarkrechnungen für Polarisierbarkeiten vorgestellt werden. Dem Vergleich der Resultate mit experimentellen Werten sowie berechneten Resultaten anderer quantenchemischer Methoden ist Kapitel 8 gewidmet, bevor in Kapitel 9 eine Zusammenfassung der Arbeit sowie Perspektiven für darauf aufbauende Arbeiten aufgezeigt werden.

2. Coupled Cluster und Coupled Cluster-Responsetheorie

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit behandelten quantenchemischen Methoden und Ansätze zusammengefasst. Dabei wird weniger das Ziel einer umfassenden Behandlung als vielmehr das eines groben Überblicks verfolgt.

2.1. Coupled Cluster-Methoden

2.1.1. Grundlagen

Die CC2-Methode ist ein Ansatz aus der Familie der Coupled Cluster-Methoden. In Coupled Cluster-Methoden wird die Elektronenkorrelation durch Beimischen von angeregten Slater-Determinanten zu einer Referenzwellenfunktion (in der Regel eine Hartree-Fock(HF)-Wellenfunktion) einbezogen. Eine grundlegende Forderung an die Referenzwellenfunktion ist, dass sie einen überwiegenden Teil (üblicherweise etwa 90%) des Grundzustandes beschreiben soll. Damit ist eine Beschreibung von Systemen, deren Grundzustand durch mehrere Referenzwellenfunktionen beschrieben werden muss, nicht sinnvoll mit den hier diskutierten Single Referenz-Coupled Cluster-Methoden zu beschreiben (Multireferenzfälle).

Im Folgenden werden die theoretischen Grundzüge des Coupled Cluster-Ansatzes im Allgemeinen und der CC2-Methode im Besonderen kurz skizziert. Für ausführliche, allgemeine Betrachtungen zur Coupled Cluster-Theorie wird auf Lehrbücher der Theoretischen Chemie[68,69] und die Orginalpublikation zur CC2-Methode[70] verwiesen.

In den Coupled Cluster-Methoden erfolgt die Beimischung der angeregten Determinanten durch eine exponentielle Parametrisierung der Wellenfunktion, wie sie in Gl. (2.1) dargestellt ist.

$$e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle = |\mathrm{CC}\rangle \tag{2.1}$$

$\hat{T}$ steht dabei für den sog. Clusteroperator, der so formuliert wird, dass er aus Beiträgen

der unterschiedlichen Anregungsniveaus zusammengesetzt ist:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4..., \tag{2.2}$$

wobei $\hat{T}_i$ für die Erzeugung aller i-fachen Anregungen steht. Man kann sich also zum Beispiel vorstellen, dass der Operator $\hat{T}_1$ aus der Hartree-Fock-Wellenfunktion sämtliche angeregten Determinanten erzeugt, in denen ein Elektron von einem beliebigen besetzten Orbital in ein beliebiges virtuelles Orbital angeregt wird. Entwickelt man die e-Funktion aus Gleichung 2.1 in eine Taylor-Reihe, so erhält sie folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_1^2\right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2\hat{T}_1 + \tfrac{1}{6}\hat{T}^3\right) + \\ \left(\hat{T}_4 + \hat{T}_3\hat{T}_1 + \tfrac{1}{2}T_2^2 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_2\hat{T}^1 + \tfrac{1}{24}\hat{T}_1^4\right) + ... \end{aligned} \tag{2.3}$$

In Klammern zusammengefasst stehen dabei die Terme, die jeweils ein Anregungsniveau erzeugen. So wird im Coupled Cluster-Modell zum Beispiel das Niveau der Doppelanregungen nicht nur durch den Operator $\hat{T}_2$ erzeugt, sondern auch durch das Quadrat des Operators $\hat{T}_1$. Insbesondere führt das dazu, dass Produkte niedriger Anregungsoperatoren in der Lage sind, hohe Anregungen zu erzeugen.

Die Glieder des Cluster-Operators lassen sich jeweils durch ein Produkt aus einem Anregungsoperator τ_μ, der die angeregte Determinante erzeugt, und einer Cluster-Amplitude t_μ, die den Vorfaktor der entsprechenden angeregten Determinante darstellt, ausdrücken gemäß

$$\hat{T}_i = \sum_{\mu_i}^{N_i} t_{\mu_i}\tau_{\mu_i}, \tag{2.4}$$

wobei N_i für die Gesamtzahl aller möglichen Anregungen des Anregungsniveaus i steht.

Die Coupled Cluster-Wellenfunktion kann nun in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt werden:

$$E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{CC}\rangle = \hat{H}|\mathrm{CC}\rangle. \tag{2.5}$$

Die Coupled Cluster-Energie E_{CC} wird erhalten, indem man Gl. (2.5) auf die Coupled Cluster-Wellenfunktion projiziert:

$$E_{\mathrm{CC}} = \langle \mathrm{HF}|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}|\hat{H}|\mathrm{CC}\rangle. \tag{2.6}$$

Die Cluster-Amplituden werden durch analoge Projektionen von Gl. (2.5) auf die Mannifaltigkeit der jeweiligen Anregungen μ_i erhalten. Dies führt auf die sog. Coupled Cluster-

Gleichungen, welche die Amplituden gemäß

$$\langle \mu_i | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \mathrm{HF} \rangle = 0 \tag{2.7}$$

bestimmen. Die Entwicklung in Gl. (2.2) wird nach dem gewünschten maximalen Anregungsniveau i abgebrochen und es werden dann alle Operatoren, deren Niveau kleiner oder gleich i ist, mit in die Entwicklung einbezogen. Wählt man i=2, so erhält man zum Beispiel die Coupled Cluster Singles-Doubles-Methode (CCSD). Aufgrund von Gl. (2.3) werden durch die dann im Modell enthaltenen Operatoren $\hat{T}_1$ und $\hat{T}_2$ allerdings nicht nur Einfach- und Doppelanregungen sondern auch Beiträge zu höheren Anregungsniveaus berücksichtigt, die aus Produkten von $\hat{T}_1$ und $\hat{T}_2$ resultieren.
Um die Ausdrücke für die Coupled Cluster-Energie und die Coupled Cluster-Gleichungen zu vereinfachen, bezieht man die Einfachanregungen durch eine Ähnlichkeitstransformation in den Hamilton-Operator mit ein. Daraus resultiert der modifizierte Operator $\hat{\tilde{H}}$:

$$\hat{\tilde{H}} = e^{-\hat{T}_1} \hat{H} e^{\hat{T}_1}. \tag{2.8}$$

Setzt man Gl. (2.8) in Gl. (2.6) ein, erhält man für die CCSD-Energie:

$$E^{\mathrm{CCSD}} = \langle \mathrm{HF} | \hat{\tilde{H}} + [\hat{\tilde{H}}, \hat{T}_2] | \mathrm{HF} \rangle. \tag{2.9}$$

Die Coupled Cluster-Gleichungen erhalten durch Einsetzen von Gl. (2.8) für CCSD folgendes Aussehen:

$$0 = \langle \mu_1 | \hat{\tilde{H}} + [\hat{\tilde{H}}, \hat{T}_2] | \mathrm{HF} \rangle \tag{2.10}$$

$$0 = \langle \mu_2 | \hat{\tilde{H}} + [\hat{\tilde{H}}, \hat{T}_2] + \tfrac{1}{2}[[\hat{\tilde{H}}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \mathrm{HF} \rangle. \tag{2.11}$$

2.1.2. Vereinfachung zu CC2- und MP2-Modell

Die oben skizzierte CCSD-Methode zeigt ein Skalierungsverhalten von $\mathcal{N}^6$. Das bedeutet, dass sich die Rechenzeit bei Verdopplung der Systemgröße $\mathcal{N}$ um den Faktor 2^6 vergrößert. Dadurch ist die Größe der Systeme, die mit CCSD in vertretbarer Zeit behandelt werden können, stark begrenzt.
Die Entwicklung der CC2-Methode als Vereinfachung von CCSD durch Christiansen et al.[70] hatte daher zum Ziel, ein quantenchemisches Modell zu entwickeln, das ein niedrigeres Skalierungsverhalten zeigt, aber trotzdem folgende Kriterien erfüllt:

- Möglichkeit zur Berechnung von Anregungsenergien und Moleküleigenschaften, die mit der Einwirkung äußerer Einelektronenstörungen zusammenhängen.

- Damit verbunden die Behandlung von Einfachanregungen, da für gestörte Systeme das Brillouin-Theorem nicht mehr gilt, das besagt, dass in ungestörten closed-shell- und UHF-Systemen die Einfachanregungen keinen Beitrag zur Korrelationsenergie 2. Ordnung und zur Wellenfunktion 1. Ordnung liefern.

Dies soll durch Vereinfachungen des CCSD-Modells nach störungstheoretischen Erwägungen erreicht werden. Hierfür wird zunächst eine Partitionierung des Hamilton-Operators in den Fock-Operator $\hat{F}$, den Fluktuationsoperator $\hat{\Phi}$ und einen Einelektronen-Störoperator vorgenommen:

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{\Phi} + \hat{V}. \tag{2.12}$$

Sowohl der Ausdruck für die Energie (Gl. (2.9)) als auch die Bestimmungsgleichung für die Einfachanregungs(Singles)-Amplituden (Gl. (2.10)) wird bei der Vereinfachung unverändert gelassen, während man die Gleichung für die Zweifachanregungs(Doubles)-Amplituden (Gl. (2.11)) so modifiziert, dass die durch sie bestimmten Amplituden nicht mehr in zweiter sondern nur noch in erster Ordnung Störungstheorie korrekt sind . Dies führt zu:

$$\langle \mu_2 | \hat{\tilde{H}} + [\hat{F}, \hat{T}_2] | \mathrm{HF} \rangle = 0. \tag{2.13}$$

Es sind also alle Terme weggefallen, die quadratisch in den Doubles-Amplituden sind oder die von Doubles-Amplituden und Fluktuationspotential abhängen. Gl. (2.13) lässt sich zur Bestimmung der Doubles-Amplituden im closed-shell Fall und für kanonische Molekülorbitale sehr leicht umstellen in:

$$t_{ij}^{ab} = -\frac{(ai\hat{|}bj)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j}, \tag{2.14}$$

wobei ϵ_p für die Energie des Orbitals p und damit das entsprechende Element der kanonischen Fock-Matrix steht, während $(ai\hat{|}bj)$ die Zweielektronenintegrale des ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operators in Gl. (2.8) bezeichnet. Hier und im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Indizes $a, b, c, ...$ jeweils virtuelle Orbitale bezeichnen, während besetzte Orbitale durch die Indizes $i, j, k, ...$ bezeichnet werden.

Gl. (2.14) ähnelt sehr stark der Definition der Störungskoeffzienten im MP2 (z.B. Lit. 68). Genauer lässt sich die Definition der entsprechenden Größen für MP2 aus Gl. (2.14) durch Vernachlässigung der Ähnlichkeitstransformation mit den Singles-Amplituden erhalten. Die verglichen mit CCSD einfachere Struktur von Gl. (2.13) eröffnet die Möglichkeit, CC2 (wie MP2) auf besonders effiziente Weise zu implementieren, wie im Kapitel 3 gezeigt wird.

2.2. Zeitabhängige Coupled Cluster-Theorie

2.2.1. Quasienergie

Die von der Zeit t und einem äußeren Störfeld ϵ abhängige Wellenfunktion $\Psi(t,\epsilon)$ kann als Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung erhalten werden:

$$\hat{H}|\Psi(t,\epsilon)\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t,\epsilon)\rangle, \tag{2.15}$$

wobei $\Psi(t,\epsilon)$ als Produkt aus einem periodischen Phasenfaktor und der störungsabhängigen Wellenfunktion $\Psi(\epsilon)$ angenommen wird. Der Hamilton-Operator ist dabei als Summe aus einem ungestörten Teil $\hat{H}^{(0)}$ und einem zeitabhängigen Störoperator $\hat{V}(\epsilon,t)$ definiert:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}(\epsilon,t). \tag{2.16}$$

$\hat{V}(\epsilon,t)$ wird als Summe von frequenzabhängigen Komponenten (d.h. als Fourier-Reihenentwicklung) dargestellt[5,71]:

$$\hat{V}(\epsilon,t) = \sum_j \hat{X}\epsilon_j(\omega_j)e^{-i\omega_j t}, \tag{2.17}$$

wobei $\hat{X}$ für einen Einelektronen-Störoperator und ω_j für die Frequenz des einwirkenden Störfeldes ϵ_j steht. Der Operator $\hat{X}$ ist hermitesch und unabhängig von Zeit und Störfeldern.
$\Psi(t,\epsilon)$ lässt sich schreiben als Produkt aus der von der Störung abhängigen, phasenisolierten Wellenfunktion $\bar{\Psi}(t,\epsilon)$ und einem zeitabhängigen Phasenfaktor:

$$|\Psi(t,\epsilon)\rangle = e^{-iF(t,\epsilon)}|\bar{\Psi}(t,\epsilon)\rangle. \tag{2.18}$$

$\bar{\Psi}(t,\epsilon)$ enthält dabei die Zeitabhängigkeit nur noch über die Störung und ist für eine zeitunabhängige Störung dementsprechend auch zeitunabhängig. $F(t,\epsilon)$ ist eine skalare Funktion der Zeit. Ein Ausdruck für $F(t,\epsilon)$ kann entwickelt werden, indem man Gl. (2.18) in Gl. (2.15) einsetzt, auf $\langle\Psi(t,\epsilon)|$ projiziert und anschließend nach $F(t,\epsilon)$ auflöst:

$$\frac{\partial F(t)}{\partial t} = \langle\bar{\Psi}(t,\epsilon)|\hat{H} - i\frac{\partial}{\partial t}|\bar{\Psi}(t,\epsilon)\rangle = Q(t,\epsilon). \tag{2.19}$$

Die Größe $Q(t,\epsilon)$ entspricht im zeitunabhängigen Limit der statischen Energie des Systems. Um nun die Zeitabhängigkeit von $\Psi(t,\epsilon)$ zu beschreiben, formuliert man:

$$|\Psi(t,\epsilon)\rangle = e^{-i\int_{t_0}^{t} Q(\epsilon,t)dt}|\bar{\Psi}(t,\epsilon)\rangle. \tag{2.20}$$

Voraussetzung hierfür ist, dass $|\bar{\Psi}\rangle$ entsprechend

$$\langle\bar{\Psi}|\bar{\Psi}\rangle = 1 \tag{2.21}$$

normiert ist. Im Gegensatz zur statischen Energie gilt für $Q(t,\epsilon)$ jedoch kein Variationsprinzip, das notwendig wäre, um mit Hilfe des Hellman-Feynman-Theorems Ableitungen von $Q(\epsilon,t)$ zu formulieren. Um eine Variationsbedingung für $Q(\epsilon,t)$ zu erhalten, nimmt man an, dass die Frequenzen sämtlicher Störungen, die in Gl. (2.17) eingehen, ganzzahlige Vielfache einer Grundfrequenz sind. In diesem Fall lässt sich eine zeitliche Mittelung über die Periodendauer T dieser Grundfrequenz vornehmen:

$$\{Q(t,\epsilon)\}_T = \frac{1}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} Q(t,\epsilon)dt. \tag{2.22}$$

Die Größe $\{Q(t,\epsilon)\}_T$ wird als Quasienergie bezeichnet. Für sie gilt als zeitgemittelte Variationsbedingung:

$$\delta\{Q(t,\epsilon)\}_T = 0. \tag{2.23}$$

Responsefunktionen können nun als Ableitungen von $\{Q(t,\epsilon)\}_T$ formuliert werden.

2.2.2. Responsefunktionen

Betrachten wir nun einen Operator $\hat{X}$ analog dem in Gl. (2.17), der eine Observable beschreibt. Der Erwartungwert dieses Operators lässt sich in eine Reihe entwickeln gemäß:[71]

$$\begin{aligned}\frac{d\{Q(t,\epsilon)\}_T}{d\epsilon_x(\omega)} =& \langle\hat{X}\rangle + \sum_Y\sum_{k1}\langle\langle\hat{X};\hat{Y}\rangle\rangle_{\omega_{k_1}}\epsilon_Y(\omega_{k_1})\delta(\omega+\omega_{k_1}) + \\ & \frac{1}{2}\sum_{Y,Z}\sum_{k_1,k_2}\langle\langle\hat{X};\hat{Y},\hat{Z}\rangle\rangle_{\omega_{k_1},\omega_{k_2}}\epsilon_Y(\omega_{k_1})\epsilon_Z(\omega_{k_2})\delta(\omega+\omega_{k_1}+\omega_{k_2}) + ...\end{aligned} \tag{2.24}$$

$\langle\hat{X}\rangle$ ist der Erwartungswert für das ungestörte System:

$$\langle\hat{X}\rangle = \frac{d\{Q(t,\epsilon)\}_T}{d\epsilon_x(0)}. \tag{2.25}$$

Er folgt aus dem zeitgemittelten Hellman-Feynman-Theorem[71]

$$\left\{\frac{dQ(t,\epsilon)}{d\epsilon_j(\omega_j)}\right\}_T = \left\{\langle\bar{\Psi}|\hat{X}_j|\bar{\Psi}\rangle e^{-i\omega_j t}\right\}_T. \tag{2.26}$$

$\langle\langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle\rangle$ und $\langle\langle \hat{X}; \hat{Y}, \hat{Z} \rangle\rangle$ werden als lineare bzw. quadratische Responsefunktion bezeichnet. Diese sind wie folgt definiert:

$$\langle\langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle\rangle_{\omega_{k_1}} = \frac{d^2 \left\{ Q(t,\epsilon) \right\}_T}{d\epsilon_x(\omega_0) d\epsilon_y(\omega_{k_1})}; \quad \omega_0 = -\omega_{k_1}, \tag{2.27}$$

$$\langle\langle \hat{X}; \hat{Y}, \hat{Z} \rangle\rangle_{\omega_{k_1}, \omega_{k_2}} = \frac{d^3 \left\{ Q(t,\epsilon) \right\}_T}{d\epsilon_x(\omega_0) d\epsilon_y(\omega_{k_1}) d\epsilon_z(\omega_{k_2})}; \quad \omega_0 = -\omega_{k_1} - \omega_{k_2}, \tag{2.28}$$

Aus dem zeitgemittelten Hellman-Feynman-Theorem und der Definition der Responsefunktionen als Ableitung des Erwartungswertes nach den Feldstärken folgt also, dass sich die Responsefunktionen als Ableitungen der Quasienergie bestimmen lassen. Dabei ist das einwirkende Feld entscheidend für die molekulare Eigenschaft, der die Responsefunktion entspricht. Sind z.B. alle Störoperatoren Dipolmomentoperatoren, so ist $\langle \hat{X} \rangle$ das permanente, statische Dipolmoment, $\langle\langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle\rangle_{\omega_{k_1}}$ die Dipolpolarisierbarkeit und $\langle\langle \hat{X}; \hat{Y}, \hat{Z} \rangle\rangle_{\omega_{k_1}, \omega_{k_2}}$ die erste Dipolhyperpolarisierbarkeit.

2.2.3. Formulierung für Coupled Cluster

Bezieht man einen zeitabhängigen Einelektronenstöroperator $\hat{V}(\epsilon, t)$ und die Ähnlichkeitstransformation mit den Singles-Amplituden in den Hamilton-Operator aus Gl. (2.12) ein, so erhält man:

$$\hat{\tilde{H}} = \hat{\tilde{F}} + \hat{\tilde{\Phi}} + \hat{\tilde{V}}(\epsilon, t). \tag{2.29}$$

Die zeitabhängige Coupled Cluster-Wellenfunktion mit einer ungestörten, statischen Hartree-Fock-Wellenfunktion $|\mathrm{HF}\rangle$ als Referenz wird dann angesetzt als:

$$|\mathrm{CC}\rangle = e^{-i \int_{t_0}^{t} Q^{\mathrm{CC}}(t,\epsilon) dt} e^{\hat{T}(t,\epsilon)} |\mathrm{HF}\rangle. \tag{2.30}$$

In diesem Ansatz ist die Referenzwellenfunktion $|\mathrm{HF}\rangle$ zeitunabhängig. $\hat{T}(t,\epsilon)$ ist der zeit- und feldabhängige Clusteroperator

$$\hat{T}(t,\epsilon) = \sum_i \sum_\mu t_{\mu_i}(t,\epsilon) \tau_{\mu_i}, \tag{2.31}$$

in dem nur die Amplituden zeit- und feldabhängig sind. Diese lassen sich nach Ordnungen der Störung in eine Reihe entwickeln[5]:

$$\begin{aligned} t_\mu(t,\epsilon) =& t_\mu^{(0)} + \sum_j t_\mu^{X_j}(\omega_j)\epsilon_j(\omega_j)e^{-i\omega_j t} \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{j,k} t_\mu^{X_j,X_k}(\omega_j)\epsilon_j(\omega_k)\epsilon_k(\omega_j)e^{-i(\omega_j+\omega_k)t} + ... \end{aligned} \tag{2.32}$$

Eine $Q(t,\epsilon)$ aus Gl. (2.19) analoge Größe für Coupled Cluster kann erhalten werden aus

$$Q^{\mathrm{CC}}(t,\epsilon) = \langle \mathrm{HF}| \left(\hat{H}(t,\epsilon) - i\frac{\partial}{\partial t}\right) e^{\hat{T}(t,\epsilon)}|\mathrm{HF}\rangle. \tag{2.33}$$

Gl. (2.33) entspricht für $t = 0$ und $\epsilon = 0$ dem Ausdruck für die Coupled Cluster-Energie in Gl. (2.6).

Da der Coupled Cluster-Ansatz nicht variationell ist, ist es nicht möglich, Ableitungen von Gl. (2.33) mit Hilfe der Variationsbedingungen zu vereinfachen. Damit würde für eine solche Ableitung die Wignersche 2n+1-Regel nicht gelten, nach der die Wellenfunktion n. Ordnung die Energie bis zur Ordnung $2n+1$ bestimmt.[72] Stattdessen würde man für eine Energie 2. Ordnung auch die Wellenfunktion 2. Ordnung benötigen, was den Rechenaufwand erheblich steigern würde. Um dies zu umgehen, formuliert man eine Lagrange-Funktion, die die Coupled Cluster-Gleichung als Nebenbedingungen enthält:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\mathrm{CC}}(t,\epsilon) =& \langle \mathrm{HF}|e^{-\hat{T}}(t,\epsilon)\left(\hat{H}(t,\epsilon) - i\frac{\partial}{\partial t}\right) e^{\hat{T}(t,\epsilon)}|\mathrm{HF}\rangle \\ &+ \sum_i \sum_\mu \bar{t}_{\mu_i}\langle \mu_i|e^{-\hat{T}}(t,\epsilon)\left(\hat{H}(t,\epsilon) - i\frac{\partial}{\partial t}\right) e^{\hat{T}(t,\epsilon)}|\mathrm{HF}\rangle, \end{aligned} \tag{2.34}$$

wobei $\bar{t}_{\mu_i}$ die Lagrange-Multiplikatoren für das jeweilige Anregungsniveau i sind. Im Folgenden wird gezeigt werden, dass sich diese Funktion unter Ausnutzung der $2n+1$-Regel für die Clusteramplituden als Wellenfunktionsparameter und einer analogen $2n+2$-Regel für die Lagrange-Multiplikatoren ableiten lässt. Weil die Hartree-Fock-Wellenfunktion als zeit- und störungsunabhängig angenommen wird, wird in diesem Ansatz der Einfluss des Störfeldes auf die Orbitale nicht berücksichtigt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass der Ansatz lediglich die Frequenzabhängigkeit der Coupled-Cluster-Wellenfunktion enthält.

Analog Gl. (2.25), (2.27) und (2.28) lassen sich Coupled Cluster-Responsefunktionen formulieren, in denen $\{Q(t,\epsilon)\}_T$ durch den Realteil des zeitgemittelten Coupled Cluster-Lagrange-Funktionals $\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)$ ersetzt wird. Da $\{\mathcal{L}\}_T$ eine Funktion der Clusteramplituden t und der Lagrange-Multiplikatoren $\bar{t}$ ist, tauchen in den Ausdrücken für die Responsefunktionen entsprechend auch Ableitungen beider Parameter auf. Der Erwartungswert

des Operators $\hat{X}$ wird damit zu

$$\frac{d\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{d\epsilon_x} = \frac{\partial \mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial \epsilon_x} + \sum_i \sum_\mu \bar{t}^{(x)}_{\mu_i} \frac{\partial \mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial \bar{t}_{\mu_i}} + \sum_i \sum_\mu \frac{\partial \mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial t_{\mu_i}} t^{(x)}_{\mu_i}. \quad (2.35)$$

Die Abhängigkeiten dieses Terms von den gestörten Clusteramplituden und Lagrange-Multiplikatoren lassen sich eliminieren, indem man die Variationsbedingungen für die Clusteramplituden

$$\frac{d\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{d\bar{t}_{\mu_i}} = 0 \quad (2.36)$$

und die Lagrange-Multiplikatoren

$$\frac{d\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{dt_{\mu_i}} = 0 \quad (2.37)$$

in Gl. (2.35) einsetzt. Man erhält so die Energie 1. Ordnung aus den Wellenfunktionsparametern (Clusteramplituden) 0. Ordnung getreu der $2n+1$-Regel. Die aufwändige Berechnung von Wellenfunktionsparametern 1. Ordnung kann so für die Energie 1. Ordnung umgangen werden.

Formuliert man einen analogen Ausdruck für die lineare Responsefunktion, so findet man mit Hilfe von Gl. (2.37) und (2.36), dass die von den zweiten Ableitungen der Clusteramplituden bzw. der Lagrange-Multiplikatoren abhängigen Terme gleich 0 sind. Dadurch ist der Ausdruck von Größen unabhängig, die von mehr als einer Störung abhängen.

Durch Einsetzen der Variationsbedingungen für die 1. Ableitungen der Clusteramplituden[18,71,73]

$$\frac{d^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{d\bar{t}_{\mu_i} d\epsilon_x} = \frac{\partial^2 \mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial \bar{t}_{\mu_i} \partial \epsilon_x} + \sum_j \sum_\nu \frac{\partial^2 \mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial \bar{t}_{\mu_i} \partial t_{\nu_j}} t^{(x)}_{\nu_j} = 0, \quad (2.38)$$

und die 1. Ableitungen der Lagrange-Multiplikatoren[71]

$$\begin{aligned} \frac{d^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{dt_{\mu_i} d\epsilon_x} =& \frac{\partial^2 \mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial t_{\mu_i} \partial \epsilon_x} \\ &+ \sum_j \sum_\nu \left(\bar{t}^{(x)}_{\nu_j} \frac{\partial^2 \mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial \bar{t}_{\nu_j} \partial t_{\mu_i}} + \frac{\partial^2 \mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial t_{\mu_i} \partial t_{\nu_j}} t^{(x)}_{\nu_j} \right) = 0, \end{aligned} \quad (2.39)$$

lassen sich weitere Terme aus dem Ausdruck für die lineare Responsefunktion entfernen. Je nach Art der Störung kann man dabei zwei verschiedene Vorgehensweisen wählen.

Sind die Störungen ϵ_x und ϵ_y gleichartig (also z.B. Raumkomponenten des elektrischen Dipolfeldes) oder liegen von ϵ_x und ϵ_y gleiche Anzahlen von Komponenten vor (also z.B.

je drei Raumkomponenten des elektrischen und drei Raumkomponenten des magnetischen Feldes), so ist es von Vorteil, zweimal Gl. (2.38) einzusetzen und so die Abhängigkeit von $\bar{t}^{(x)}$ und $\bar{t}^{(y)}$ komplett zu eliminieren. Ein solcher Ausdruck ist symmetrisch in den Störungen und entspricht der Ausnutzung der $2n+1$-Regel für die Clusteramplituden und der $2n+2$-Regel für die Lagrange-Multiplikatoren. Es müssen dann für jede Störung die ersten Ableitungen der Clusteramplituden berechnet werden. Ein solcher Ausdruck hat folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{d\epsilon_x d\epsilon_y} =& \frac{\partial^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial\epsilon_x\partial\epsilon_y} + \sum_{ij}\sum_{\mu\nu}\frac{\partial^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial t_{\mu_i}\partial t_{\nu_j}} t^{(x)}_{\mu_i} t^{(y)}_{\nu_j} \\ &+ \sum_{i}\sum_{\mu}\frac{\partial^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial t_{\mu_i}\partial\epsilon_x} t^{(y)}_{\mu_i} + \sum_{i}\sum_{\mu}\frac{\partial^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial t_{\mu_i}\partial\epsilon_y} t^{(x)}_{\mu_i} \\ =& \sum_{ij}\sum_{\mu\nu}\mathbf{F}_{\mu_i\nu_j} t^{(x)}_{\mu_i} t^{(y)}_{\nu_j} + \sum_{i}\sum_{\mu}\left(\eta^{(x)}_{\mu_i} t^{(y)}_{\mu_i} + \eta^{(y)}_{\mu_i} t^{(x)}_{\mu_i}\right).\end{aligned} \tag{2.40}$$

Handelt es sich aber z.B. bei ϵ_y um Raumkomponenten eines elektrischen Dipolfeldes (drei verschiedene Störungen) und bei ϵ_x um Verzerrungen nach der Geometrie eines 12atomigen Moleküls (30 verschiedene Störungen), so ist es vorteilhaft, jeweils einmal Gl. (2.38) und (2.39) einzusetzen und alle von ϵ_x abhängigen Clusteramplituden und Lagrange-Multiplikatoren zu eliminieren. Der so vereinfachte Ausdruck ist asymmetrisch in den Störungen und wäre für das Beispiel abhängig von jeweils drei ersten Ableitungen der Clusteramplituden und Lagrange-Multiplikatoren nach dem elektrischen Dipolfeld, während für die Verzerrungen nach der Molekülgeometrie keine gestörten Parameter bestimmt werden müssen. Ein solcher Ausdruck hat folgendes Aussehen:

$$\frac{d^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{d\epsilon_x d\epsilon_y} = \frac{\partial^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial\epsilon_x\partial\epsilon_y} + \sum_{i}\sum_{\mu}\left(\frac{\partial^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial t_{\mu_i}\partial\epsilon_x} t^{(y)}_{\mu_i} + \bar{t}^{(y)}_{\mu_i}\frac{\partial^2\mathrm{Re}\left(\{\mathcal{L}\}_T\right)}{\partial\bar{t}_{\mu_i}\partial\epsilon_x}\right) \tag{2.41}$$

Ein entsprechender symmetrischer Ausdruck hinge von 33 verschiedenen 1. Ableitungen der Clusteramplituden ab. Es müssten also deutlich mehr gestörte Parameter bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Behandlung des symmetrischen Ausdrucks aus Gl. (2.40), für den ausschließlich die Berechnung gestörter Clusteramplituden notwendig ist.

2.3. Die gestörten Clusteramplituden

Die 1. Ableitungen der Clusteramplituden werden durch Gl. (2.38) bestimmt, die sich in Matrixschreibweise schreiben lässt als

$$\mathbf{A}t^{(x)} = \xi^{(x)}, \tag{2.42}$$

$$\text{mit:} \quad A_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \bar{t}_\mu \partial t_\nu}, \tag{2.43}$$

$$\text{und} \quad \xi_\mu^{(x)} = \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \bar{t}_\mu \partial \epsilon_x}. \tag{2.44}$$

Gl. (2.42) ist ein lineares Gleichungssystem, dessen Lösungsvektor $t^{(x)}$, also der Vektor der gestörten Clusteramplituden, ist. $\mathbf{A}$ wird als Coupled Cluster-Jacobi-Matrix bezeichnet und ist zwar von der gewählten Coupled Cluster-Methode, nicht jedoch der Störung abhängig. Diese geht lediglich in den Inhomogenitätsvektor $\xi^{(x)}$ ein, der in Abschnitt 4.3 im Detail vorgestellt wird. Der Algorithmus zur Lösung des linearen Gleichungssystems in Gl. (2.42) ist bereits in der Literatur beschrieben worden[54] und wird hier im Folgenden nicht weiter behandelt.

2.4. Berücksichtigung der Orbitalrelaxation

Die Berechnung von Ableitungen der Energie nach Störungen, die den zugrundeliegenden Basissatz verändern (namentlich geometrische Verzerrungen des Moleküls, wie sie z.B. für die Berechnung von molekularen Hesse-Matrizen erforderlich sind) macht die Betrachtung von Auswirkungen der Störung auf die Orbitale unerlässlich.
Auch hier muss zur effizienten Formulierung von Ableitungen der Energie eine Lagrange-Funktion formuliert werden, die wiederum die Bestimmungsgleichung für die Cluster-Amplituden als Nebenbedingung enthält. Darüber hinaus ist ein Term enthalten, der die Orbitalrelaxationsparameter definiert und damit die Randbedingung implementiert, dass $|\mathrm{HF}\rangle$ für alle Werte der Störparameter die Hartree-Fock-Gleichungen erfüllt. Die Lagrange-Funktion lautet dann:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}^{\mathrm{CC,rel}} =& \langle \mathrm{HF}|e^{-\hat{T}} e^{\hat{\kappa}} \hat{H} e^{-\hat{\kappa}} e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle \\ &+ \sum_i \sum_\mu \bar{t}_{\mu_i} \langle \mu_i|e^{-\hat{T}} e^{\hat{\kappa}} \hat{H} e^{-\hat{\kappa}} e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle + \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} F_{\mu_0}.\end{aligned} \tag{2.45}$$

Dabei beschreibt der anti-hermitesche Operator $\hat{\kappa}$ die Orbitalrelaxation, während $\bar{\kappa}$ für die entsprechenden Lagrange-Multiplikatoren steht. F_{μ_0} enthält die SCF-Fock-Matrixelemente, die beim Lösen der SCF-Gleichungen auf 0 gebracht werden. Die Orbitalrotationsparame-

ter κ werden so gewählt, dass sie für das ungestörte System verschwinden (κ=0). Setzt man nun die CC2-Gleichungen in Gl. (2.45) ein und formuliert in der kompakteren Kommutatorenschreibweise, so erhält man für die CC2-Lagrange-Funktion:[55]

$$\mathcal{L}^{\mathrm{CC2,rel}} = \langle \mathrm{HF}|\hat{\tilde{H}} + [\hat{\tilde{H}}, \hat{T}_2]|\mathrm{HF}\rangle + \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1} \langle \mu_1|\hat{\tilde{H}} + [\hat{\tilde{H}}, \hat{T}_2]|\mathrm{HF}\rangle \tag{2.46}$$
$$+ \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2} \langle \mu_2|\hat{\tilde{H}} + [\hat{F}, \hat{T}_2]|\mathrm{HF}\rangle + \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} F_{\mu_0}.$$

Ableitungen der Energie können durch Differenzieren von Gl. (2.45) gebildet werden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die orbitalrelaxierte Formulierung nur für frequenzunabhängige Störungen konsistente Ergebnisse liefert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ableitungen der Orbitalrotationsparameter in einer Coupled Perturbed Hartree-Fock-Rechnung bestimmt werden und damit eine andere Frequenzabhängigkeit aufweisen, als die Coupled Cluster-Amplituden.

2.5. Zusammenfassung

Es wurden die Grundzüge der Coupled Cluster-Theorie im Allgemeinen und des CC2-Modells im Speziellen dargestellt. Außerdem wurde eine Übersicht über die Grundlagen der zeitabhängigen Coupled Cluster-Theorie geben. Die grundlegenden Lagrange-Funktionen für das CC2-Modell wurden eingeführt, die durch Vernachlässigung einiger Terme zu MP2-Lagrange-Funktionen werden. Mit Hilfe dieser Funktion ist es möglich, die Coupled Cluster-Responsefunktionen zu formulieren, die dann durch Anwendung der $2n$+1- und $2n$+2-Regel für die Clusteramplituden bzw. die Lagrange-Multiplikatoren deutlich vereinfacht werden können. Diese Regeln ermöglichen es auch, die Responsefunktionen entweder symmetrisch oder asymmetrisch in den Störungen zu formulieren. Je nach Art der zu betrachtenden Störung ist entweder die symmetrische oder die asymmetrische Formulierung von Vorteil. Schließlich wurden die Unterschiede zwischen dem orbitalrelaxierten und dem unrelaxierten Ansatz zur Berechnung von Ableitungen der Energie diskutiert. Dabei ist von besonderer Bedeutung, dass eine orbitalrelaxierte Behandlung zeitabhängiger Störungen nicht möglich ist.

3. Die RI-Näherung zur Berechnung der CC2-Doubles-Amplituden

In diesem Kapitel wird die Einführung der RI-Näherung ins CC2-Modell und deren grundlegende Konsequenzen vorgestellt. Es wird auf diesem Wege möglich, die Effizienz der Methode stark zu steigern.

3.1. Approximation der Zweielektronenintegrale

Für die Berechnung der CC2-Doubles Amplituden nach Gl. (2.14) ist es notwendig, Zweielektronenintegrale von der Basis der Atomorbitale (AO) in die Basis der Molekülorbitale (MO) zu transformieren. Diese Prozedur skaliert mit der Systemgröße $\mathcal{N}$ zur 5. Potenz und ist der zeitbestimmende Schritt in CC2- und auch in MP2-Rechnungen, während die eigentliche Berechnung der Amplituden nur mit $\mathcal{N}^4$ skaliert.[53,69]

Dieser Umstand hat zu verschiedenen Ansätzen geführt, durch Optimierung der Integraltransformation einen Rechenzeitgewinn für CC2- bzw. MP2-Rechnungen zu erzielen. Die ersten Ansätze für MP2 stammen von Feyereisen et al., die die 4-Index-Zweielektronenintegrale in einer Auxiliarbasis entwickeln, um schneller transformierbare 2- und 3-Index-Zweielektronenintegrale zu erhalten.[74] Hierzu wird die resolution-of-the-identity (RI)-Näherung verwendet, deren Bedeutung für die Optimierung quantenchemischer Methoden bereits lange bekannt ist.[75–77]

Eine Alternative ist es, die 4-Index-Zweielektronenintegrale mittels einer Cholesky-Zerlegung in 2-Index-Intermediate zerlegen.[78] Für Eigenschaften 2. Ordnung mit CC2 liegt mit diesem Ansatz eine Implementierung von Bondo Pedersen et al. vor.[34] Der Nachteil dieser Methode liegt jedoch darin, dass die zu zerlegenden Integrale positiv definit sein müssen, was eine Behandlung gestörter Integrale, die für die Berechnung von molekularen Hesse-Matrizen notwendig sind, erschwert.

Im Kern beruht die RI-Näherung, die im Folgenden verwendet wird, darauf, dass Einelektronen-Produktfunktionen $\chi_\alpha(\vec{r}_1)\chi_\beta(\vec{r}_1)$, aus denen die 4-Index-Zweielektronenintegrale aufgebaut werden, mit zunehmender Basissatzgröße voneinander linear abhängig werden und daher ohne wesentlichen Verlust an Genauigkeit in einer Auxiliarbasis aus Funktionen $Q(\vec{r}_n)$ entwickelt werden können, deren Anzahl deutlich kleiner ist als die Menge der

Produktfunktionen:

$$\chi_\alpha(\overrightarrow{r_1}) \cdot \chi_\beta(\overrightarrow{r_1}) \approx \sum_Q Q(\overrightarrow{r_1}) c_{Q,\alpha\beta} \tag{3.1}$$

$c_{Q,\alpha\beta}$ sind dabei die Entwicklungskoeffizienten der Auxiliarbasis, die erhalten werden, indem man die mittlere quadratische Abweichung zwischen genäherten und exakten Zweielektronenintegralen minimiert. Nach Ref. 75 kann hieraus ein Ausdruck erhalten werden, der $c_{Q,\alpha\beta}$ über 2- und 3-Index-Integrale definiert:

$$c_{Q,\alpha\beta} = \sum_P (\alpha\beta|P) V^{-1}_{PQ}, \tag{3.2}$$

wobei $V_{PQ} = (P|Q)$ ist. Setzt man nun Gl. (3.2) für die Berechnung der Zweielektronenintegrale ein, so erhält man

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) \approx (Q|P) c_{Q,\alpha\beta} c_{P,\gamma\delta} = (\alpha\beta|P) V^{-1}_{PQ} (Q|\gamma\delta). \tag{3.3}$$

Zerlegt man die Matrix V_{PQ} symmetrisch, so erhält man einen Ausdruck, der es erlaubt, die 4-Index-Zweielektronenintegrale in zwei 3-Index-Intermediate vom Typ $\hat{B}^Q_{ai}$ zu zerlegen,

$$\hat{B}^Q_{ai} = \sum_P (ai\hat{|}P) V^{-\frac{1}{2}}_{PQ}, \tag{3.4}$$

aus denen sich dann die Zweielektronenintegrale durch eine Matrixmultiplikation

$$(ai\hat{|}bj) \approx \sum_Q \hat{B}^Q_{ai} \hat{B}^Q_{bj} \tag{3.5}$$

zusammensetzen lassen, wobei das „$\hat{|}$" die im vorigen Kapitel eingeführte, mit den t_1-Amplituden ähnlichkeitstransformierte MO-Basis bezeichnet. Im Gegensatz zu den 4-Index-Zweielektronenintegralen lassen sich die Intermediate vom Typ $\hat{B}^Q_{ai}$ über einen mit $\mathcal{N}^4$-skalierenden Algorithmus in die MO-Basis transformieren. Darüber hinaus benötigen die B-Intermediate deutlich weniger Speicherplatz sowie Lese- und Schreiboperationen (I/O) als die vollen 4-Index-Zweielektronenintegrale.

Setzt man nun Gl. (3.5) in die Definition für die Doubles-Amplituden (Gl. (2.14)) ein, so erhält man

$$t^{ab}_{ij} = -\frac{\sum_Q \hat{B}^Q_{ai} \hat{B}^Q_{bj}}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j}. \tag{3.6}$$

Gl. (3.5) wird nunmehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in RI-CC2- und RI-MP2-

Rechnungen, der nicht mehr mit ON^4 (mit N als Anzahl der Basisfunktionen) sondern mit $O^2V^2N_X$ skaliert, wobei O die Anzahl der besetzten Orbitale, V die Anzahl der virtuellen Orbitale und N_X die Zahl der Auxiliarbasisfunktionen ist.
Gl. (3.6) und (3.5) erlauben es, die Zweielektronenintegrale und Doubles-Amplituden on-the-fly bei Bedarf zu berechnen und sofort mit den relevanten Größen zu kontrahieren, so dass keine 4-Index-Intermediate abgespeichert werden müssen.

3.2. Optimierungsmöglichkeiten durch die RI-Näherung

3.2.1. Die Partitionierung von $\xi^{(x)}$

Wie in Abschnitt 2.3 bereits dargelegt, muss zur Berechnung der gestörten Clusteramplituden $t^{(x)}$ ein lineares Gleichungssystem

$$\mathbf{A}t^{(x)} = \xi^{(x)} \tag{3.7}$$

mit $\xi^{(x)}$ als Inhomogenitätsvektor und der Coupled Cluster-Jacobi-Matrix $\mathbf{A}$ gelöst werden. Dieses erstreckt sich über den gesamten Raum der Einfach- und Doppelanregungen. Die besondere Form der CC2-Doubles-Gleichung erlaubt es jedoch, eine iterative Lösungsprozedur für den Doubles-Vektor und damit auch dessen Speicherung zu umgehen, weil der Doubles-Doubles-Block der Jacobi-Matrix diagonal ist. In Ref. 53 und 54 ist eine Technik aufgezeigt, die auf der Aufstellung eines effektiven, linearen Gleichungsssystems beruht, welches nur im Raum der Einfachanregungen iterativ gelöst wird und das auf der Formulierung einer effektiven Jacobi-Matrix $\mathbf{A}^{\text{eff}}_{SS}$ und eines effektiven Inhomogenitätsvektors $\xi^{(x),\text{eff}}_S$ beruht.

$$\mathbf{A}^{\text{eff}}_{SS} t^{(x)}_S = \xi^{(x),\text{eff}}_S \tag{3.8}$$

$$\mathbf{A}^{\text{eff}}_{SS} = \mathbf{A}_{SS} - \mathbf{A}_{SD}(\mathbf{A}_{DD} - \omega\mathbf{1})^{-1}\mathbf{A}_{DS} \tag{3.9}$$

S und D stehen dabei für den Singles- bzw. Doubles-Teil eines Vektors bzw. einer Matrix, ω bezeichnet die Frequenz der Störung. Der effektive Inhomogenitätsvektor im Raum der Einfachanregungen bekommt damit folgendes Aussehen:

$$\xi^{(x),\text{eff}}_S = \xi^{(x)}_S - \mathbf{A}_{SD}\left(\mathbf{A}_{DD} - \omega\mathbf{1}\right)^{-1}\xi^{(x)}_D. \tag{3.10}$$

Die gestörten Doubles-Amplituden erhält man dann aus

$$t^{(x)}_D = -\left(\xi_D + \mathbf{A}_{DS}t^{(x)}_S\right)\left(\mathbf{A}_{DD} - \omega\mathbf{1}\right)^{-1}. \tag{3.11}$$

Diese Umformung ist auch ohne RI-Näherung möglich. Mit RI-Näherung ist es jedoch möglich, $\xi_D^{(x)}$ und $t_D^{(x)}$ on-the-fly aufzubauen und sofort weiter zu verarbeiten, ohne dass eine Speicherung von 4-Index-Intermediaten notwendig wird.

3.2.2. Behandlung der Zweielektronendichten

Für nicht-variationelle quanentenchemische Methoden wie Coupled Cluster ist es grundsätzlich möglich, die Lagrange-Funktion als Kontraktion von Ein- und Zweielektronenintegralen h bzw. g mit effektiven Ein- und Zweielektronendichten D^{eff} und d^{eff} zu schreiben:

$$\mathcal{L} = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{eff}} h_{pq} + \tfrac{1}{2} \sum_{pqrs} d_{pqrs}^{\text{eff}} g_{pqrs}. \tag{3.12}$$

Die effektiven Dichten enthalten dabei Clusteramplituden, Lagrange-Multiplikatoren sowie die Hartree-Fock-Besetzungszahlen. Ihre genaue Definition hängt von der verwendeten Methode ab. Im Fall von CC2 lässt sich Gleichung 3.12 auch als

$$\mathcal{L} = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{eff}} F_{pq} - \tfrac{1}{8} \sum_{pqrs} D_{pq}^{\text{SCF}} D_{rs}^{\text{SCF}} A_{pqrs} + \tfrac{1}{2} \sum_{pqrs} d_{pqrs}^{\text{nsep}} g_{pqrs}. \tag{3.13}$$

$$A_{pqrs} = 4(pq|rs) - (pr|qs) - (ps|rq), \tag{3.14}$$

formulieren. Dabei ist F die Fock-Matrix. Die effektive Zweielektronendichte d^{eff} ist in einen Hartree-Fock-Anteil d^{SCF} und einen Korrelationsanteil d^{nsep} zerlegt worden. Der Hartree-Fock-Anteil lässt sich als Produkt von Einelektronendichten ausdrücken. Die Kontraktion von d^{SCF} mit den Zweielektronenintegralen kann dann in die integraldirekte Kontraktion einer Einelektronendichte mit g und einer anschließenden Kontraktion des Resultates mit einer weiteren Einelektronendichte zerlegt und so die Abspeicherung von 4-Index-Integralen umgangen werden, ohne dass die RI-Näherung verwendet werden muss. Der Korrelationsanteil der Zweielektronendichte d^{nsep} ist dagegen nicht in Einelektronenbeiträge separierbar. Um auch für diesen Term keine 4-Index-Intermediate abspeichern zu müssen, werden hier für g die Zweielektronenintegrale in der RI-Näherung eingesetzt und d^{nsep} mit einem der beiden B-Intermediate zu einer 3-Index-Dichte Δ kontrahiert:

$$\mathcal{L} = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{eff}} F_{pq} - \tfrac{1}{8} \sum_{pqrs} d_{pqrs}^{\text{SCF}} A_{pqrs} + \tfrac{1}{2} \sum_{pqQ} \Delta_{pq}^{Q} B_{pq}^{Q}. \tag{3.15}$$

$$\Delta_{pq}^{Q} = \sum_{rs} d_{pqrs}^{\text{nsep}} B_{rs}^{Q} \tag{3.16}$$

Von dieser Technik wird bei der Auswertung der für die Behandlung der 2. Ableitung nötigen gestörten Dichten in Kapitel 4 Gebrauch gemacht.

3.3. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Grundlagen der RI-Näherung für Zweielektronenintegrale und ihre Verwendung zur Effizienzsteigerung von CC2- und MP2-Rechnungen vorgestellt. Die Verwendung der RI-Näherung erlaubt es, die Abspeicherung von 4-Index-Größen vollständig zu vermeiden und die Berechnung der Doubles-Amplituden so zu gestalten, dass sie wenn benötigt on-the-fly berechnet und umittelbar mit anderen Intermediaten kontrahiert werden können, um den Speicherplatzbedarf und die Speicherzugriffszeiten gering zu halten. Dies ist auch für die Berechnung der gestörten Clusteramplituden möglich. Darüber hinaus ermöglicht es die RI-Näherung, die Kontraktion von Zweielektronendichten deutlich effizienter zu gestalten.

4. Zweite Ableitungen der Lagrange-Funktionen

In diesem Kapitel sollen die zweiten Ableitungen der in Kapitel 2 beschriebenen Lagrange-Funktionen vorgestellt und vor dem Hintergrund der in Kapitel 3 eingeführten RI-Näherung diskutiert werden. Im Mittelpunkt steht dabei, die mit der fünften Potenz der Systemgröße skalierenden Rechnungsschritte an möglichst wenigen Stellen zu konzentrieren und die Abspeicherung von mit der vierten Potenz der Systemgröße skalierenden Größen zu vermeiden. Auch abseits dieser Maßgaben liegt das Augenmerk bei der Formulierung der Ausdrücke auf einem möglichst geringen Bedarf an Arbeitsspeicher, Festplattenplatz und Lese/Schreiboperationen.

4.1. Grundlagen

Die Bildung der Ableitungen der beiden Lagrange-Funktionen aus Gl. (2.34) und (2.45) erfolgt nach den gleichen Prinzipien und führt auf letztlich sehr ähnliche Ausdrücke, die sich am stärksten durch die Beiträge der Orbitalrelaxation unterscheiden.
Grundsätzlich gelten für diese Ableitungen die $2n+1$- und $2n+2$-Regeln für die Clusteramplituden und die Orbitalrelaxationsparameter bzw. die entsprechenden Lagrange-Multiplikatoren im zeitunabhängigen[72,79] wie auch im zeitabhängigen Fall[71]. Differenziert man die Lagrange-Funktion für eine Coupled Cluster-Methode oder MP2 zweimal nach beliebigen Störungen ϵ_x und ϵ_y und wendet man diese Regeln an, so erhält man:[18]

$$\left(\frac{d^2\mathcal{L}}{d\epsilon_x d\epsilon_y}\right)_{\epsilon_x,\epsilon_y=0} = \langle \hat{J}^{xy} \rangle + \mathbf{F} \cdot t^{(x)} \cdot t^{(y)} + \eta^{(x)} \cdot t^{(y)} + \eta^{(y)} \cdot t^{(x)}. \tag{4.1}$$

Dabei steht $t^{(x)}$ für die Ableitungen der Clusteramplituden und $\langle \hat{J}^{xy} \rangle$ für den Erwartungswert des effektiven Hamilton-Operators 2. Ordnung:[73,80,81]

$$\begin{aligned} \hat{J}^{xy} = \hat{H}^{[xy]} &+ \hat{P}^{xy}(2\kappa^{(x)} - S^{[x]}, \hat{H}^{[y]}) + \tfrac{1}{2}\hat{P}^{xy}(S^{[x]}S^{[y]} - S^{[xy]}, \hat{H}) \\ &+ \tfrac{1}{4}\hat{P}^{xy}(S^{[x]}, S^{[y]}, \hat{H}) + \hat{P}^{xy}(\kappa^{(x)}, \kappa^{(y)}, \hat{H}) - \hat{P}^{xy}(\kappa^{(x)}, (S^{[y]}, \hat{H})), \end{aligned} \tag{4.2}$$

wobei $\kappa^{(x)}$ die Ableitungen der Orbitalrotationsparameter sind und $\hat{P}^{xy}$ einen Permutati-

onsoperator darstellt, der die Störungen x und y nach dem Muster $\hat{P}^{xy} f_{x,y} = f_{x,y} + f_{y,x}$ vertauscht. $S^{[x]}$ bzw. $S^{[xy]}$ sind die erste bzw. zweite Ableitung der Überlappmatrix in der MO-Basis. $\hat{H}^{[xy]}$ ist ein Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung, der aus zweiten Ableitungen der Atomorbitale z.B. nach Kernkoordinaten in der sog. unorthogonalen MO-Basis (UMO)-Basis gebildet wurde (s.u.). $\hat{H}^{[x]}$ ist das Analogon mit einfach abgeleiteten Integralen. Hier und im Folgenden wird mit dem Index $[x]$ eine Ableitung bezeichnet, die ausschließlich in AO-Integralen und Reorthogonalisierung enthalten ist, während der Index (x) eine vollständige (die Orbitalrelaxation beinhaltende) Ableitung bezeichnet.

Die Terme $\mathbf{F}$ und $\eta^{(x)}$ aus Gl. (4.1) sind wie folgt definiert:

$$F_{\mu\nu} = \Big(\frac{\partial^2 \mathcal{L}^{\mathrm{CC2}}}{\partial t_\mu \partial t_\nu}\Big)_{\epsilon_x,\epsilon_y=0}, \tag{4.3}$$

$$\eta^{(x)}_\mu = \Big(\frac{\partial^2 \mathcal{L}^{\mathrm{CC2}}}{\partial t_\mu \partial \epsilon_x}\Big)_{\epsilon_x,\epsilon_y=0} + \sum_{\nu_0} \Big(\frac{\partial^2 \mathcal{L}^{\mathrm{CC2}}}{\partial t_\mu \partial \kappa_{\nu_0}}\Big)_{\epsilon_x,\epsilon_y=0} \kappa^{(x)}_{\nu_0}. \tag{4.4}$$

Die Bildung der Ableitungen ist für den orbitalrelaxierten und den unrelaxierten Fall prinzipiell genau gleich. Im unrelaxierten Fall sind allerdings sämtliche Terme gleich null, die von $\kappa^{(x)}$, $S^{[x]}$ oder $S^{[xy]}$ abhängig sind (d.h. der zweite Term von $\eta^{(x)}$, siehe Abschnitt 4.4.1).

Für beide Lagrange-Funktionen gilt, dass ihre Ableitungen bezüglich der Parameter t, $\bar{t}$, κ und $\bar{\kappa}$ Null sind (Variationsbedingung). In den folgenden Abschnitten wird nun auf die Berechnung der beschriebenen Terme eingegangen.

4.1.1. Die Parametrisierung der Molekülorbitale

An der Referenzgeometrie X_0 gilt für ein Molekülorbital ϕ in der kanonischen MO-Basis:[73,80]

$$\phi_p(X_0) = \sum_\mu C^{(0)}_{\mu p} \chi_\mu(X_0), \tag{4.5}$$

wobei χ_μ für die Atomorbitale und $C^{(0)}_{\mu p}$ für die CMO-Koeffizienten steht. Man erhält auf diese Weise einen Satz von zueinander orthogonalen Molekülorbitalen:

$$\langle \phi_p(X_0) | \phi_q(X_0) \rangle = S_{pq}(X_0) = \delta_{pq}. \tag{4.6}$$

Die Matrix $S_{pq}(X_0)$ wird als Überlappmatrix bezeichnet. Formuliert man die Molekülorbitale allerdings an einer beliebigen Geometrie X, so bilden die Orbitale

$$\phi_p(X)^{\mathrm{UMO}} = \sum_\mu C^{(0)}_{\mu p} \chi_\mu(X), \tag{4.7}$$

eine unorthogonale Basis (UMO-Basis), in der gilt:

$$\langle \phi_p(X)^{\mathrm{UMO}} | \phi_q(X) \rangle = S_{pq}(X) \neq \delta_{pq}. \tag{4.8}$$

Die Orbitale der UMO-Basis lassen sich zu Orbitalen ψ der orthonormierten MO-Basis (OMO-Basis) transformieren durch:

$$\psi_p(X)^{\mathrm{OMO}} = \sum_q S_{qp}^{-\frac{1}{2}}(X) \phi_q(X)^{\mathrm{UMO}}. \tag{4.9}$$

$S^{-\frac{1}{2}}(X)$ stellt also die Orthogonalität der Orbitale sicher. Für den Fall, dass die Geometrie X der Referenzgeometrie X_0 entspricht, wird $S^{-\frac{1}{2}}(X)$ zur Einheitsmatrix.

Der Einfluss einer äußeren Störung auf die Orbitale wird durch die Orbitalrotationsparameter κ beschrieben (siehe Gl. (2.45)).[73,80] Man erhält dann für ein Molekülorbital am Ort X in der OMO-Basis $\psi_p(X)^{\mathrm{OMO}}$

$$\psi_p(X)^{\mathrm{MO}} = \sum_q -\kappa(X)_{pq} \psi_q(X)^{\mathrm{OMO}}. \tag{4.10}$$

κ beschreibt eine unitäre Transformation, die hier als Exponentialfunktion einer antihermiteschen Matrix ausgedrückt wird.[68,80,82] Im ungestörten Fall gilt $\kappa = 0$. Die Ableitungen von κ sind jedoch verschieden von 0. Die Berechnung von Ableitungen von κ wird in Abschnitt 4.2 beschrieben.

4.2. Die gestörten Parameter $\kappa^{(x)}$ und die Matrix $U^{(x)}$

Die Berechnung der gestörten Orbitalrotationsparameter $\kappa^{(x)}$ erfolgt durch Lösung der CPHF-Gleichungen[18,73,81,83]

$$\left(\frac{d^2\mathcal{L}}{d\epsilon_x d\bar{\kappa}} \right)_{\epsilon_x=0} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \bar{\kappa} \partial \kappa} \right)_{\epsilon_x=0} \kappa^{(x)} + \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \bar{\kappa} \partial \epsilon_x} \right)_{\epsilon_x=0} = 0, \tag{4.11}$$

die sich direkt aus der Variationsbedingung für die Lagrange-Multiplikatoren $\bar{\kappa}$ ergeben. Hieraus lässt sich ein lineares Gleichungssystem

$$\mathbf{A}^{\mathrm{CPHF}} \kappa^{(x)} = -F^{[x]}, \tag{4.12}$$

$$\text{mit: } A_{pqrs}^{\mathrm{CPHF}} = \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \bar{\kappa}_{pq} \partial \kappa_{rs}} = 2\delta_{pr}\delta_{qs}(\epsilon_p - \epsilon_q) + 8\Big((pq|rs) - 2(pr|qs) - 2(ps|rq) \Big) \tag{4.13}$$

aufstellen. Dabei steht ϵ_p für die kanonische Orbitalenergie des Orbitals p. Die Matrix $\mathbf{A}^{\mathrm{CPHF}}$ wird als CPHF-Matrix bezeichnet und $F^{[x]}$ ist die Fock-Matrix aus abgeleiteten Integralen, die den Inhomogenitätsvektor des Gleichungssystems darstellt. Das lineare Gleichungssystem in Gl. (4.12) stellt die bereits erwähnten CPHF-Gleichungen dar.

Der Inhomogenitätsvektor $F^{[x]}$ des linearen Gleichungssystems in Gl. (4.12) hat folgendes Aussehen[84]:

$$\begin{aligned} F_{ai}^{[x]} =& h_{ai}^{[x]} + \sum_{k} \Big(2(ai|kk)^{[x]} - (ak|ik)^{[x]}\Big) - \\ & \epsilon_i S_{ai}^{[x]} - \sum_{jk} S_{kj}^{[x]} \Big(2(ai|kj) - (aj|ki)\Big) + \sum_{bj} S_{bj}^{[x]} \Big(2(ai|bj) - (aj|bi)\Big), \end{aligned} \tag{4.14}$$

wobei $S^{[x]}$ für die Ableitung der Überlappmatrix steht. Die Berechnung von $F_{ai}^{[x]}$ erfolgt für Ableitungen nach den Kernkoordinaten integraldirekt unter Verwendung der von Deglmann et al. für SCF- und DFT-Kraftkonstanten entwickelten Routinen.[85] Helgaker et al. haben gezeigt, dass es nur notwendig ist, das lineare Gleichungssystem in Gl. (4.12) für den besetzt-virtuell-Block von $\kappa^{(x)}$ zu lösen.[73] Die restlichen Blöcke von $\kappa^{(x)}$ können wenn nötig mit dem Ergebnis für den besetzt-virtuell-Block nicht-iterativ berechnet werden.[73] Die Lösung erfolgt – der Definition der zugrundeliegenden Terme entsprechend – unter Verwendung exakter 4-Index-Zweielektronenintegrale über einen iterativen Algorithmus, der bereits bei der Berechnung von $\bar{\kappa}$ für den Gradienten Verwendung findet.[55] Dabei werden die Kontraktionen der 4-Index-Integrale mit der SCF-Dichte direkt ausgeführt, so dass keine 4-Index-Intermediate im Hauptspeicher oder auf Festplatte gespeichert werden müssen.

Es wird noch gezeigt werden, dass viele Ausdrücke erheblich vereinfacht werden können, wenn man die beiden Matrizen $\kappa^{(x)}$ und $S^{[x]}$ aus Gl. (4.2) zur Matrix $U^{(x)}$ kombiniert. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, dass Gl. (4.2) mehrere Terme enthält, die sich über eine Summe nach dem Schema

$$U^{(x)} = -\kappa^{(x)} - \tfrac{1}{2} S^{[x]} \tag{4.15}$$

zusammenfassen lassen. Das gilt zum Beispiel für den effektiven Hamilton-Operator erster Ordnung $\hat{J}^x$:

$$\hat{J}^x = \hat{H}^{[x]} - \tfrac{1}{2}(S^{[x]}, \hat{H}) + (\kappa^{(x)}, \hat{H}) = \hat{H}^{[x]} + (U^{(x)}, \hat{H}). \tag{4.16}$$

Hier und im Folgenden werden alle Beiträge der Orbitalrelaxation zur Störung durch den Index U bezeichnet – analog den Indices (x) und $[x]$.

4.3. Der Inhomogenitätsvektor $\xi^{(x)}$

In diesem Abschnitt wird die Berechnung des Inhomogenitätsvektors $\xi^{(x)}$ vorgestellt, der für die Berechnung der gestörten Clusteramplituden erforderlich ist.
Im CC2-Modell ist es grundsätzlich notwendig, Inhomogenitätsvektoren sowohl für die Singles- als auch für die Doubles-Amplituden aufzustellen. Sie werden erhalten durch Ableiten von Gl. (2.10) bzw. (2.13) nach der Störung ϵ_x. Der Vektor $\xi^{(x)}$ ist definiert als Ableitung der Lagrange-Funktion nach den Lagrange-Multiplikatoren und einer Störung ϵ_x:

$$\xi^{(x)} = \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\bar{t}_\mu \partial \epsilon_x}. \tag{4.17}$$

Ohne Orbitalrelaxation erhält man damit für CC2:

$$\xi_{ai}^{(x),\mathrm{unrel}} = \sum_{ck} (2t_{ik}^{ac} - t_{ki}^{ac}) \hat{h}_{kc}^{[x]} + \hat{h}_{ai}^{[x]}, \tag{4.18}$$

$$\xi_{aibj}^{(x),\mathrm{unrel}} = \hat{P}_{ij}^{ab} \left(\sum_c t_{ij}^{ac} \hat{h}_{bc}^{[x]} - \sum_k t_{ik}^{ab} \hat{h}_{kj}^{[x]} \right). \tag{4.19}$$

Bei $\hat{h}^{[x]}$ handelt es sich um die Integrale des Einelektronenstöroperators $\hat{\tilde{V}}$ aus Gl. (2.29) in der mit den Singles-Amplituden ähnlichkeitstransformierten MO-Basis.
Im orbitalrelaxierten Fall erhält man für die beiden Vektoren:

$$\begin{aligned} \xi_{ai}^{(x),\mathrm{rel}} = &\sum_{ck} (2t_{ik}^{ac} - t_{ki}^{ac}) F_{kc}[\hat{J}^x] + \hat{F}_{ai}[\hat{J}^x] + \sum_{cdk} (2t_{ik}^{cd} - t_{ki}^{cd}) \hat{P}_{dc}^{ka} \Big(\sum_Q \hat{B}_{kd}^Q[\hat{J}^x] \hat{B}_{ac}^Q \Big) \\ &+ \sum_{dkl} (2t_{kl}^{ad} - t_{lk}^{ad}) \hat{P}_{di}^{lk} \Big(\sum_Q \hat{B}_{ld}^Q[\hat{J}^x] \hat{B}_{ki}^Q \Big), \end{aligned} \tag{4.20}$$

$$\xi_{aibj}^{(x),\mathrm{rel}} = \hat{P}_{ij}^{ab} \left(\sum_c t_{ij}^{ac} F_{bc}[\hat{J}^x] - \sum_k t_{ik}^{ab} F_{kj}[\hat{J}^x] + \sum_Q \hat{B}_{ai}^Q[\hat{J}^x] \hat{B}_{bj}^Q \right). \tag{4.21}$$

Eine Definition von $B_{pq}^Q[\hat{J}^x]$ findet sich in Tabelle A.1. $F[\hat{J}^x]_{pq}$ ist die Fock-Matrix des effektiven Hamilton-Operators 1. Ordnung $\hat{J}^x$:

$$\begin{aligned} F_{pq}[\hat{J}^x] = &h_{pq}^{[x]} + (\epsilon_q - \epsilon_p) U_{pq}^{(x)} + \sum_k \left(2(pq|kk)^{[x]} - (pk|kq)^{[x]} \right) \\ &+ \sum_{rs} \sum_t \left(D_{ts}^{\mathrm{SCF}} U_{rt}^{(x),*} + D_{rt}^{\mathrm{SCF}} U_{st}^{(x)} \right) \left((pq|rs) - \tfrac{1}{2}(ps|rq) \right) \end{aligned} \tag{4.22}$$

Im Gegensatz zu den Einelektronenbeiträgen zu Gl. (4.18), (4.19) und (4.20) enthält $F_{pq}[\hat{J}^x]$

in Gl. (4.21) keine Ähnlichkeitstransformation mit den Singles-Amplituden, wie es die Definition des CC2-Lagrange-Funktionals (Gl. (2.46)) vorsieht. Der Operator $\hat{P}^{pq}_{rs}$ repräsentiert eine Vertauschung der Indexpaare pr und sq gemäß $\hat{P}^{pq}_{rs} f^{pq}_{rs} = f^{pq}_{rs} + f^{qp}_{sr}$.
$\hat{F}_{pq}[\hat{J}^x]$ ist die Fock-Matrix aus Integralen des Operators $\exp(-\hat{T}_1)\hat{J}^x \exp(\hat{T}_1)$. Um die Behandlung der Fock-Matrix mit der Berechung der ungestörten Cluster-Gleichungen konsistent zu halten, werden die von den Singles-Amplituden abhängigen Korrelationsbeiträge, die nicht in $F[\hat{J}^x]$ enthalten sind, über $\hat{B}$-Intermediate einbezogen.

$$\begin{aligned}\hat{F}_{pq}[\hat{J}^x] = &\sum_r \left(F_{pr}[\hat{J}^x] t_{rq} - t_{pr} F_{rq}[\hat{J}^x] \right) \\ &+ \sum_{ck,Q} t_{ck} \hat{P}^{pk}_{qc} \left(2\hat{B}^Q_{pq}[\hat{J}^x] \hat{B}^Q_{kc} - \hat{B}^Q_{kq}[\hat{J}^x] \hat{B}^Q_{pc} \right) \ .\end{aligned} \tag{4.23}$$

Aus Gründen der Notation wurden die Singles-Amplituden im ersten Term von Gl. (4.23) zu einer Matrix über alle MO-Indices erweitert, wobei alle Elemente außerhalb des virtuell-besetzt-Blocks null sind.
Um die Abspeicherung großer Intermediate zu vermeiden, wird die in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte Partitionierung des linearen Gleichungssystems verwendet. Die gestörten Doubles-Amplituden können wenn benötigt durch folgenden nicht-iterativen Ausdruck „on-the-fly" generiert werden:

$$t^{ab,(x)}_{ij} = -\frac{\xi^{(x)}_{aibj} + \sum_Q \hat{P}^{ab}_{ij} \bar{B}^Q_{ai} \hat{B}^Q_{bj}}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j}. \tag{4.24}$$

Eine Definition von $\bar{B}^Q_{ai}$ findet sich in Tabelle A.1. In MP2-Rechnungen werden lediglich die abgeleiteten Doubles-Amplituden benötigt, die direkt aus Gl. (4.25) erhalten werden können:

$$t^{ab,(x)}_{ij} = -\frac{\hat{P}^{ab}_{ij} \left(\sum_c t^{ac}_{ij} F_{bc}[\hat{J}^x] - \sum_k t^{ab}_{ik} F_{kj}[\hat{J}^x] + B^Q_{ai}[\hat{J}^x] B^Q_{bj} \right)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j}. \tag{4.25}$$

Gl. (4.25) kann aus Gl. (4.24) erhalten werden, indem man sämtliche von den Singles-Amplituden abhängigen Terme vernachlässigt.

4.4. Der Term $\eta^{(x)}$

Eine direkte Kontraktion der Terme $\eta^{(x)}$ und $t^{(y)}$ wie in Gl. (4.4) dargestellt würde eine Berechnung sowohl der Einfach- als auch der Doppelanregungs-Beiträge zu $\eta^{(x)}$ und $t^{(y)}$ erfordern. Insbesondere müssten Letztere abgespeichert werden, was großen Speicherplatzbedarf und dementsprechend lange Speicherzugriffszeiten zur Folge hätte. Wie im Folgenden

gezeigt werden wird, ermöglicht es die RI-Näherung aber, die zugrundeliegenden Ausdrücke komplett ohne 4-Index-Intermediate zu formulieren. Hierzu ist es notwendig, den Term zunächst als Kontraktion gestörter Dichten (die die gestörten Amplituden enthalten) mit gestörten Integralen darzustellen:

$$\eta^{(x)} \cdot t^{(y)} = \sum_{pq} D_{pq}^{\eta,(y)} h_{pq}^{(x)} + \sum_{pqrs} d_{pqrs}^{\eta,(y)} g_{pqrs}^{(x)}. \tag{4.26}$$

Dabei sind $D^{\eta,(y)}$ und $d^{\eta,(y)}$ die gestörten Ein- und Zweiteilchendichten, während $h^{(x)}$ und $g^{(x)}$ gestörte Ein- und Zweielektronenintegrale sind.

4.4.1. Die Einelektronendichte $D^{\eta,(y)}$

Die gestörte Einteilchendichte $D^{\eta,(y)}$ kann erhalten werden, indem man den Term $\eta^{(y)}$ (Gl. (4.4)) nach den die Störung beinhaltenden Einelektronenintegralen ableitet und diesen Ausdruck mit den gestörten Clusteramplituden kontrahiert:

$$D_{pq}^{\eta,(y)} = \frac{d}{dV_{pq}^{(x)}} \sum_{\mu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t_\mu \partial \epsilon_x} \right)_{\epsilon_x = 0} t_\mu^{(y)}. \tag{4.27}$$

Im orbitalrelaxierten Fall ist $V^{(x)}$ die bereits vorgestellte Fock-Matrix des Operators $\hat{J}^x$ (Gl.(4.22)) in der kanonischen MO-Basis. Im nicht relaxierten Fall sind es die Integrale des Operators $\hat{\tilde{V}}$ in der ähnlichkeitstransformierten MO-Basis. $D^{\eta,(y)}$ ist im unrelaxierten Fall definiert als:

$$\begin{aligned} D_{pq}^{\eta,(y),\mathrm{unrel}} &= \langle \mathrm{HF} | [E_{pq}, \hat{T}_1^{(y)}] | \mathrm{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1} \langle \mu_1 | [E_{pq}, \hat{T}_1^{(y)}] + [E_{pq}, \hat{T}_2^{(y)}] | \mathrm{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2} \langle \mu_2 | [E_{pq}, \hat{T}_2^{(y)}] + [[E_{pq}, \hat{T}_1^{(y)}], \hat{T}_2] | \mathrm{HF} \rangle. \end{aligned} \tag{4.28}$$

E_{pq} steht dabei für den spin-freien Einelektronenoperator im Formalismus der zweiten Quantisierung.[68] Der Ausdruck für die orbitalrelaxierte Einteilchendichte lautet:

$$\begin{aligned} D_{pq}^{\eta,(y),\mathrm{rel}} =& \langle \mathrm{HF} | [E_{pq}, \hat{T}_1^{(y)}] | \mathrm{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1} \langle \mu_1 | [E_{pq}, \hat{T}_1^{(y)}] + [[E_{pq}, \hat{T}_1^{(0)}], \hat{T}_1^{(y)}] + [E_{pq}, \hat{T}_2^{(y)}] | \mathrm{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2} \langle \mu_2 | [E_{pq}, \hat{T}_2^{(y)}] | \mathrm{HF} \rangle. \end{aligned} \tag{4.29}$$

Tabelle 4.1.: Ausdrücke für die einzelnen Blöcke von $D^{\eta,(y),\mathrm{unrel}}$ und $D^{\eta,(y),\mathrm{rel}}$. Die Ausdrücke für $D^{\eta,y,\mathrm{unrel}}$ stammen aus Lit. 54.

pq	$D_{pq}^{\eta,(y),\mathrm{unrel}}$	$D_{pq}^{\eta,(y),\mathrm{rel}}$
ij	$-\sum_a \bar{t}_{aj} t_{ai}^{(y)} - \sum_{abk} \bar{t}_{jk}^{ab} t_{ik}^{ab,(y)}$	$-\sum_a \bar{t}_{aj} t_{ai}^{(y)} - \sum_{abk} \bar{t}_{jk}^{ab} t_{ik}^{ab,(y)}$
ab	$\sum_i \bar{t}_{ai} t_{bi}^{(y)} + \sum_{cij} \bar{t}_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc,(y)}$	$\sum_i \bar{t}_{ai} t_{bi}^{(y)} + \sum_{cij} \bar{t}_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc,(y)}$
ia	$2t_{ai}^{(y)} - \sum_b (\sum_{kjc} \bar{t}_{kj}^{bc} t_{jk}^{ac}) t_{bi}^{(y)} -$ $\sum_j (\sum_{cbk} \bar{t}_{jk}^{cb} t_{ik}^{cb}) t_{aj}^{(y)} + \sum_{ck} \bar{t}_{ck} t_{ik}^{ac,(y)}$	$2t_{ai}^{(y)} - \sum_{ck} \bar{t}_{ck} (t_{ak} t_{ci}^{(y)} + t_{ak}^{(y)} t_{ci}) -$ $\sum_{bj} (2t_{ij}^{ab,(y)} - t_{ji}^{ab,(y)}) \bar{t}_{bj}$
ai	0	0

Bereits in dieser Schreibweise ist zu erkennen, dass sich die beiden Ausdrücke sehr ähnlich sind. Explizite Definitionen für den relaxierten und den unrelaxierten Fall finden sich in Tabelle 4.1. Die in Tabelle 4.1 dargestellten Terme, die Kontraktionen von ersten Ableitungen der Doubles-Clusteramplituden mit Doubles-Lagrange-Multiplikatoren beinhalten, stellen die zeitaufwändigsten Terme der Rechnung dar. Daher ist es wichtig, ihre Berechnung besonders effizient zu gestalten. Auf die Implementierung wird im Abschnitt 5.1 näher eingegangen. $D^{\eta,(y),\mathrm{rel}}$ und $D^{\eta,(y),\mathrm{unrel}}$ werden nach der Berechnung mit $F[\hat{J}^x]$ in der kanonischen MO-Basis bzw. mit $\hat{h}_{pq}^{[x]}$ in der ähnlichkeitstransformierten MO-Basis kontrahiert.

4.4.2. Die Zweielektronendichte $d^{\eta,(y)}$ und ihre Kontraktion mit gestörten Zweielektronenintegralen

Die Zweielektronendichte $d^{\eta,(y)}$ wird völlig analog zu Gl. (4.27) erhalten aus:

$$d_{pqrs}^{\eta,(y)} = \frac{d}{dg_{pqrs}^{(x)}} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial t_\mu \partial \epsilon_x} \right)_{\epsilon_x = 0} t_\mu^{(y)}. \tag{4.30}$$

Diese Dichte wird benötigt, wenn der Operator $\hat{J}^x$ einen Zweiteilchenanteil hat oder wenn Orbitalrelaxation behandelt wird. $d^{\eta,(y)}$ ist durch folgenden Ausdruck definiert:

$$\begin{aligned} \hat{d}_{pqrs}^{\eta,(y)} =& \langle \mathrm{HF} | [[e_{pqrs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1^{(y)}] + [e_{pqrs}, \hat{T}_2^{(y)}] | \mathrm{HF} \rangle & (4.31) \\ &+ \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1} \langle \mu_1 | [e_{pqrs}, \hat{T}_1^{(y)}] + [[e_{pqrs}, \hat{T}_1^{(y)}], \hat{T}_2] + [e_{pqrs}, \hat{T}_2^{(y)}] | \mathrm{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2} \langle \mu_2 | [e_{pqrs}, \hat{T}_1^{(y)}] | \mathrm{HF} \rangle. & (4.32) \end{aligned}$$

e_{pqrs} steht dabei für den spin-freien Zweielektronenoperator in zweiter Quantisierung.[68] Man beachte hierbei, dass $\hat{d}^{\eta,(y)}$ im Gegensatz zu $D^{\eta,(y),\mathrm{rel}}$ in der ähnlichkeitstransformierten MO-Basis formuliert wird. Explizite Ausdrücke für die unterschiedlichen Blöcke von $\hat{d}^{\eta,(y)}$ finden sich in Tabelle A.2. Die Ausdrücke für $\hat{d}^{\eta,(y)}$ sind nahe verwandt mit denen für die Zweielektronendichte $\hat{d}^{A}$ aus Ref. 56, die dort für die Berechnung von Gradienten angeregter Zustände eingeführt wurde. Nicht zuletzt um eine größtmögliche Kompatibilität mit der vorhandenen Programminfrastruktur zu gewährleisten, wird die Behandlung von $\hat{d}^{\eta,(y)}$ daher so eng wie möglich an die von $\hat{d}^{A}$ angelehnt.

Um die Abspeicherung großer Intermediate zu umgehen, werden die Zweielektronenintegrale mit Hilfe der RI-Näherung über 3-Index-Integrale ausgedrückt und eine Kontraktion von 2- und 3-Index-Dichten mit 2- und 3-Index-Integralen formuliert. Hierzu schreibt man zunächst die Kontraktion in Anlehnung an Ref. 55 und 56 als:

$$\sum_{pqrs} d^{\eta,(y)}_{pqrs} g^{(x)}_{pqrs} \approx \sum_{pqrs} \hat{d}^{\eta,(y)}_{pqrs} \sum_{Q} \hat{P}^{pq}_{rs} \left(\hat{B}^{Q}_{pq}[\hat{J}^{x}] \hat{B}^{Q}_{rs} \right). \tag{4.33}$$

Ein expliziter Ausdruck für $\hat{B}^{Q}[\hat{J}^{x}]$ findet sich in Tabelle A.1. Zur weiteren Vereinfachung nutzt man dann die Vertauschungssymmetrie der beiden Indexpaare pq und rs aus und bildet aus $\hat{d}^{\eta,(y)}_{pqrs}$ und dem ungestörten Intermediat $\hat{B}^{Q}_{rs}$ die 3-Index-Dichte $\Delta^{Q,\eta,(y)}_{pq}$:

$$\sum_{pqrs} \hat{d}^{\eta,(y)}_{pqrs} \sum_{Q} \hat{P}^{pq}_{rs} \left(\hat{B}^{Q}_{pq}[\hat{J}^{x}] \hat{B}^{Q}_{rs} \right) = 2 \sum_{pqrs} \hat{d}^{\eta,y}_{pqrs} \sum_{Q} B^{Q}_{pq}[\hat{J}^{x}] \hat{B}^{Q}_{rs} \tag{4.34}$$

$$= 2 \sum_{pqQ} \Delta^{Q,\eta,(y)}_{pq} \hat{B}^{Q}_{pq}[\hat{J}^{x}]. \tag{4.35}$$

Um die Dichtekontraktion effizienter zu gestalten, setzt man die Definition von $B^{Q}[\hat{J}^{x}]$ (siehe Tabelle A.1) in Gl. (4.35) ein:

$$\begin{aligned} \sum_{pqQ} \Delta^{Q,\eta,(y)}_{pq} \hat{B}^{Q}_{pq}[\hat{J}^{x}] = & \sum_{pqQ} \Delta^{Q,\eta,(y)}_{pq} \sum_{\alpha\beta P} \Lambda^{p}_{\alpha p} \Lambda^{h}_{\beta q} (\alpha\beta|P)^{[x]} V^{-\frac{1}{2}}_{PQ} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{pqQ} \Delta^{Q,\eta,(y)}_{pq} \sum_{\alpha\beta P} \Lambda^{p}_{\alpha p} \Lambda^{h}_{\beta q} (\alpha\beta|P) \sum_{RS} V^{-1}_{PR} V^{[x]}_{RS} V^{-\frac{1}{2}}_{SQ} \\ & + \sum_{pqQ} \Delta^{Q,\eta,(y)}_{pq} \sum_{\alpha\beta P} \left(\Lambda^{p,(x)}_{\alpha p} \Lambda^{h}_{\beta q} + \Lambda^{p}_{\alpha p} \Lambda^{h,(x)}_{\beta q} \right) (\alpha\beta|P) V^{-\frac{1}{2}}_{PQ}. \end{aligned} \tag{4.36}$$

Dabei steht V_{PQ} für die 2-Index-Zweielektronenintegrale $(P|Q)$ der Auxiliarbasisfunktionen. Die Ableitungen von V_{PQ} werden im Anhang B diskutiert. Die Matrizen Λ beschreiben Transformationen von der AO- in die ähnlichkeitstransformierte MO-Basis. Entsprechende Definitionen sind in Tabelle A.3 aufgeführt.

Die Kontraktion in Gl. (4.36) besteht aus drei Summanden, von denen der erste die ersten

Ableitungen der 3-Index-Integrale, der zweite die Ableitungen der 2-Index-Integrale und der dritte die Orbitalrelaxation enthält. Ausdrücke nach der Art des ersten und zweiten Summanden finden sich bereits in der Berechnung des Gradienten angeregter Zustände, wo von der Störung unabhängige Dichten mit ersten Ableitungen der Integrale kontrahiert werden.[56] Entsprechende Ausdrücke lassen sich auch für die Zweielektronendichten vom Typ η formulieren. Diese Umformulierung wird im Abschnitt 5.2 genauer diskutiert.

Für die Kontraktion mit den 2-Index-Integralen wird $\Delta_{pq}^{Q,\eta,(y)}$ durch Transformation mit den ungestörten V-Intermediaten im zweiten Summanden von Gl. (4.35) zur 2-Index-Zweielektronendichte $\gamma^{\eta,(y)}$ umgeformt, welche dann mit den ersten Ableitungen der 2-Index-Integrale kontrahiert wird:

$$\sum_{pqQ} \Delta_{pq}^{Q,\eta,(y)} \sum_{\alpha\beta P} \Lambda_{\alpha p}^{p} \Lambda_{\beta q}^{h} (\alpha\beta|P) \sum_{RS} V_{PR}^{-1} V_{RS}^{[x]} V_{SQ}^{-\frac{1}{2}} = \sum_{RS} \gamma_{RS}^{\eta,(y)} V_{RS}^{[x]}. \tag{4.37}$$

Damit kann $\gamma^{\eta,(y)}$ kann aus denselben Zwischengrößen erhalten werden, wie die Intermediate zur Berechnung des Anteils der 3-Index-Integrale, so dass es möglich ist, dieselbe Programminfrastruktur für die Berechnung zu nutzen.

Für den dritten Summanden von Gl. (4.35) kann nicht auf bereits implementierte Kontraktionsverfahren zurückgegriffen werden. Um die Abspeicherung von solchen Intermediaten zu vermeiden, die mit der vierten Potenz der Anzahl der Basisfunktionen skalieren oder von zwei Störungen abhängen, werden zwei Intermediate jeweils in der MO-Basis formuliert, die beide nur je eine Störung enthalten. Dafür werden effektive Fock-Matrizen eingeführt, die die gestörten Amplituden und sämtliche ungestörten Beiträge zu $\hat{B}_{pq}^{Q,U}$ (siehe Tabelle A.1) enthalten. Die Orbitalrelaxation wird dann durch Kontraktion der effektiven Fock-Matrizen mit der Matrix $U^{(x)}$ einbezogen. Effektive Fock-Matrizen für korrelierte Wellenfunktionsmethoden gehen auf Helgaker und Jørgensen zurück[80] und werden im RI-CC2 und RI-MP2 bereits verwendet, um die Beiträge der Ableitungen der gestörten Überlappmatrix zu Gradienten im Grund- und angeregten Zustand einzubeziehen.[55,56] Allerdings wird dabei die Kontraktion in der AO-Basis vorgenommen und es kann die Symmetrie der abgeleiteten Überlappmatrix ausgenutzt werden. Dies ist für die Kontraktion mit $U^{(x)}$ nicht möglich, da $U^{(x)}$ nicht symmetrisch ist. Der entsprechende Ausdruck hat folgendes Aussehen:

$$\sum_{pqQ} \Delta_{pq}^{Q,\eta,(y)} \sum_{\alpha\beta P} \left(\Lambda_{\alpha p}^{p,(x)} \Lambda_{\beta q}^{h} + \Lambda_{\alpha p}^{p} \Lambda_{\beta q}^{h,(x)} \right) (\alpha\beta|P) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} = \sum_{pt} U_{pt}^{(x)} F_{pt}^{\mathrm{eff},\eta,(y),p}. \tag{4.38}$$

Explizite Definitionen der effektiven Fock-Matrix sind in Tabelle A.4 aufgeführt.

4.5. Der Term $\langle \hat{J}^{xy} \rangle$

Um eine effiziente und übersichtliche Implementierung zu erhalten, wird der Erwartungswert von $\hat{J}^{xy}$ (Gl. (4.2)) zunächst mehreren Vereinfachungen unterzogen. Hierzu zählt das Einsetzen von Gl. (4.15), wodurch analoge von $\kappa^{(x)}$ bzw. $S^{[x]}$ abhängige Terme zusammengefasst werden können. Darüber hinaus werden die doppelten Einindex-Transformationen mit $\kappa^{(x)}$ und $S^{[x]}$ im Zuge der Einführung von $U^{(x)}$ so umgeformt, dass hieraus geschachtelte Einindex-Transformationen entstehen, die sich deutlich leichter auswerten lassen. Gl. (4.2) erhält dadurch folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned}\hat{J}^{[xy]} =& \hat{H}^{[xy]} - \frac{1}{2}\left(S^{[xy]}, \hat{H}\right) - \hat{P}^{xy}\left((U^{(y)}, S^{[x]}), \hat{H}\right) + 2\hat{P}^{xy}(U^{(x)}, \hat{H}^{[y]}) \\ &+ \frac{1}{2}\hat{P}^{xy}\left(U^{(x)}, (U^{(y)}, \hat{H})\right).\end{aligned} \tag{4.39}$$

Der erste Term von Gl. (4.39) ist ein aus zweiten Ableitungen der AO-Integrale aufgebauter Hamilton-Operator, der zunächst folgendes Aussehen hat:

$$\hat{H}^{[xy]} = \sum_{pq} h_{pq}^{[xy]} E_{pq} + \tfrac{1}{2} \sum_{pqrs} g^{[xy]} e_{pqrs}, \tag{4.40}$$

wobei E_{pq} und e_{pqrs} die spinfreien Ein- bzw. Zweiteilchenoperatoren in zweiter Quantisierung sind. Bei der Berechnung des Erwartungswertes werden die Zweielektronenbeiträge, die aus der SCF-Fock-Matrix resultieren, mit exakten 4-Index-Integralen $(pq|rs)^{[xy]}$ ausgedrückt, während die Korrelationsbeiträge mit Hilfe der RI-Näherung ausgedrückt werden. Eine Formulierung von $(pq|rs)^{[xy]}$ in der RI-Näherung wird im Anhang (Kapitel B) vorgestellt. Formuliert man den Erwartungswert des Operators nun mit Hilfe der in Gl. (3.12) vorgestellten dichtebasierten Formulierung, so erhält man:

$$\begin{aligned}\langle \hat{H}^{[xy]} \rangle =& \sum_{pq} D_{pq}^{\mathrm{eff}} \hat{h}_{pq}^{[xy]} + \frac{1}{8} \sum_{pqrs} D_{pq}^{\mathrm{eff}} D_{rs}^{\mathrm{SCF}} A_{pqrs}^{[xy]} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \hat{d}_{pqrs}^{\mathrm{nsep}} \hat{P}_{rs}^{pq} \left(\hat{B}_{pq}^{Q,[xy]} \hat{B}_{rs}^{Q} + \hat{B}_{pq}^{Q,\{x\}} \hat{B}_{rs}^{Q,\{y\}}\right).\end{aligned} \tag{4.41}$$

Dabei wurden im nichtseparablen Zweiteilchenteil die Zweielektronenintegrale in der RI-Näherung eingesetzt, während der separable Anteil durch ein Produkt von korrelierten und SCF-Einteilchendichten ausgedrückt wird. $A^{[xy]}$ steht für die aus Integralen von $\hat{H}^{[xy]}$ gebildete CPHF-Matrix. Explizite Definitionen der Intermediate vom Typ $\hat{B}_{pq}^{Q,[xy]}$ und $\hat{B}_{pq}^{Q,\{x\}}$ finden sich in Tabelle A.1.

Wie bei der Kontraktion der Dichten $\hat{d}^{\eta,(y)}$ soll auch hier die Abspeicherung von 4-Indexgrößen vermieden werden. Daher wird die Zweiteilchendichte so umgeformt, dass man 2-

und 3-Index-Dichten erhält. Der Erwartungswert erhält damit folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned}\langle \hat{H}^{[xy]} \rangle = &\sum_{pq} D^{\text{eff}}_{pq} \hat{h}^{[xy]}_{pq} + \frac{1}{8} \sum_{pqrs} D^{\text{eff}}_{pq} D^{\text{SCF}}_{rs} A^{[xy]}_{pqrs} + \sum_{pqQ} \Delta^{Q}_{pq} B^{Q,[xy]}_{pq} (pq|Q)^{[xy]} \\ &+ \sum_{PQ} \gamma_{PQ} V^{[xy]}_{PQ} + \frac{1}{2} \hat{P}^{xy} \left(\sum_{pqQ} \Delta^{Q,[x]}_{pq} B^{Q,\{y\}}_{pq} + \sum_{PQ} \gamma^{[x]}_{PQ} V^{[y]}_{PQ} \right).\end{aligned} \tag{4.42}$$

Dabei ist $V^{[xy]}_{PQ}$ die zweite Ableitung der 2-Index-Zweielektronenintegrale. Explizite Ausdrücke für die anderen neu eingeführten Zwischengrößen sind in Tabelle A.5 aufgeführt. Dabei stimmen die ungestörten Dichten Δ^{Q}_{pq} und γ_{PQ} mit denen überein, die bereits für die Berechnung des Gradienten verwendet werden.[55] Sie werden hier allerdings mit zweiten statt mit ersten Ableitungen der entsprechenden Integrale kontrahiert. Die von ersten Ableitungen der 2- und 3-Index-Integrale abhängigen Terme in Gl. (4.42) sind dagegen neu.

Der zweite Term in Gl. (4.39) beschreibt den Erwartungswert eines Hamilton-Operators, der mit der zweiten Ableitung der Überlappmatrix $S^{[xy]}$ einindex-transformiert ist. Da $S^{[xy]}$ symmetrisch ist, ist es möglich, die Einindex-Transformation auf die Kontraktion einer ungestörten effektiven Fock-Matrix $F^{\text{eff},0}$ zurückzuführen, wie sie bei der Berechnung des Gradienten bereits verwendet wird. $S^{[xy]}$ wird integraldirekt erzeugt und unmittelbar mit $F^{\text{eff},0}$ in der AO-Basis kontrahiert.

Der dritte Term von Gl. (4.39) lässt sich – ähnlich dem Zweiten – schreiben als Kontraktion der bereits erwähnten, ungestörten effektiven Fock-Matrix mit einer Einindex-Transformation von $S^{[x]}$ und $U^{(y)}$, die symmetrisch ist. Deswegen ist es hier, wie bei der Kontraktion mit $S^{[xy]}$, möglich, die bereits für die Gradientenberechnung formulierte, ungestörte effektive Fock-Matrix zu verwenden. Dementsprechend wird dieser Term formuliert als:

$$\left\langle \left((U^{(y)}, S^{[x]}), \hat{H} \right) \right\rangle = \sum_{pq} \sum_{t} \left(U^{(y)}_{pt} S^{[x]}_{tq} + S^{[x]}_{tp} U^{(y)}_{qt} \right) F^{\text{eff}}_{pq}. \tag{4.43}$$

Der vierte Term in Gl. (4.39) ist der Erwartungswert eines Hamilton-Operators aus ersten Ableitungen der AO-Integrale. Der Operator $\hat{H}^{[x]}$ hat folgendes Aussehen:

$$\hat{H}^{[x]} = \sum_{pq} h^{[x]}_{pq} E_{pq} + \tfrac{1}{2} g^{[x]}_{pqrs} e_{pqrs}. \tag{4.44}$$

Mit den Definitionen der Einindex-Transformationen für Ein- und Zweielektronenintegrale in Anhang B.2 und der dichtebasierten Formulierung der CC2-Lagrange-Funktion in Gl.

(3.13) wird der Erwartungswert zu:

$$\langle (U^{(x)}, \hat{H}^{[y]}) \rangle = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{eff}} \left(U^{(x)}, F[H^{[y]} \right)_{pq} - \frac{1}{8} \sum_{pqrs} D_{pq}^{\text{SCF}} D_{rs}^{SCF} \left(U^{x}, A[\hat{H}^{[y]}] \right)_{pqrs} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \hat{d}_{pqrs}^{\text{nsep}} (U^{x}, g^{\text{nseq}}[\hat{H}^{[y]}])_{pqrs}, \tag{4.45}$$

$F[\hat{H}^{[y]}]$ und $A_{pqrs}[\hat{H}^{[y]}]$ sind dabei Elemente der Fock- bzw. der CPHF-Matrix, die mit $\hat{H}^{[x]}$ berechnet wurden. Die Einindextransformation mit $U^{(x)}$ wird aus den Ausdrücken isoliert und eine gestörte effektive Fock-Matrix $F^{eff,[y]}$ formuliert, die mit $U^{(x)}$ kontrahiert wird:

$$\langle (U^{(x)}, \hat{H}^{y}) \rangle = \sum_{pt} U_{pt}^{(x),p} F_{pt}^{eff,[y]}. \tag{4.46}$$

Für eine explizite Definition von $F_{pt}^{eff,[y]}$ wird auf Tabelle A.5 verwiesen.
Zur Auswertung des letzten Terms von Gl. (4.39) werden ebenfalls effektive Fock-Matrizen verwendet. Es wird eine lediglich von einer Störung abhängige effektive Fock-Matrix formuliert, während die zweite Störung durch Kontraktion mit der jeweiligen Matrix $U^{(y)}$ einbezogen wird. Um dies zu realisieren, wird der innere Term durch den Operator $\hat{\mathcal{J}}^{y}$ ausgedrückt:

$$\left(U^{x}, (U^{y}, \hat{H}) \right) = (U^{(x)}, \hat{\mathcal{J}}^{y}), \tag{4.47}$$

$$\hat{\mathcal{J}}^{y} = (U^{(y)}, \hat{H}). \tag{4.48}$$

$\hat{\mathcal{J}}^{y}$ ist nicht zu verwechseln mit dem Operator $\hat{J}^{y}$, der neben Relaxationsanteilen auch Beiträge der abgeleiteten Integrale enthält. Die verbliebene Einindex-Transformation mit $U^{(x)}$ wird nun analog der Behandlung des vierten Terms von Gl. (4.39) in Kontraktionen von effektiven Fock-Matrizen umgeschrieben gemäß:

$$\langle (U^{(x)}, \hat{\mathcal{J}}^{y}) \rangle = \sum_{pt} U_{pt}^{(x)} F_{pt}^{\text{eff,U,1}} + \sum_{qt} U_{qt}^{(x)} F_{qt}^{\text{eff,U,2}} \tag{4.49}$$

Definitionen der effektiven Fock-Matrizen sind in Tabelle A.5 angegeben.

4.6. Der Term F

Der Beitrag zur Ableitung der Lagrange-Funktion, der ausschließlich von gestörten Amplituden abhängt, wird durch Kontraktion der Matrix **F** mit gestörten Clusteramplituden berechnet. **F** kann dabei als eine Hesse-Matrix bezüglich der Clusteramplituden angesehen werden. Aufgrund des Aufbaus der CC2-Gleichungen sind sämtliche Beiträge zu die-

sem Term mindestens linear in den Singles-Amplituden. Terme, die ausschließlich von den Doubles-Amplituden abhängen, existieren nicht. Demzufolge verschwindet dieser Beitrag bei der Vereinfachung zu MP2 völlig. Man erhält für diese Kontraktion:

$$\begin{aligned}\sum_{\mu\nu}\mathbf{F}_{\mu\nu}t_\mu^{(x)}t_\nu^{(y)} =& \sum_{\mu_1\nu_1}\langle \mathrm{HF}|[[\hat{\tilde{H}},\tau_{\mu_1}],\tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle t_{\mu_1}^{(x)}t_{\nu_1}^{(y)} \\ &+ \sum_{i=1,2}\sum_{\lambda_i\mu_1\nu_1}\bar{t}_{\lambda_i}\langle\lambda_i|[[\hat{\tilde{H}},\tau_{\mu_1}],\tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle t_{\mu_1}^{(x)}t_{\nu_1}^{(y)} \\ &+ \hat{P}^{xy}\sum_{\lambda_1\mu_1\nu_2}\bar{t}_{\lambda_1}\langle\lambda_1|[[\hat{\tilde{H}},\tau_{\mu_1}],\tau_{\nu_2}]|\mathrm{HF}\rangle t_{\mu_1}^{(x)}t_{\nu_2}^{(y)}.\end{aligned} \tag{4.50}$$

Dadurch ist es möglich, sämtliche Beiträge als Kontraktionen von Singles-Amplituden mit anderen Einelektronen-Intermediaten zu schreiben. Eine Abspeicherung von Intermediaten, die mit der vierten Potenz der Systemgröße skalieren, ist auch hier nicht notwendig.
Die Kontraktion lässt sich über sechs verschiedene Intermediate ausdrücken, die im Folgenden mit den Indizes 0, F, G, H, I und J bezeichnet werden:

$$\begin{aligned}\sum_{\mu\nu}\mathbf{F}_{\mu\nu}t_\mu^{(x)}t_\nu^{(y)} =& \sum_{ai}\sigma_{ai}^{0,(x)}t_{ai}^{(y)} + \sum_{ai}\sigma_{ai}^{F,(x)}t_{ai}^{(y)} + \sum_{ai}\sigma_{ai}^{G,(x)}t_{ai}^{(y)} + \sum_{ai}\sigma_{ai}^{G,(y)}t_{ai}^{(x)} \\ &+ \sum_{ai}\sigma_{ai}^{H,(x)}t_{ai}^{(y)} - \sum_{ai}\sigma_{ai}^{H,(y)}t_{ai}^{(x)} + \sum_{ai}\sigma_{ai}^{I,(x)}t_{ai}^{(y)} + \sum_{ai}\sigma_{ai}^{I,(y)}t_{ai}^{(x)} \\ &+ \sum_{ai}\sigma_{ai}^{J,(x)}t_{ai}^{(y)}.\end{aligned} \tag{4.51}$$

Definitionen für die Intermediate finden in sich in Tabelle A.6.
Damit betragen die Rechenkosten für diese Beiträge $n_{\mathrm{pert}}O^2V^2N_X$, wobei O, V und N_X die Anzahlen von besetzten und virtuellen Orbitalen bzw. von Auxiliarbasisfunktionen sind. n_{pert} steht für die Anzahl der Störungen.

4.7. Eigenschaften der zweiten Ableitung

Die vorgestellten Ausdrücke beinhalten sämtliche Einflüsse der Störung auf Clusteramplituden, Orbitaltransformation sowie die Ein- und Zweielektronenintegrale und sind symmetrisch in den Störungen (vergl. Abschnitt 2.2.3). Sie sind in der Lage, sowohl Ein- wie auch Zweiteilchenstörungen zu beschreiben. Die Bandbreite reicht damit vom elektrischen Feld ohne Orbitalrelaxation (Einteilchenstörung) bis hin zur geometrischen Verzerrung (Zweiteilchenstörung), bei der sowohl die Ableitungen der Molekülorbitale als auch die Ableitungen der AO-Ein- und Zweielektronenintegrale berücksichtigt werden muss.
Problematisch ist die Berechnung bestimmter magnetischer Eigenschaften. Diese zeigen in unvollständigen Basissätzen keine Ursprungsinvarianz, d.h. der berechnete Wert hängt

ab von der Lage des Koordinatenursprungs.[86] Durch einen von Pedersen vorgeschlagenen Ansatz ist es für die Berechnung von optischen Rotationsdispersionen jedoch auch möglich, Ursprungsinvarianz in einem nicht-orbitalrelaxierten Formalismus zu realisieren.[39]

4.8. Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente

Bei den Zweiphotonen-Übergangsmatrixelementen handelt es sich nicht um zweite Ableitungen der Lagrange-Funktion, jedoch werden für ihre Implementierung sehr ähnliche Intermediate benötigt. An dieser Stelle wird lediglich ein kurzer Abriss der zugrundeliegenden Theorie dargestellt, an dem die Verwandtschaft zu zweiten Ableitungen der Energie deutlich wird. Für eine ausführliche Diskussion wird auf Ref. 5 und 71 verwiesen.
Grundlage für die Formulierung der Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente ist das Residuum der kubischen Responsefunktion[71,87–89]:

$$\begin{aligned} -\lim_{\omega_Z+\omega_U\to\omega_J}(\omega_Z+\omega_U-\omega_J)\langle\langle\hat{X};\hat{Y},\hat{Z},\hat{U}\rangle\rangle_{\omega_Y,\omega_Z,\omega_U} \\ =\sum_{I,K}\hat{P}^{XY}\frac{\langle 0|\hat{X}|I\rangle\langle I|\hat{Y}|J\rangle\langle J|\hat{Z}|K\rangle\langle K|\hat{U}|0\rangle}{(\omega_X+\omega_I)(\omega_U-\omega_K)}=M^{xy}_{J\leftarrow 0}M^{zu}_{0\leftarrow J}, \end{aligned} \tag{4.52}$$

wobei die Summe über die angeregten Zustände $\langle K|$ und $\langle I|$ läuft. $\hat{X}$, $\hat{Y}$, $\hat{Z}$ und $\hat{U}$ sind die Übergangsoperatoren und ω steht für die entsprechenden Frequenzen. Gl. (4.52) lässt sich auch ausdrücken als Produkt der Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente zwischen dem Grundzustand $\langle 0|$ und einem angeregten Zustand $\langle J|$:[5,88]

$$M^{xy}_{0\leftarrow J}=\hat{P}^{XY}\sum_K\frac{\langle 0|\hat{X}|K\rangle\langle K|\hat{Y}|J\rangle}{(\omega_X-\omega_K)}, \tag{4.53}$$

$$M^{yx}_{J\leftarrow 0}=\hat{P}^{XY}\sum_K\frac{\langle J|\hat{Y}|K\rangle\langle K|\hat{X}|0\rangle}{(\omega_X-\omega_K)}, \tag{4.54}$$

Für einen exakt beschrieben Zustand sind Gl. (4.53) und (4.54) zueinander komplex konjugiert, nicht jedoch für Coupled Cluster-Modelle, so dass hier beide Matrixelemente berechnet werden müssen. Die kubische Responsefunktion hat im Coupled Cluster-Formalismus folgendes Aussehen:[5,71]

$$\begin{aligned} \langle\langle\hat{X};\hat{Y},\hat{Z},\hat{U}\rangle\rangle_{\omega_y,\omega_z,\omega_u}=\frac{1}{2}\hat{C}^{\pm\omega}\hat{P}^{xyzu}\Big\{\frac{1}{4}\Big(\eta^{(zu)}+\frac{1}{2}\mathbf{F}t^{(zu)}\Big)t^{(xy)} \\ +\frac{1}{4!}\mathbf{H}t^{(x)}t^{(y)}t^{(z)}t^{(u)}+\frac{1}{6}\bar{t}^{(x)}\mathbf{C}t^{(y)}t^{(z)}t^{(u)}+\frac{1}{2}\bar{t}^{(x)}\mathbf{B}^{(y)}t^{(z)}t^{(u)}\Big\}. \end{aligned} \tag{4.55}$$

Definitionen der Intermediate η, $\mathbf{H}$, $\mathbf{C}$ und $\mathbf{B}$ finden sich in Tabelle A.10. $t^{(xy)}$ steht für

die zweifache Ableitung der Clusteramplituden und $\bar{t}^{(x)}$ für die einfache Ableitung der Lagrange-Multiplikatoren. Der Operator $\hat{C}^{\pm}$ symmetrisiert die Gleichung bezüglich des Vorzeichenwechsels von ω und komplexer Konjugation. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Frequenzabhängigkeiten der Größen nicht dargestellt. Die Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente erhält man aus dem Residuum von $\langle\langle X; Y; Z, U\rangle\rangle$:[5]

$$M^{xy}_{J\leftarrow 0} = \frac{1}{2}\hat{P}^{xy}\left(\bar{E}^J \mathbf{B} t^{(x)} t^{(y)} + \bar{E}^J \mathbf{A}^{(x)} t^{(y)}\right), \tag{4.56}$$

$$M^{xy}_{0\leftarrow J} = \mathbf{G} t^{(x)} t^{(y)} E^J + \hat{P}^{(xy)}\Big(\mathbf{F}^{(x)} t^{(y)} E^J + \frac{1}{2}\bar{M}^J[\mathbf{B} t^{(x)} t^{(y)} + \mathbf{A}^{(x)} t^{(y)}] + \bar{t}^{(x)}[\mathbf{B} t^{(y)} + \mathbf{A}^{(y)}] E^J\Big), \tag{4.57}$$

wobei $\bar{E}^J$ und E^J die linken und rechten Eigenvektoren der Jacobi-Matrix sind, die den Zustand J beschreiben.
Vergleicht man Gl. (4.56) und (4.57) mit Gl. (4.55), so fällt auf, dass die zweifache Ableitung der Clusteramplituden aus den Ausdrücken entfallen ist. Dies wird durch die Einführung des zusätzlichen Lagrange-Multiplikators $\bar{M}^J$ ermöglicht.[5] Die verbleibenden Terme können durch vergleichsweise leichte Modifikationen einer Implementierung von zweiten Ableitungen der Energie erhalten werden, nicht zuletzt, weil die ersten Ableitungen der Clusteramplituden $t^{(x)}$ bereits vorhanden sind. Hierauf aufbauend können die ersten Ableitungen der Lagrange-Multiplikatoren (für einige Grundlagen siehe Abschnitt 2.2.3) implementiert werden, die von $t^{(x)}$ abhängig sind. Die Kontraktionen mit der Matrix $\mathbf{B}$ ähneln sehr denjenigen mit der Matrix $\mathbf{F}$ (siehe Abschnitt 4.6) und können mit derselben Programminfrastruktur behandelt werden. Die Kontraktionen der Matrix $\mathbf{G}$ schließlich können durch Vereinfachung der Kontraktion von $\mathbf{F}$ erhalten werden.
Aus den Übergangsmatrixelementen $M^{xy}_{J\leftarrow 0}$ und $M^{xy}_{0\leftarrow J}$ können die Übergangsraten für z.B. linear polarisiertes Licht S_{0J} berechnet werden gemäß

$$S_{0J} = \frac{1}{15}\sum_{\mu\nu}\left(M^{\mu\mu}_{J\leftarrow 0} M^{\nu\nu}_{0\leftarrow J} + M^{\mu\nu}_{J\leftarrow 0} M^{\mu\nu}_{0\leftarrow J} + M^{\mu\nu}_{J\leftarrow 0} M^{\nu\mu}_{0\leftarrow J}\right), \tag{4.58}$$

werden, wobei über die Elemente $\mu, \nu = \{x, y, z\}$ des Dipoloperators summiert wird.[90]

4.9. Zusammenfassung und Perspektiven

Es wurden zweite Ableitungen der CC2-Lagrange-Funktion gebildet und unter Berücksichtigung der RI-Näherung ausgewertet. Hieraus wurden Ausdrücke für die Beschreibung von Eigenschaften zweiter Ordnung entwickelt, die in der Lage sind, sowohl Orbitalrelaxation als auch Veränderungen der Atomorbitalbasis zu beschreiben und die damit zur Berechnung von molekularen Hesse-Matrizen und anderen Moleküleigenschaften zweiter Ordnung ein-

gesetzt werden können. Sämtliche CC2-Ausdrücke lassen sich zu MP2-Ausdrücken vereinfachen. Damit liegt die erste Coupled Cluster- und MP2-Implementierung von molekularen Hesse-Matrizen vor, die sich die RI-Näherung zunutze macht. Leichte Modifikationen ermöglichen darüber hinaus die Berechnung von Zweiphotonen-Übergangsmatrixelementen. Der vorgestellte Ansatz eröffnet die Möglichkeit der Erweiterung auf orbitalrelaxierte und unrelaxierte Eigenschaften angeregter Zustände (für CC2). Hierzu wäre es notwendig, Ableitungen der die angeregten Zustände beschreibenden Eigenvektoren der Jacobi-Matrix zu implementieren. Auch eine Implementierung weiterer Dichten wäre hierfür nötig. Letztere kann auf bereits bestehenden Implementierungen für die Gradienten angeregter Zustände aufbauen. Für die effiziente Behandlung bestimmter molekularer Eigenschaften wäre außerdem eine asymmetrische Formulierung der Ableitungen von Vorteil. Hierfür wäre es notwendig, die Berechnung gestörter Lagrange-Multiplikatoren auf orbitalrelaxierte Fälle zu erweitern und weitere gestörte Dichten zu implementieren.

5. Implementierung

In diesem Kapitel wird zunächst schematisch der Ablauf der Berechnung einer molekularen Hesse-Matrix zusammengefasst. Anschließend werden einige Ausschnitte daraus näher erläutert, namentlich die Berechnung der Einteilchendichten $D^{\eta,(x)}$ und Strategien zur effizienten Kontraktion von Zweiteilchendichten. Sämtliche Implementierungen erfolgten im `ricc2`-Modul des Programmpaketes TURBOMOLE. Wie bereits mehrfach erwähnt lag besonderes Augenmerk darauf, die Abspeicherung von mit N^4 skalierenden Intermediaten komplett zu vermeiden und im Hauptspeicher lediglich mit N^2 skalierende Intermediate zu halten. N ist dabei ein Maß für die Basissatzgröße. Ein grobes Ablaufschema einer kompletten Berechnung von molekularen Hesse-Matrizen ist in Abb. 5.1 dargestellt.

5.1. Berechnung der Einelektronendichten $D^{\eta,(x)}$

Für die Formulierung der Einelektronendichten $D^{\eta,(x)}$ (Definitionen siehe Tabelle 4.1) ist es nicht möglich, ausschließlich durch Verwendung der RI-Näherung die Abspeicherung von mit N^4 skalierenden Zwischengrößen zu umgehen. Die Definitionen der besetzt-besetzt- und der virtuell-virtuell-Blöcke enthalten jeweils Kontraktionen der Doubles-Lagrange-Multiplikatoren mit den gestörten Doubles-Amplituden:

$$D_{ij}^{\eta,(x)} = -\sum_{a} \bar{t}_{aj} t_{ai}^{(x)} - \sum_{abk} \bar{t}_{jk}^{ab} t_{ik}^{ab,(x)}, \tag{5.1}$$

$$D_{ab}^{\eta,(x)} = \sum_{i} \bar{t}_{ai} t_{bi}^{(x)} + \sum_{cij} \bar{t}_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc,(x)} \tag{5.2}$$

Ähnliche Ausdrücke kommen auch in der Definition der entsprechenden Grundzustandsdichten vor. Dort handelt es sich jedoch um Transformationen der Doubles-Lagrange-Multiplikatoren mit den ungestörten Clusteramplituden. Dementsprechend sind an diesen Termen zwei 4-Index-Intermediate (Amplituden und Lagrange-Multiplikatoren) beteiligt. Tauscht man jedoch die ungestörten Clusteramplituden gegen ihre gestörten Analoga aus, so erhält man einen Ausdruck, der von drei 4-Index-Intermediaten abhängt: Den ungestörten Doubles Lagrange-Multiplikatoren $\bar{t}_{ij}^{ab}$, den gestörten Doubles-Clusteramplituden $t_{ij}^{ab,(x)}$ und den ungestörten Doubles-Clusteramplituden t_{ij}^{ab}, die zur Berechnung von $t_{ij}^{ab,(x)}$ benötigt werden. Durch Einsetzen von Gl. (4.24) und Gl. (4.21) in Gl. (5.2) kann man dann

- Berechne MP2- und ggf. CC2-Grundzustandsenergie
- Berechne $F^{[x]}$ (siehe Abschnitt 4.2) und löse lineares Gleichungssystem für $\kappa^{(x)}$
- Berechne $\bar{t}_{\mu_1}$ (Ref. 54, nur CC2)
- Berechne $\xi^{(x),\text{eff}}$ (siehe Abschnitt 4.3) und löse lineares Gleichungssystem für $t_{\mu_1}^{(x)}$ (nur CC2)
- Berechne Grundzustandsdichten (Ref. 54)
- Berechne molekularen Gradienten (Ref. 55), $\langle (S^{[xy]}, \hat{H}) \rangle$ sowie die Kontaktionen von zweifach abgeleiteten Integralen (Beiträge zu $\langle H^{[xy]} \rangle$, siehe Abschnitt 4.5)
- Berechne die Dichten $D^{\eta,(x)}$ und auf $\hat{d}^{\eta,(x)}$ basierende Intermediate (siehe Abschnitt 4.4 und 5.1)
- Berechne die Kontraktion $\sum_{pt} U_{pt}^{(y)} F_{pt}^{\text{eff},\eta,(x),p}$ aus den Intermediaten aus $\hat{d}^{\eta,(x)}$.
- Berechne Intermediate für $\langle (U^{(x)}, \hat{H}^{[y]}) \rangle$ und Beiträge zu $\langle \hat{H}^{[xy]} \rangle$, die von einfach abgeleiteten Integralen abhängen (siehe Abschnitt 4.5 und 5.2)
- Addiere Beiträge aus $d^{\eta,(x)}$ und $\langle \hat{H}^{[xy]} \rangle$ und kontrahiere sie mit abgeleiteten Integralen.
- Berechne $F^{\text{eff},[x]}$ und kontrahiere es mit $U^{(y)}$
- Berechne die Intermediate für $\langle (U^{(x)}, (U^{(y)}, H)) \rangle$
- Berechne effektiven Fock-Matrizen für $\langle (U^{(x)}, (U^{(y)}, \hat{H}) \rangle$ (siehe Abschnitt 4.5 und 5.2)
- Führe die Kontraktionen der effektiven Fock-Matrizen aus und berechne $\langle ((U^{(y)}, S^{[x]}), \hat{H})) \rangle$
- Kontrahiere die Matrix $\mathbf{F}$ mit $t^{(x)}$ und $t^{(y)}$ (siehe Abschnitt 4.6, nur CC2)

Abbildung 5.1.: Schematischer Ablauf einer Berechnung der molekularen Hesse-Matrix.

den Ausdruck

$$D_{ab}^{\eta,(x)} = \sum_i \bar{t}_{ai} t_{bi}^{(x)} - \sum_{cij} \bar{t}_{ij}^{ac} \underbrace{\frac{\hat{P}_{ij}^{bc}\left(\sum_d t_{ij}^{bd} V_{cd}^{(x)} - \sum_k t_{ik}^{bc} V_{kj}^{(x)} + \sum_Q \hat{B}_{bi}^{Q,(x)} \hat{B}_{cj}^{Q}\right)}{\epsilon_b - \epsilon_i + \epsilon_c - \epsilon_j}}_{=t_{ij}^{bc,(x)}} \tag{5.3}$$

erhalten. $V_{pq}^{(x)}$ ist dabei ein gestörtes Einteilchenintermediat. Eine Definition von $\hat{B}^{Q,(x)}$ ist in Tabelle A.1 angegeben. Wird Orbitalrelaxation berücksichtigt, so ist $V_{pq}^{(x)}$ die Fock-Matrix, die aus Elementen des effektiven, gestörten Hamilton-Operators $\hat{J}^x$ aufgebaut ist (siehe Gl. (4.22) bzw. (4.16)). Ohne Orbitalrelaxation stellt $V_{pq}^{(x)}$ die gestörten Einelektronenintegrale in der ähnlichkeitstransformierten MO-Basis dar. In Gl. (5.3) existieren drei verschiedene 4-Index-Intermediate mit vier verschiedenen Indexquadrupeln: $\bar{t}_{ij}^{ac}$ und $t_{ij}^{cb,(x)}$ als direkt an der Kontraktion beteiligte Variable und t_{ij}^{bd} sowie t_{kj}^{bc} zur Berechnung von $t_{ij}^{bc,(x)}$. Für den besetzt-besetzt-Block gelten analoge Ausdrücke. Alle diese Variablen sollen im Bedarfsfall on-the-fly berechnet und sofort kontrahiert werden, was aber unter der Maßgabe, nur mit N^2-skalierende Intermediate im Hauptspeicher und mit N^3-skalierende Intermediate auf der Festplatte zu halten, nicht möglich ist. Um diese Vorgaben zu erfüllen, ist eine Zerlegung von Gl. (5.3) notwendig.

5.1.1. Laplace-Zerlegung

Für die bereits angesprochene Zerlegung ergeben sich verschiedene Möglichkeiten. Pedersen et al. verwenden hierfür eine Cholesky-Zerlegung der Zweielektronenintegrale.[34] Einfacher zu implementieren ist jedoch eine Laplace-Zerlegung des Nenners im Ausdruck für die Doubles-Amplituden (Gl. (3.6)). Diese Methode wird im Folgenden verwendet. Hierzu wird der Nenner als Integral einer Exponentialfunktion

$$\frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} = \int_0^\infty e^{-(\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j)t} dt \tag{5.4}$$

dargestellt, wobei t die Integrationsvariable der Laplace-Funktion ist. Dieses Integral lässt sich nun numerisch annähern.[61] t_m sind dann die Stützstellen der Laplace-Integration, von denen M vorliegen, die jeweils mit dem Gewicht w_m in die Entwicklung

$$\int_0^\infty e^{-(\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j)t} dt \approx \sum_{m=1}^{M} w_m e^{-(\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j)t_m} \tag{5.5}$$

eingehen. Diese Funktion kann nun in Faktoren für einzelne Orbitale oder besetzt-virtuell-Paare zerlegt werden:

$$\frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} = \int_0^\infty e^{-(\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j)t} dt \approx \sum_{m=1}^{M} w_m e^{-(\epsilon_a - \epsilon_i)t_m} e^{-(\epsilon_b - \epsilon_j)t_m}. \tag{5.6}$$

Setzt man Gl. (5.6) in die Definition der Doubles-Clusteramplituden (Gl. (3.6)) ein, so lassen sich Intermediate formulieren, die jeweils aus einem B-Intermediat und einem Teil des zerlegten Nenners bestehen:[91]

$$t_{ij}^{ab} = -\frac{\sum_Q \hat{B}_{ai}^Q \hat{B}_{bj}^Q}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} \approx \sum_{Q,m} \omega_m \hat{K}_{ai}^{Q,m} \hat{K}_{bj}^{Q,m} \tag{5.7}$$

$$\text{mit: } \hat{K}_{ai}^{Q,m} = \hat{B}_{ai}^Q e^{-(\epsilon_a - \epsilon_i)t_m}. \tag{5.8}$$

Setzt man nun Gl. (5.7) in Gl. (5.3) ein, so kann man eines der $\hat{K}$-Intermediate mit einem gestörten Einelektronenintermediat $V^{(x)}$ kombinieren:

$$D_{ab}^{\eta,(x)} = \sum_i \bar{t}_{ai} t_{bi}^{(x)} - \sum_{cij} \bar{t}_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc,(x)} \tag{5.9}$$

$$t_{ij}^{bc,(x)} = -\frac{\hat{P}_{ij}^{bc} \sum_Q \left(\sum_m \hat{K}_{bi}^{Q,m} \bar{K}_{cj}^{Q,m} + \hat{B}_{bi}^{Q,(x)} \hat{B}_{cj}^Q \right)}{\epsilon_b - \epsilon_i + \epsilon_c - \epsilon_j}, \tag{5.10}$$

$$\text{mit: } \bar{K}_{ai}^{Q,m} = \sum_b \hat{K}_{bi}^{Q,m} V_{ab}^{(x)} - \sum_j \hat{K}_{aj}^{Q,m} V_{ji}^{(x)}. \tag{5.11}$$

Dadurch kann ein besetzter Index vollständig aus Gl. (5.3) entfernt werden, so dass eine Berechnung des entsprechenden Dichteblocks nun mit den genannten Anforderungen an Speicher- und Festplattenbedarf möglich ist. Nach derselben Methode kann auch auch der besetzt-besetzt Block der Dichte D^η ausgedrückt werden.

Wie in Abschnitt 6.1 gezeigt wird, lässt sich in der Regel bereits mit einer vergleichsweise kleinen Anzahl M von Laplace-Stützstellen eine hohe Genauigkeit erzielen. M ist daher in fast allen Fällen bedeutend kleiner als die Anzahl der Basisfunktionen. Dies lässt sich nicht zuletzt dadurch erklären, dass M nicht von der Systemgröße abhängt. Daher skaliert der Speicherplatzbedarf der Intermediate K wie für die B-Intermediate mit $\mathcal{O}(N^3)$. Auch wenn sich auf diesem Wege Speicherplatzbedarf und Rechenzeit bei der Berechnung der gestörten Einteilchendichten deutlich reduzieren lassen, stellt sie den zeitintensivsten Teil der Rechnung dar. Ein grobes Ablaufschema der Berechnung des Beitrages zu den Dichten $D^{\eta,(x)}$ ohne Orbitalrelaxation ist in Abb. 5.2 dargestellt.

5.1.2. Diagonale gestörte Fock-Matrix

Sofern es sich bei $V^{(x)}$ um die Fock-Matrix $F[\hat{J}^x]$ handelt (orbitalrelaxierte Störung), so ist es oft möglich, die Zahl der Indexquadrupel in Gl. (5.3) zu reduzieren, indem man $V^{(x)}$ diagonalisiert. In diesem Fall kann die Transformation der Doubles-Clusteramplituden auf die Multiplikation mit einem Element einer Diagonalmatrix reduziert werden. Um $F[\hat{J}^x]$ diagonalisieren zu können, müssen der besetzt-besetzt- und der virtuell-virtuell-Block der gestörten Orbitalrotationsparameter $\kappa^{(x)}$ (siehe 4.2) berechnet werden, was anhand der von Jørgensen et al. berichteten Ausdrücke möglich ist.[73] Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass das zu berechnende Molekül keine entarteten oder nahezu entarteten Orbitale aufweist. Andernfalls können sich numerische Instabilitäten ergeben.[81] In diesem Fall lautet der Ausdruck für den virtuell-virtuell-Block von D^{η}:

$$D_{ab}^{\eta,(x)} = \sum_{i} \bar{t}_{ai} t_{bi}^{y} - \sum_{cij} \bar{t}_{ij}^{ac} \underbrace{\frac{\hat{P}_{ij}^{bc}\left(t_{ij}^{bc}\epsilon_c^{(x)} - t_{ij}^{bc}\epsilon_j^{(x)} + \sum_Q \hat{B}_{bi}^{Q,(x)}\hat{B}_{cj}^{Q}\right)}{\epsilon_b - \epsilon_i + \epsilon_c - \epsilon_j}}_{=t_{ij}^{bc,x,\mathrm{rel}}}. \tag{5.12}$$

Im Vergleich zu Gl. (5.3) wurden dabei die Fock-Matrixelemente $F[\hat{J}^x]_{cd}$ und $F[\hat{J}^x]_{kj}$ gegen die Diagonalelemente $\epsilon_c^{(x)}$ und $\epsilon_j^{(x)}$ ausgetauscht.
Bei Rechnungen, die keine Orbitalrelaxation berücksichtigen, enthält die Definition der gestörten Doubles-Amplituden keine Fock-Matrix, so dass eine Diagonalisierung nicht möglich ist. In diesen Fällen ist die numerische Laplace-Transformation zwingend notwendig. Die Rechenzeit für die Dichte $D^{\eta,(x)}$ hängt dann linear ab von der Anzahl der Stützstellen. Der Fall einer Berechnung mit diagonaler gestörter Fock-Matrix, die wenn möglich (Orbitalrelaxation, keine Entartung) die Methode der Wahl ist, entspricht im Rechenaufwand der Verwendung einer einzigen Stützstelle. Neben einer vollständigen Diagonalisierung von $F[\hat{J}^x]$ wäre eine Effizienzsteigerung auch durch eine teilweise kanonische Behandlung nach Ref. 52 möglich, die aber zur Zeit nicht implementiert ist. Auch die Implementierung eines semikanonischen Ansatzes, wie er bereits mehrfach für MP2[75,92] und CC2[93] in der Literatur diskutiert wurde, ist möglich.

5.2. Effiziente Kontraktion von Zweiteilchendichten mit Ableitungen der Integrale

Bei der Beschreibung der Kontraktionen der Zweiteilchendichten $d^{\eta,(y)}$ (Abschnitt 4.4) und der Zweiteilchenbeiträge zum Term $\langle \hat{J}^{xy} \rangle$ (Abschnitt 4.5) wurden die 3-Index-Dichten $\Delta^{Q,\eta,(y)}$ und $\Delta^{Q,[y]}$ eingeführt, um 4-Index-Terme aus den jeweiligen Ausdrücken zu eliminieren. Nichtsdestotrotz soll auch die Abspeicherung dieser Größen vermieden werden,

- berechne $\hat{K}_{ai}^{Q,m}$, $\bar{K}_{ai}^{Q,m,x}$, $\bar{B}_{ai}^{Q}$
- loop i, j
  - $(bi\bar{|}cj) = \hat{P}_{ij}^{bc}\bar{B}_{bi}^{Q}\hat{B}_{cj}^{Q}$
  - $(bi\bar{|}cj) += \hat{P}_{ij}^{bc}\bar{K}_{bi}^{Q,m,x}\hat{K}_{cj}^{Q,m}$
  - $t_{ij}^{bc,x} = -(bi\bar{|}cj)(\epsilon_b - \epsilon_i + \epsilon_c - \epsilon_j)^{-1}$
  - $\bar{t}_{ij}^{ac} = \left(2(ai\breve{|}cj) - (aj\breve{|}cj)\right)(\epsilon_i - \epsilon_a + \epsilon_j - \epsilon_c)^{-1}$
  - $D_{ab}^{\eta} += \bar{t}_{ij}^{ac}t_{ij}^{bc,x}$
  - $\bar{D}_{ai}^{\eta} -= \left(2t_{ij}^{ab,x} - t_{ji}^{ab,x}\right)\bar{t}_{bj}$
- end loop i, j

Abbildung 5.2.: Ablaufschema des aufwändigsten Teils der Dichteberechnung

da sie einen noch immer sehr hohen Platzbedarf haben. Im Falle des in Abschnitt 8.3.3 in der Basis cc-pVDZ behandelten Lanosterolmoleküls würde die Abspeicherung aller Dichten vom Typ $\Delta^{Q,\eta,(y)}$ und $\Delta^{Q,[y]}$ 4.1 TB Festplattenspeicher und entsprechend lange Lese- und Schreibzugriffszeiten erfordern.

Formt man die Kontraktionen dieser Dichten allerdings analog dem Vorgehen in Ref. 55 um, so lässt sich die Kontraktion von $\Delta^{Q,\eta,(y)}$ in eine Kontraktion von vier Intermediaten vom Typ Γ mit gestörten 3-Index-Zweielektronenintegralen umschreiben. Für die Kontraktion von $\Delta^{Q,[y]}$ sind weitere drei Intermediate vom Typ Γ erforderlich. Diese Intermediate haben im Gegensatz zu $\Delta^{Q,\eta,(y)}$ und $\Delta^{Q,[y]}$ nicht zwei Indices, die über die volle MO-Basis laufen. Stattdessen tragen sie einen besetzten MO-Index und einen AO-Index und haben dadurch einen deutlich geringeren Speicherplatzbedarf. Die Ausdrücke bekommen dabei folgendes Aussehen:

$$\sum_{pqQ}\Delta_{pq}^{Q,\eta,(y)}\sum_{\alpha\beta P}\Lambda_{\alpha p}^{p}\Lambda_{\beta q}^{h}(\alpha\beta|P)^{[x]}V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} = \sum_{\alpha\beta Q}\sum_{j}\left(\Lambda_{\alpha j}^{p}\tilde{\Gamma}_{j\beta}^{Q,\eta,(y)} + \breve{\bar{\Gamma}}_{j\alpha}^{Q,\eta,(y)}\Lambda_{\beta j}^{h} + \breve{\Gamma}_{j\alpha}^{Q,\eta}\bar{\Lambda}_{\beta j}^{h} + \breve{\Lambda}_{\alpha j}^{p}\Gamma_{j\beta}^{*,Q,\eta,(y)}\right)(\alpha\beta|Q)^{[x]}, \tag{5.13}$$

$$\sum_{pqQ}\Delta_{pq}^{Q,[y]}\sum_{\alpha\beta P}\Lambda_{\alpha p}^{p}\Lambda_{\beta q}^{h}(\alpha\beta|P)^{[x]}V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} = \sum_{\alpha\beta Q}\sum_{j}\left(\Lambda_{\alpha j}^{p}\,\tilde{\Gamma}_{j\beta}^{Q,[y]} + \breve{\Gamma}_{j\alpha}^{Q,[y]}\,\Lambda_{\beta j}^{h} + \breve{\Lambda}_{\alpha j}^{p}\,\Gamma_{j\beta}^{*,Q,[y]}\right)(\alpha\beta|Q)^{[x]}. \tag{5.14}$$

Explizite Ausdrücke für die Intermediate vom Typ Γ sind in den Tabellen A.4 und A.5 aufgeführt. Neben ihrer Verwendung zur Kontraktion mit den gestörten 3-Index-Integralen werden diese Intermediate auch zur Berechnung der jeweiligen effektiven Fock-Matrizen und der im Abschnitt 4.4 und 4.5 erwähnten 2-Index-Zweiteilchendichten verwendet.

Insgesamt werden damit in den Gl. (5.13) und (5.14) sieben verschiedene Γ-Intermediate benötigt. Zur Kontraktion mit den Ableitungen der 3-Index-Integrale werden die jeweils gleichartigen Γ-Intermediate (also z.B. $\tilde{\Gamma}^{Q,\eta,(y)}_{j\beta}$ und $\tilde{\Gamma}^{Q,[y]}_{j\beta}$) addiert. Im Falle des Lanosterols reduziert sich damit der Bedarf an Festplattenplatz auf 1.9 TB für CC2 und auf 530 GB für MP2 (im MP2 sind lediglich die Intermediate $\tilde{\Gamma}^{Q,\eta,(y)}_{j\beta}$ und $\breve{\Gamma}^{Q,[y]}_{j\alpha}$ verschieden von 0), was einer Reduktion auf ca. ein Achtel des ursprünglichen Wertes entspricht. Bei größeren Basissätzen (kleineres Verhältnis der Anzahl besetzter Orbitale zur Gesamtzahl an Basisfunktionen) fällt die Reduktion des Speicherplatzbedarfs noch deutlich größer aus (z.B. [2.2]-Paracyclophan mit cc-pVTZ: von 305 GB auf 17 GB für MP2 und 61 GB für CC2).

Die in Gl. (5.13) und (5.14) dargestellten Kontraktionen werden, ebenso wie diejenigen der ungestörten Dichten mit den zweiten Ableitungen der Integrale (siehe Gl. (4.42)), mit Hilfe integraldirekter Algorithmen in der Basis der kartesischen Atomorbitale durchgeführt. Ableitungen nach der Molekülgeometrie werden dabei in Form von Auslenkungen aller Atome nach allen drei Raumrichtungen („kartesische Verzerrungen") behandelt. In dieser Darstellungsform kann die Berechnung von geometrischen Ableitungen der Integrale besonders effizient gestaltet werden, weil sich nur dann von Null verschiedene Integrale ergeben, wenn mindestens eine der am Integral beteiligten AO-Basisfunktionen an einem von der Verzerrung betroffenen Atom zentriert ist. Für alle anderen Kontraktionen werden symmetrieadaptierte Verzerrungen der Geometrie verwendet, da diese neben der Ausnutzung der Molekülsymmetrie zur Effizienzsteigerung auch die Möglichkeit bieten, die Anteile von Translation und Rotation auszuprojizieren und so die Anzahl der für eine Berechnung der Hesse-Matrix zu berechnenden Störungen um sechs bzw. fünf (für lineare Moleküle) zu reduzieren.

Die Γ-Intermediate aus Gl. (5.14) werden auch für die Berechnung der effektiven Fock-Matrix für den Erwartungswert $\langle(U^{(y)}, \hat{H}^{[x]})\rangle$ benötigt (siehe Gl. (4.46) und Tabelle A.5). Die Ausdrücke für die effektiven Fock-Matrizen, die im Zuge der Berechnung des Erwartungswertes $\langle(U^{(y)}, U^{(x)}, \hat{H})\rangle$ formuliert werden, sind denen für $\langle(U^{(y)}, \hat{H}^{[x]})\rangle$ sehr ähnlich (siehe Tabelle A.5). Für ihre Berechnung werden ebenfalls Intermediate vom Γ-Typ benötigt, die in Tabelle A.5 aufgeführt sind. Eine gemeinsame Behandlung dieser Ausdrücke ist allerdings nicht möglich, weil die nur mit Integralen von $\hat{H}^{[x]}$) gebildeten Γ-Intermediate für die Kontraktion in Gl. (5.14) gebraucht werden. Es ist daher notwendig, die Γ-Intermediate für $\langle(U^{(y)}, U^{(x)}, \hat{H})\rangle$ und $\langle(U^{(y)}, \hat{H}^{[x]})\rangle$ getrennt zu berechnen. Hierzu müssen die Routinen, die die entsprechenden Intermediate berechnen, zweimal durchlaufen werden – einmal für die Integrale des Operators $\hat{H}^{[x]}$ und einmal für Integrale des Operators $\hat{\mathcal{J}}^{y}$ (siehe Gl. (4.47)). Auf diesem Wege kann die größtmögliche Übereinstimmung mit der vorhandenen Programminfrastruktur realisiert werden.

5.3. Zusammenfassung

Es wurden zwei Techniken vorgestellt, um die Berechnung von Eigenschaften zweiter Ordnung effizienter zu gestalten. Die Berechnung der gestörten Einteilchendichten, die den zeitintensivsten Schritt der Rechnung darstellt, kann optimiert werden, indem man eine numerische Laplace-Transformation des Orbitalenergienenners einführt. Nichtsdestotrotz bleibt diese Operation der zeitintensivste Rechnungsschritt. Wird Orbitalrelaxation behandelt und liegen keine nahentarteten Orbitale vor, so ist es auch möglich, die an der Berechnung beteiligte gestörte Fock-Matrix zu diagonalisieren, die Laplace-Transformation zu umgehen und die Rechnung so noch effizienter zu gestalten.
Darüber hinaus wurde dargelegt, wie durch Umformulierung der in Kapitel 4 vorgestellten Arbeitsgleichungen eine besonders effiziente Kontraktion von Zweiteilchendichten mit gestörten Integralen realisiert werden kann. Durch Formulierung von 3-Index-Zwischengrößen, die jeweils einen besetzten und einen AO-Index sowie einen Index der Auxiliarbasis tragen, kann der Bedarf an Festplattenplatz gegenüber den ursprünglichen Formulierungen drastisch gesenkt werden. Für den Fall von MP2-Rechnungen reduziert sich der Bedarf an Festplattenspeicher noch einmal um den Faktor 3.5, da in diesem Fall nicht sieben sondern nur zwei derartige Intermediate pro Störung benötigt werden.

6. Fehlerquellen und Genauigkeit

Dieses Kapitel befasst sich mit der Untersuchung verschiedener Fehlerquellen für Moleküleigenschaften, die von der ersten Ableitung der Clusteramplituden oder der Lagrange-Multiplikatoren abhängen. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf den Fehler gerichtet, der durch die im Kapitel 5 beschriebene, numerische Laplace-Transformation verursacht wird. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel für die Polarisierbarkeiten eine Studie zu Basissatzverhalten und RI-Fehler präsentiert, die es erlaubt, diese beiden Fehler zueinander in Bezug zu setzen. Anhand der Hesse-Matrix wurde außerdem der Fehler untersucht, der durch die iterative Lösung der CPHF-Gleichungen (siehe Abschnitt 4.2) verursacht wird. Auf eine eingehende Studie zu den optischen Rotationsdispersionen wurde wegen der engen Verwandtschaft mit den Polarisierbarkeiten verzichtet.

6.1. Laplace-Fehler

6.1.1. Grundlegendes

Die Stützstellen t_m in Gl. (5.5) werden durch Minimierung des Laplace-Fehlerfunktionals

$$F^{\mathrm{Lap}}(t_m, w_m) = \int_{\Delta\epsilon_{\min}}^{\Delta\epsilon_{\max}} \left(\frac{1}{x} - \sum_{m}^{M} w_m e^{-x t_m} \right)^2 dx \tag{6.1}$$

bestimmt. Die beiden Größen $\Delta\epsilon_{\max}$ und $\Delta\epsilon_{\min}$ sind der maximale und der minimale Wert, den der Term $2(\epsilon_a - \epsilon_i)$ in den Exponenten in Gl. (5.5) annehmen kann. Dementsprechend gilt:

$$\Delta\epsilon_{\max} = 2 \cdot (\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min}), \tag{6.2}$$

$$\Delta\epsilon_{\min} = 2 \cdot (\epsilon_{\mathrm{LUMO}} - \epsilon_{\mathrm{HOMO}}), \tag{6.3}$$

wobei $\epsilon_{\max}$ die höchste Energie eines virtuellen und $\epsilon_{\min}$ die tiefste Energie eines besetzten Orbitals ist, die in die Korrelationsrechnung eingeht.

Die Implementierung der numerischen Bestimmung der Laplace-Stützstellen sowie der entsprechenden Gewichte ω_m im TURBOMOLE geht auf Winter et al. zurück.[91] Die Stütz-

stellen werden durch Minimierung von F^{Lap} bis auf einen voreingestellten Wert bestimmt. Der Wert von F^{Lap} ist ein Maß für den Laplace-Fehler.[94,95]

Ein niedrigerer Wert für F^{Lap} geht einher mit einer höheren Genauigkeit aber auch einer höheren Zahl von Stützstellen. Damit wirkt er sich deutlich auf die Rechenzeit aus, da die Anzahl der Rechenschritte bei der Berechung der gestörten Einteilchendichten linear von der Zahl der Stützstellen abhängt (siehe Gl. (5.9)). Deswegen soll bestimmt werden, wie F^{Lap} zu wählen ist, um eine gute Genauigkeit bei möglichst geringen Rechenkosten zu erreichen.

6.1.2. Polarisierbarkeiten

Für die Berechnung der Polarisierbarkeiten im orbital-unrelaxierten Formalismus war es von Interesse, einen Zusammenhang zwischen F^{Lap} und dem Konvergenzkriterium für die iterative Lösung des linearen Gleichungssystems für die gestörten Clusteramplituden T_{LRE} (Gl. (2.42)) zu finden. Eine solche Beziehung ermöglicht es, die beiden Kriterien in Abhängigkeit voneinander zu wählen, um eine gute Balance der Fehler zu erhalten. T_{LRE} entspricht der Forderung, dass

$$||(\mathbf{A}^{\mathrm{eff}} - \omega\mathbf{1})t^{(x)} - \xi^{(x),\mathrm{eff}}|| \leq T_{\mathrm{LRE}}. \tag{6.4}$$

Die Testrechnungen erfolgten an drei aromatischen Molekülen. Als Referenz zur Bestimmung des Laplace-Fehlers diente eine Rechnung, die mit sehr niedrigen Werten für F^{Lap} (kleiner als 10^{-20}) und T_{LRE} (kleiner als 10^{-10}) durchgeführt wurde. Im Folgenden wird jeweils die größte Komponente des Polarisierbarkeitstensors untersucht, wobei das Koordinatensystem so gewählt wurde, dass der Polarisierbarkeitstensor diagonal ist. Die untersuchte Tensorkomponente wird im Folgenden als α_{max} bezeichnet.

Zur Auswertung wurden relative Fehler bestimmt. Die Beträge der relativen Fehler wurden in Abhängigkeit von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ aufgetragen. Die Auftragungen für die drei Moleküle Thiophen, *p*-Nitroanilin und Naphthacen sind in Abb. 6.1, 6.2 und 6.3 dargestellt. In allen Rechnungen wurden Core-Orbitale eingefroren und der Basissatz aug-cc-pVTZ[96,97] mit entsprechend optimiertem Auxiliarbasissatz[98] verwendet. Es zeigt sich dabei, dass der Laplace-Fehler auch für große Werte von F^{Lap} sehr klein ist. Schon bei nur zwei Stützstellen findet man eine Abweichung von unter deutlich unter 1%.

Die Kurven in den Abbildungen haben für Werte von $F^{\mathrm{Lap}} > 10^{-3}$ durchweg etwa lineare Verläufe. Beim *p*-Nitroanilin ist für $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} < 10^{-4}$ ein Abflachen aller Kurven auf einen etwa gleichen Wert für den relativen Fehler zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass sich die Genauigkeit in diesem Bereich durch Verringerung von F^{Lap} nicht weiter verbessern lässt. In allen drei Abbildungen ist außerdem zu sehen, dass die Kurven für $T_{\mathrm{LRE}} \geq 10^{-5}$ im Bereich $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} < 10^{-5}$ abflachen. In diesen Bereichen wird der Fehler durch die numerische

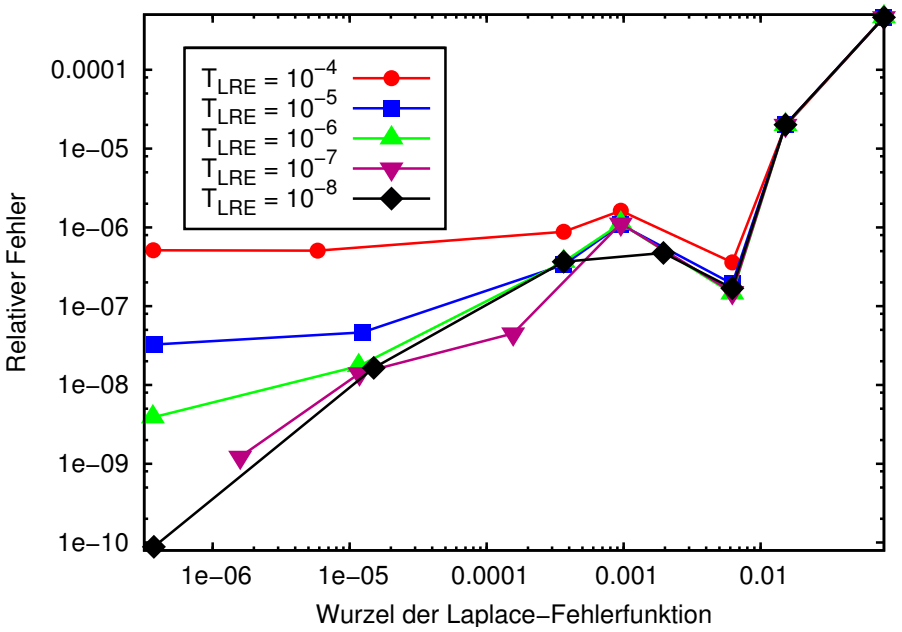


Abbildung 6.1.: Fehler in Polarisierbarkeiten durch numerische Lösung der Coupled Cluster-Responsegleichungen und numerische Laplace-Transformation für Thiophen.

Lösung der Response-Gleichungen dominiert, während er in den anderen Bereichen durch die Laplace-Transformation dominiert wird.
Für die obere Grenze des Gesamtfehlers $\Delta_\alpha^{\max}$ erhält man

$$\Delta_\alpha^{\max} \leq T_{\mathrm{LRE}} + 0.01\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}. \tag{6.5}$$

Der Beitrag des Laplace-Fehlers liegt damit zwei Größenordnungen unter dem Fehler, der aus der numerischen Lösung der Response-Gleichungen resultiert. Dementsprechend empfielt es sich, in einer Anwendungsrechnung den Wert für $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ zwei Größenordnungen höher zu setzen als T_{LRE}. Kleinere Werte für F^{Lap} würden zwar zu einer höheren Anzahl von Stützstellen und damit einer Verlängerung der Rechenzeit führen, könnten den Fehler aber nicht verringern, da man sich damit im Bereich der abgeflachten Kurven in der Fehlerdarstellung befinden würde.
Diese Beziehung wurde an einem kleinen Testsatz erprobt. Die Ergebnisse sind in Tabelle C.1 aufgeführt. Die Abweichungen wurden dabei jeweils zu einer Rechnung mit $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} = 10^{-9}$ und $T_{\mathrm{LRE}} = 10^{-6}$ gebildet. Man sieht aus den angegebenen Fehlern, dass die Abweichung in allen Fällen deutlich unter dem mit Gl. (6.5) abgeschätzten Maximalfehler liegt.
Es ist wichtig zu betonen, dass die Ergebnisse der hier vorgestellten Berechnungsreihe, die an nicht orbitalrelaxierten Polarisierbarkeiten durchgeführt wurde, nicht direkt auf or-

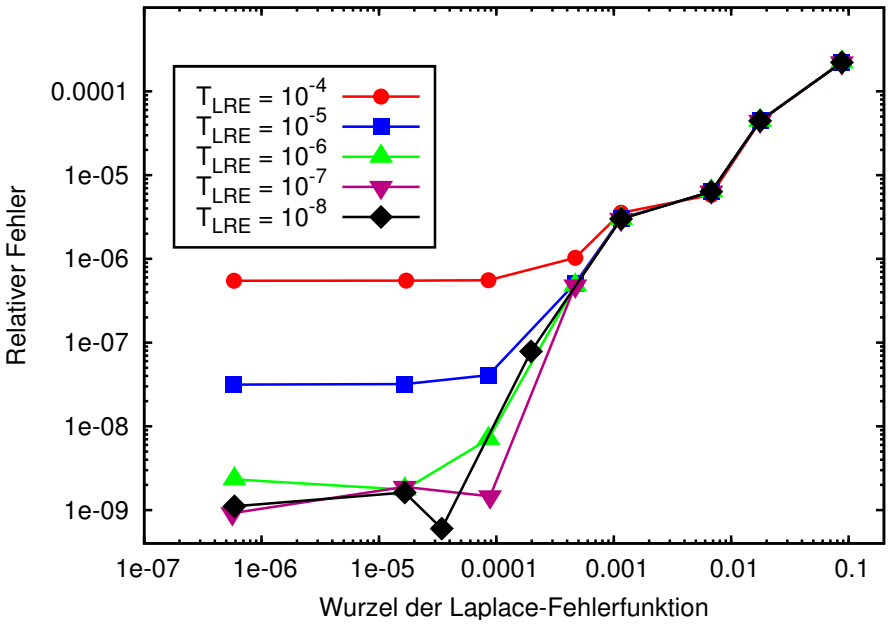


Abbildung 6.2.: Fehler in Polarisierbarkeiten durch numerische Lösung der Coupled Cluster-Responsegleichungen und numerische Laplace-Transformation für *p*-Nitroanilin.

bitalrelaxierte Polarisierbarkeiten übertragbar sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in orbitalrelaxierten Rechnungen ein Großteil der Polarisierbarkeit durch die Ableitungen der Orbitalrotationsparameter $\kappa^{(x)}$ beschrieben wird und nicht durch die Ableitungen der Clusteramplituden, die in nicht orbitalrelaxierten Rechnungen die gesamte Polarisierbarkeit beschreiben. Es ist daher anzunehmen, dass der Vorfaktor von F^{Lap} in Gl. (6.5) für orbitalrelaxierte Polarisierbarkeiten anders ausfallen wird.

6.1.3. Zweiphotonen-Absorptionsmatrixelemente

Für die Zweiphotonen-Absorptionsmatrixelemente war ebenfalls eine Beziehung zwischen T_{LRE} und F^{Lap} von Interesse, um F^{Lap} in Abhängigkeit von T_{LRE} bestimmen zu können. Es wurden die gleichen Kenndaten der Rechnung verwendet, wie für die Polarisierbarkeiten (eingefrorene Core-Orbitale, aug-cc-pVTZ-Basis und Auxiliarbasis). Die Berechungen wurden an Naphthacen und Thiophen durchgeführt.
Für die Fehleranalyse wurde jeweils das größte Matrixelement vom Typ $M^{\mu\nu}_{0\leftarrow J}$ (siehe Gl. (4.57)) verwendet. Der Fehler im komplementären Matrixelement $M^{\mu\nu}_{J\leftarrow 0}$ ist durchweg deutlich kleiner, weil es von weniger Intermediaten abhängt, die mit Hilfe der Laplace-Transformation berechnet werden.
Im Falle des Naphthacens wurde für die Fehlerbetrachtung der 2 ^1A_g-Zustand ausgewählt, weil dort das größte Absorptionsmatrixelement gefunden wurde. Beim Thiophen wurde

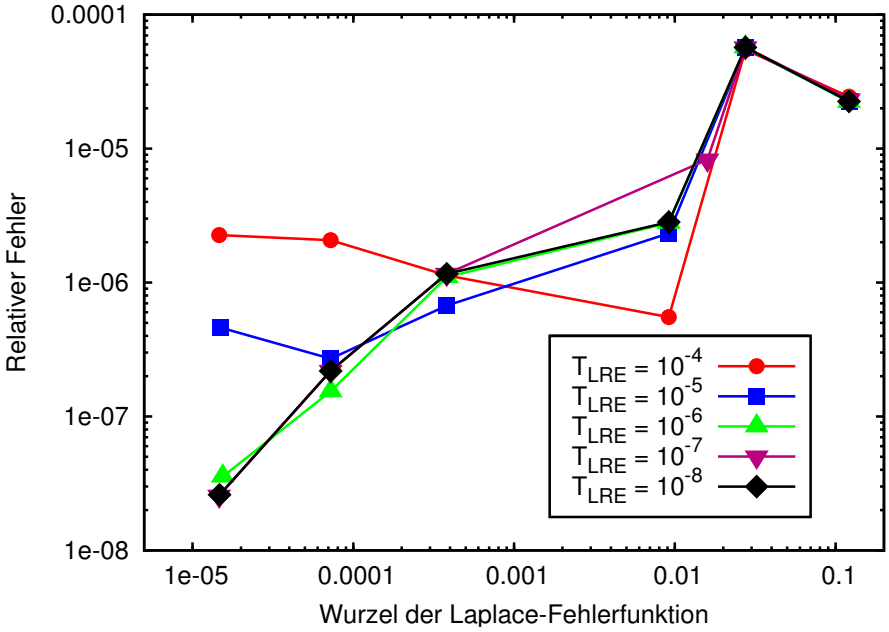


Abbildung 6.3.: Fehler in Polarisierbarkeiten durch numerische Lösung der Coupled Cluster-Responsegleichungen und der numerische Laplace-Transformation für Naphthacen.

der 2 $^1B_2$-Zustand untersucht, für den durch Variation des Basissatzes am Schwefelatom eine große Beteiligung des Schwefelatoms an der Anregung ermittelt werden konnte. Wie für die Polarisierbarkeiten wurden die relativen Fehler in Serien von gleichem T_{LRE} als Funktion von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ aufgetragen. Die Auftragungen für Thiophen und Naphthacen sind in den Abbildungen 6.4 und 6.5 gezeigt. Man findet auch hier, dass sich die Kurven für große T_{LRE} bei kleinen $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ abflachen und so eine Dominanz des Gesamtfehlers durch T_{LRE} anzeigen. Die obere Grenze des Gesamtfehlers $\Delta^{\mathrm{max}}_{\mathrm{TPA}}$ im größten Absorptionsmatrixelement lässt sich über

$$\Delta^{\mathrm{max}}_{\mathrm{TPA}} \leq 0.5 \cdot (T_{LRE} + \sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}) \tag{6.6}$$

ermitteln. Ein Vergleich von Gl. (6.5) und (6.6) zeigt, dass der Anteil von F^{Lap} am Gesamtfehler im Fall der Zweiphotonen-Absorptionsmatrixelemente deutlich größer ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Laplace-Transformation für eine größere Anzahl Beiträge zum Einsatz kommt als bei den Polarisierbarkeiten.
Grundsätzlich ist der Fehler, der von der Laplace-Transformation verursacht wird, allerdings auch hier ausgesprochen klein. Der größte beobachtete Fehler liegt in beiden Beispielen deutlich unter 1 % und ist damit mit den Abweichungen der Polarsierbarkeiten vergleichbar. Eine Genauigkeit in dieser Größenordnung ist für typische Anwendungen vollkommen ausreichend, so dass in den meisten Fällen sehr wenige Stützstellen genügen.

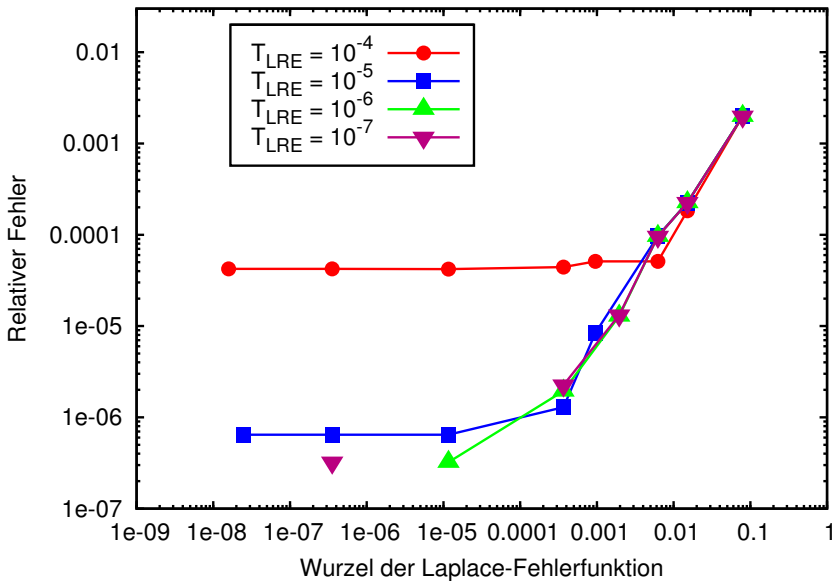


Abbildung 6.4.: Fehler in Zweiphotonen-Absorptionsmatrixelementen des 2 $^1B_2$-Zustandes von Thiophen durch numerische Lösung der Coupled Cluster-Responsegleichungen und numerischen Laplace-Transformation. Die Kurve für $T_{\mathrm{LRE}} = 10^{-7}$ weist eine Lücke auf, weil der relative Fehler zwischenzeitlich einmal auf einen Wert nahe Null fällt.

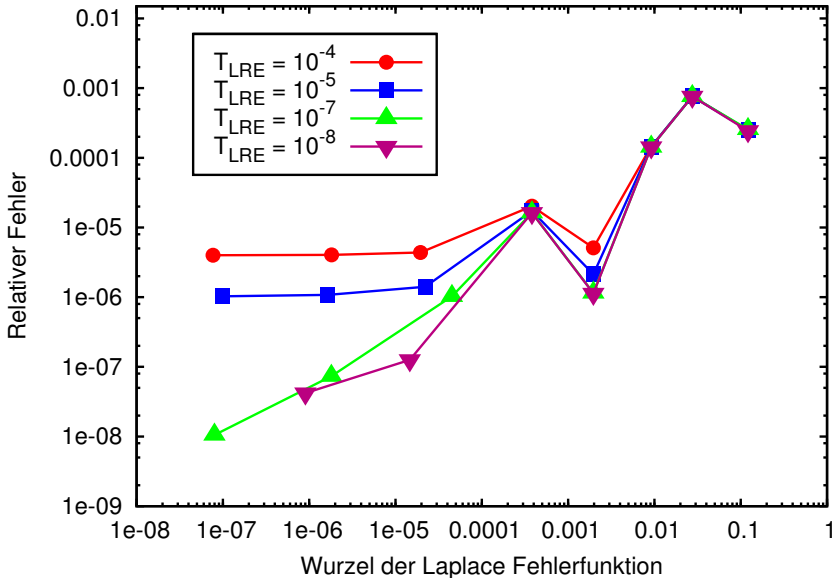


Abbildung 6.5.: Fehler in Zweiphotonen-Absorptionsmatrixelementen des 2 ^1A_g-Zustandes von Naphthacen durch numerische Lösung der Coupled Cluster-Responsegleichungen und der numerischen Laplace-Transformation.

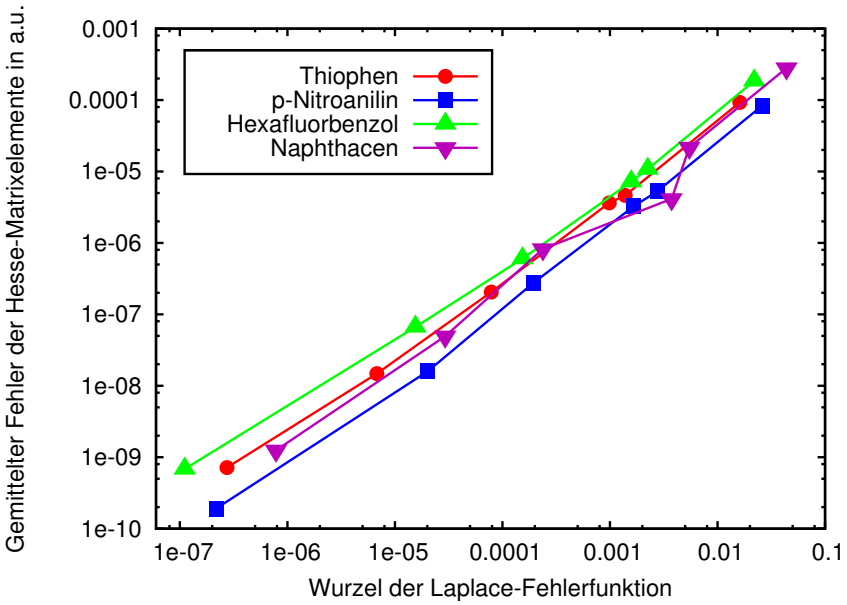


Abbildung 6.6.: Mittlerer absoluter Fehler der Elemente der MP2-Hesse-Matrix als Funktion der Laplace-Fehlerfunktion.

6.1.4. Schwingungsspektren

Im Gegensatz zu den bislang betrachteten Eigenschaften wurde für die Schwingungsfrequenzen nicht nur das Verhalten von CC2- sondern auch von MP2-Rechnungen untersucht, weil letztere Methode für die Berechnung von Hesse-Matrizen und Schwingungsspektren deutlich gebräuchlicher ist als CC2. Für die Berechnung von Schwingungsspektren mit MP2 bestand Interesse an einer einfachen Beziehung zwischen F^{Lap} und dem Gesamtfehler, der durch die numerische Laplace-Transformation verursacht wird.
In den Berechnungsreihen zur Fehleranalyse wurde F^{Lap} variiert und Abweichungen der Elemente der Hesse-Matrix zu einer hochgenauen Rechnung ($F^{\mathrm{Lap}} \leq 10^{-20}$) ermittelt, deren Absolutwerte über alle nicht symmetrieverbotenen Hesse-Matrixelemente gemittelt wurden. Alle Rechnungen wurden mit eingefrorenen Core-Orbitalen sowie der Basis cc-pVDZ[96,97] und der entsprechenden Auxiliarbasis[98,99] durchgeführt. Als Modellsysteme für die Testreihe dienten Naphthacen, Thiophen, *p*-Nitroanilin und Hexafluorbenzol. Die Fehler wurden als Funktion von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ aufgetragen und sind in Abb. 6.6 dargestellt. Man findet dabei, dass grob ein linearer Zusammenhang zwischen der Wurzel von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ und dem mittleren absoluten Fehler besteht. Die obere Grenze des mittleren absoluten Fehlers in den Elementen der Hesse-Matrix $\Delta^{\mathrm{max}}_{\mathrm{Hess,MP2}}$ lässt sich durch

$$\Delta^{\mathrm{max}}_{\mathrm{Hess,MP2}} \leq 0.01\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \tag{6.7}$$

beschreiben. Die Abweichung entspricht also dem Beitrag des Laplace-Fehlers zum Ge-

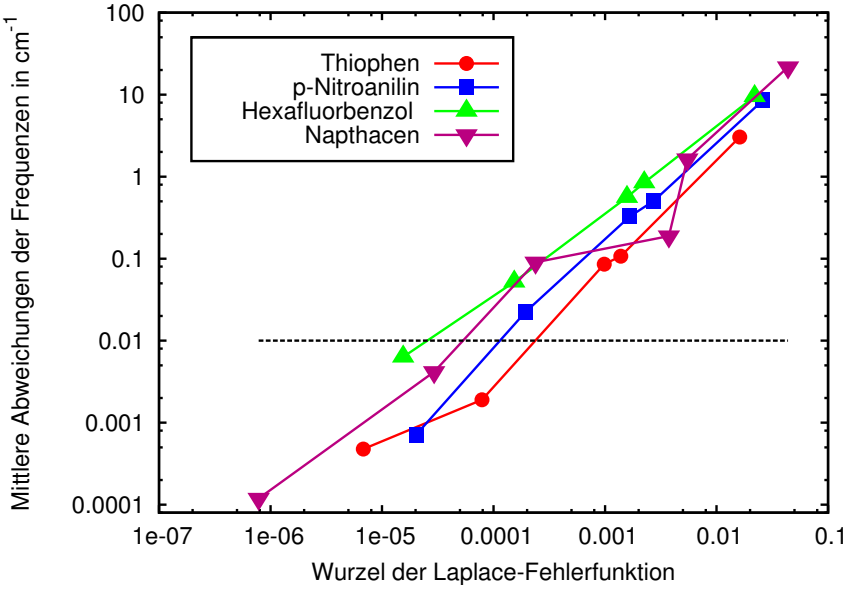


Abbildung 6.7.: Mittlerer absoluter Fehler in den MP2-Schwingungsfrequenzen als Funktion der Laplace-Fehlerfunktion. Die waagerechte Linie repräsentiert das angesetzte Genauigkeitskriterium von 0.01 cm^{-1}.

samtfehler der Polarisierbarkeiten. Bei einem direkten Vergleich der Resultate ist jedoch zu beachten, dass in den beiden vorigen Fehlerbetrachtungen jeweils einzelne, besonders große Tensorkomponenten untersucht wurden, während hier ein Mittelwert betrachtet wird.

Auch die Genauigkeit der Schwingungsfrequenzen, die als Eigenwerte der Hesse-Matrix erhalten werden, wurde untersucht. Hier wurde die gleiche Vorgehensweise wie für die Elemente der Hesse-Matrix angewandt. Das Verhalten der Schwingungsfrequenzen als Funktion von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ ist in Abb. 6.7 dargestellt. Auch hier lässt sich ein grob linearer Zusammenhang zwischen $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ und der Abweichung feststellen. Da für einige Anwendungen korrelierter Wellenfunktionsmethoden (z.B. numerische höhere Ableitungen) sehr hohe Genauigkeitsansprüche an die berechneten Frequenzen gestellt werden, wurde hier ein mittlerer absoluter Fehler von 0.01 cm^{-1} als Kriterium für eine genaue Berechnung angenommen. Dieses Kriterium ist für $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} < 10^{-5}$ für drei der vier Moleküle erreicht bzw. unterschritten. Dies entspricht der Verwendung von sechs Stützstellen. Nur beim Hexafluorbenzol ist ein niedrigerer Wert für $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ erforderlich, um die nötige Genauigkeit zu erreichen. Wird jedoch nur 1 cm^{-1} Genauigkeit benötigt, ist in allen Fällen $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} < 10^{-3}$ ausreichend, was zwei bis drei Stützstellen entspricht.

Bei der Untersuchung der Genauigkeit der CC2-Hesse-Matrizen war wiederum ein Zusammenhang zwischen T_{LRE} und $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ von Interesse. Testrechnungen wurden an den Molekülen Thiophen, *p*-Nitroanilin und Hexafluorbenzol durchgeführt. Zur Bestimmung der Abweichung in den Hesse-Matrixelementen wurden die mittleren absoluten Fehler der sym-

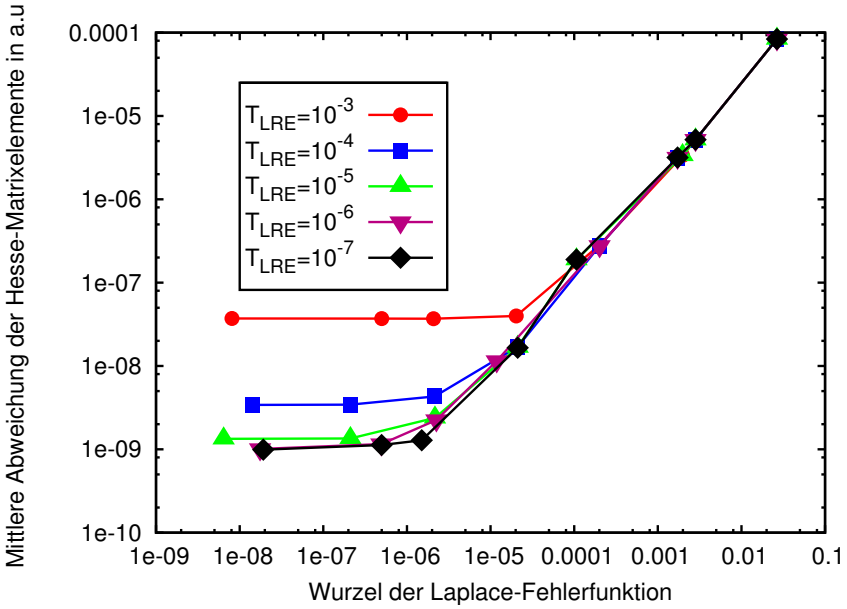


Abbildung 6.8.: Mittlerer Fehler der symmetrieerlaubten CC2-Hesse-Matrixelemente im *p*-Nitroanilin als Funktion der Laplace-Fehlerfunktion.

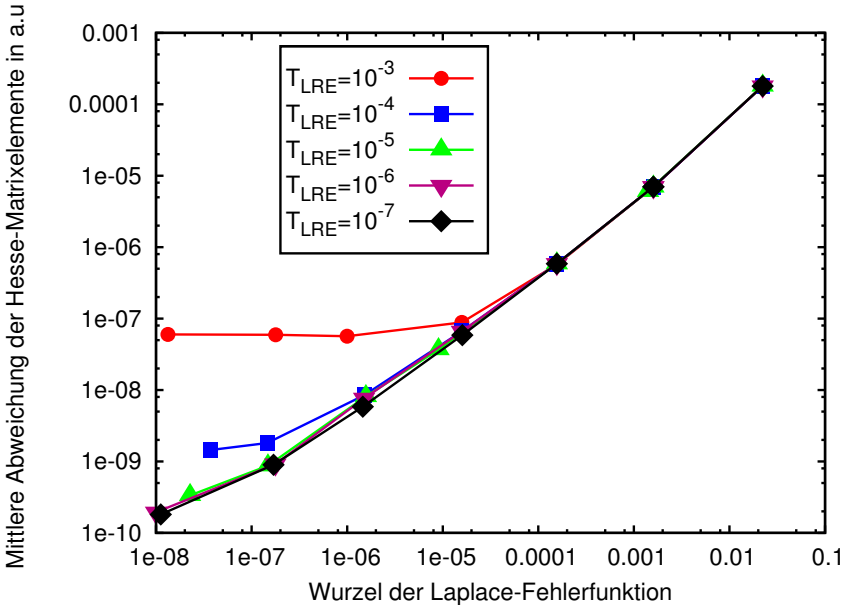


Abbildung 6.9.: Mittlerer Fehler der symmetrieerlaubten CC2-Hesse-Matrixelemente im Hexafluorbenzol als Funktion der Laplace-Fehlerfunktion.

metrieerlaubten Hesse-Matrixelemente gebildet. Die Resultate sind in den Abbildungen 6.8 (*p*-Nitroanilin), 6.9 (Hexafluorbenzol) und 6.10 (Thiophen) dargestellt. Man erkennt wie im Fall der Polarisierbarkeiten, dass für kleine Werte von T_{LRE} der Fehler durchweg durch die numerische Laplace-Transformation dominiert wird. Wie auch bei den Polarisierbarkeiten

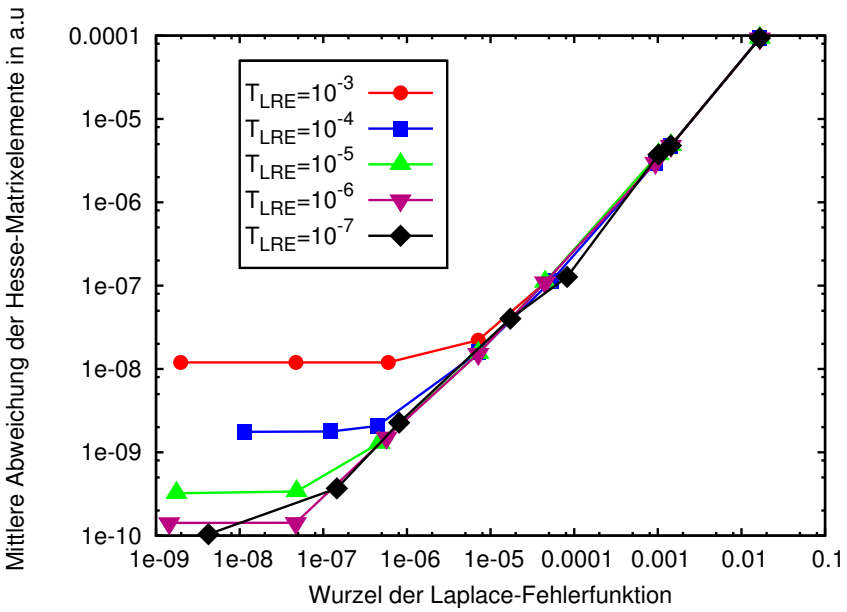


Abbildung 6.10.: Mittlerer Fehler der symmetrieerlaubten CC2-Hesse-Matrixelemente im Thiophen als Funktion der Laplace-Fehlerfunktion.

zeigt sich bei *p*-Nitroanilin ein Sättigungsniveau für besonders niedrige Werte von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$, unter dem sich die Fehler durch Verringerung von F^{Lap} nicht mehr weiter verringern. Das Sättigungsniveau liegt dabei über dem, das für die Polarisierbarkeit von *p*-Nitroanilin gefunden werden konnte. Für größere Werte von T_{LRE} und niedrige Werte von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ ist auch hier ein Abflachen der Kurven zu erkennen, das eine Dominanz des Fehlers durch T_{LRE} anzeigt. Das dabei erreichte konstante Niveau liegt durchweg mindestens eine Größenordnung unter T_{LRE}. Generell lässt sich für die obere Grenze des Fehlers $\Delta^{\max}_{\mathrm{Hess,CC2}}$ der Zusammenhang

$$\Delta^{\max}_{\mathrm{Hess,CC2}} \leq 10^{-4} \cdot \left(T_{\mathrm{LRE}} + 100 \cdot \sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \right) \tag{6.8}$$

formulieren. Der Beitrag des Laplace-Fehlers zum Gesamtfehler ist hier also etwa genauso groß wie bei den Polarisierbarkeiten und Zweiphotonen-Übergangsmatrixelementen. Der Anteil von $\mathrm{T_{LRE}}$ ist jedoch deutlich kleiner. Allerdings muss auch hier auf die eingeschränkte Vergleichbarkeit von Analysen einzelner Tensorkomponenten und gemittelter Werte hingewiesen werden.

6.1.5. Zusammenfassung

Für Polarisierbarkeiten, Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente, molekulare Hesse-Matrizen und Schwingungsfrequenzen konnten Beziehungen entwickelt werden, die einen Zusammenhang zwischen dem Gesamtfehler und dem Laplace-Fehler beschreiben. Für CC2-

Rechnungen wurden dabei Beziehungen zwischen den Konvergenzkriterien für die Lösung der Response-Gleichungen und dem Laplace-Fehler ermittelt, die es ermöglichen, die beiden Kriterien in Abhängigkeit voneinander festzulegen. Für MP2-Rechnungen dagegen wurde eine direkte Beziehung zwischen Gesamtfehler und Laplace-Fehler ermittelt. Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass der Laplace-Fehler für die Berechnung von Polarisierbarkeiten, Zweiphotonen-Übergangsmatrixelementen und Schwingungsfrequenzen bzw. molekularen Hesse-Matrizen ausgesprochen klein ist und bereits wenige Stützstellen zu einem zuverlässigen Resultat führen. Für CC2-Rechnungen lässt sich das Konvergenzkriterium für die Laplace-Stützstellen in Bezug auf das Konvergenzkriterium für die Lösung der Response-Gleichungen festlegen. Die Laplace-Transformation hat sich damit als effiziente und zuverlässige Methode erwiesen, um die Berechnung der gestörten Einelektronendichten zu realisieren.

6.2. Fehler durch Lösung der CPHF-Gleichungen

Da die CPHF-Gleichungen iterativ gelöst werden, hängt die Genauigkeit orbitalrelaxierter Eigenschaften von der Genauigkeit ab, mit der die gestörten Orbitalrotationsparameter $\kappa^{(x)}$ bestimmt wurden (siehe 4.2). Die iterative Lösung des linearen Gleichungssystems in Gl. (4.12) erfolgt dabei unter der Forderung, dass

$$||\mathbf{A}^{\mathrm{CPHF}}\kappa^{(x)} + F^{[x]}|| \leq T_{\mathrm{CPHF}}. \tag{6.9}$$

Der Beitrag von T_{CPHF} soll im Folgenden an den berechneten Hesse-Matrixelementen für die Moleküle Naphthacen, Thiophen, Hexafluorbenzol und *p*-Nitroanilin untersucht werden. Hierzu wurden MP2-Rechungen in der Basis cc-pVDZ mit verschiedenen Kriterien für die Konvergenz der CPHF-Gleichungen T_{CPHF} für die Berechnung von $\kappa^{(x)}$ durchgeführt.

Es wurden gemittelte absolute Abweichungen zu den Ergebnissen einer Rechnung mit $T_{\mathrm{CPHF}} = 10^{-10}$ bestimmt. Die Resultate sind in Abb. 6.11 graphisch dargestellt. Man findet, dass jeweils die Resultate für Naphthacen und Hexafluorbenzol und diejenigen für Thiophen und *p*-Nitroanilin ähnliche Verläufe zeigen, wobei die beiden erstgenannten für sehr kleine Werte von T_{CPHF} ein Sättigungsniveau erreichen. Der Absolutfehler $\Delta^{\mathrm{max}}_{\mathrm{CPHF}}$ kann anhand der Resultate durch den Zusammenhang

$$\Delta^{\mathrm{max}}_{\mathrm{CPHF}} \leq 0.01 \cdot T_{\mathrm{CPHF}} \tag{6.10}$$

beschrieben werden. Damit entspricht die Größenordnung des Beitrages von T_{CPHF} zum Gesamtfehler derjenigen des Laplace-Fehlers (siehe Abschnitt 6.1.4).

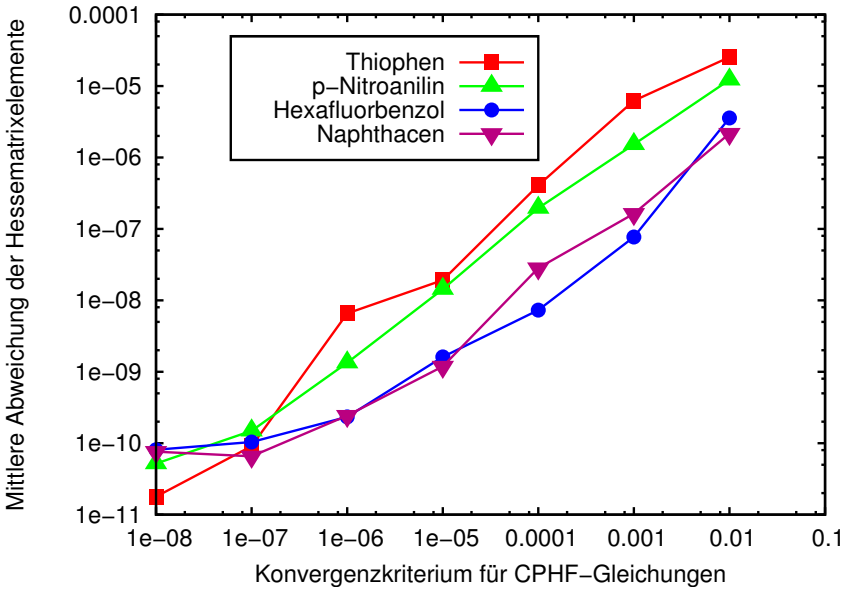


Abbildung 6.11.: Gemittelter Fehler in den symmetrieerlaubten Hesse-Matrixelementen als Funktion des Konvergenzkriteriums für die Lösung der CPHF-Gleichungen.

6.3. RI- und Basisatzfehler

Da die vorgestellte Implementierung auf der RI-Näherung beruht, sind die dadurch verursachten Fehler von Interesse. Studien an anderen Moleküleigenschaften haben gezeigt, dass der RI-Fehler mehrere Größenordnungen unterhalb des Fehlers liegt, der durch die Unvollständigkeit des Basissatzes verursacht wird.[54] Beide Fehler wurden an den Polarisierbarkeiten für einen größeren Testsatz untersucht und miteinander verglichen.

6.3.1. RI-Fehler im Korrelationsanteil

Die in Kapitel 4 vorgestellten Ableitungen der Lagrange-Funktion beschreiben alle Beiträge der Elektronenkorrelation mit genäherten Zweielektronenintegralen im Rahmen der RI-Näherung. Für die Polarisierbarkeiten soll nun bestimmt werden, wie groß der Fehler ist, der durch die RI-Näherung verursacht wird (RI-Fehler). Von besonderem Interesse war ein Vergleich des RI-Fehlers mit dem Basissatzfehler.
Beide Fehler wurden an einem Testsatz aus insgesamt 63 kleinen Molekülen bestimmt, der alle Elemente der 1., 2. und 3. Periode abdeckt. Die Moleküle sind in Tabelle C.2 aufgeführt. Zur Abschätzung des Basissatzfehlers α_{lim} wurden die Polarisierbarkeiten aller Moleküle in den Basissätzen aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ und aug-cc-pV5Z[96,97] mit den entsprechenden Auxiliarbasen[98,99] und MP2 berechnet. Die Korrelationsbeiträge zu den

Tabelle 6.1.: Basissatzfehler der Polarisierbarkeiten.

Basissatz	Basissatzfehler [a.u.]
aug-cc-pVDZ	$7 \cdot 10^{-2}$
aug-cc-pVTZ	$2 \cdot 10^{-2}$
aug-cc-pVQZ	$2 \cdot 10^{-3}$
aug-cc-pV5Z	$1 \cdot 10^{-3}$

Ergebnissen mit aug-cc-pVQZ und aug-cc-pV5Z wurden über

$$\alpha_X = \alpha_{\text{lim}} - A \cdot X^{-3} \tag{6.11}$$

auf das Basissatzlimit extrapoliert, wobei α_X der Korrelationsbeitrag im Basissatz aug-cc-pVXZ ist. Gl. (6.11) wurde von Helgaker et al. für Korrelationsbeiträge zur Energie eingeführt[100], hat sich aber auch zur Extrapolation anderer Größen auf das Basissatzlimit als geeignet erwiesen[54]. Um vollständige Werte für die Polarisierbarkeiten zu erhalten, wurde das Basissatzlimit für den Korrelationsanteil mit dem SCF-Resultat für aug-cc-pV5Z kombiniert. Der so erhaltene Wert diente als Referenz für die Bestimmung des Basissatzfehlers. Die Mittelwerte der entsprechenden Abweichungen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Zur Bestimmung des RI-Fehlers wurden in den genannten Basissätzen Polarisierbarkeiten mit und ohne RI-Näherung berechnet. Für die Rechnungen mit RI-Näherung wurde die in Kapitel 4 und 5 beschriebene TURBOMOLE-Implementierung verwendet, während die Rechnungen ohne RI-Näherung mit dem Programm CFOUR[101] durchgeführt wurden. Der RI-Fehler im Korrelationsbeitrag $\Delta_{\text{corr}}^{\text{RI}}$ ist dann die Differenz der beiden Resultate. Voraussetzung dafür ist, dass der Laplace-Fehler in der TURBOMOLE-Rechnung so klein ist, dass er gegenüber dem RI-Fehler nicht mehr ins Gewicht fällt. Dies wurde durch eine hohe Anzahl von Laplace-Stützstellen erreicht. Die Resultate sind in Tabelle 6.2 augeführt. Vergleicht man die Fehler in Tabelle 6.1 und 6.2, so sieht man, dass der Basissatzfehler für die Polarisierbarkeiten um mehrere Größenordnungen über den RI-Fehlern liegt, was mit ähnlichen Befunden für Eigenschaften erster Ordnung im Einklang steht.[54] Vor diesem Hintergrund ist der durch die RI-Näherung eingeführte Fehler vernachlässigbar.

6.3.2. RI-Näherung bei Lösung der CPHF-Gleichungen

Für die Berechnung mittelgroßer Moleküle mit diffusen Basissätzen lässt sich die Effizienz orbitalrelaxierter Rechnungen deutlich steigern, wenn man auch zur Lösung der CPHF-Gleichungen die RI-Näherung verwendet. Während die Korrelationsbeiträge im RI-CC2

Tabelle 6.2.: Mittlere absolute Fehler aufgrund der RI-Näherung im Korrelationsteil ($\Delta^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{CPHF}}$) und aufgrund der Lösung der CPHF-Gleichungen ($\Delta^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{corr}}$). Der Gesamt-RI-Fehler wurde als mittlere Abweichung zwischen RI-CPHF/RI-MP2- und CPHF/MP2-Rechnungen bestimmt. Um Fehlerkompensationen zu vermeiden, wurde über Absolutwerte gemittelt.

Basis	$\Delta^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{CPHF}}$	$\Delta^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{corr}}$	Gesamt-RI Fehler
aug-cc-pVDZ	$6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
aug-cc-pVTZ	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$[a]	$2 \cdot 10^{-5}$[a]
aug-cc-pVQZ	$4 \cdot 10^{-6}$		
aug-cc-pV5Z	$3 \cdot 10^{-7}$		

[a] Nur auf Basis der Moleküle mit Elementen der zweiten Periode ohne C_6H_6 und $B_3N_3H_6$

und RI-MP2 im Programmpaket TURBOMOLE nur mit durch die RI-Näherung angenäherten Zweielektronenintegralen berechnet werden können, werden für die Lösung der CPHF-Gleichungen (siehe 4.2) standardmäßig 4-Index-Integrale verwendet. Der Algorithmus zur Behandlung der 4-Index-Integrale ohne RI-Näherung skaliert mit hohem Vorfaktor mit $\mathcal{O}(\mathcal{M}^4)$ (mit $\mathcal{M}$ als Maß für die Anzahl der Basisfunktionen pro Atom). Durch Integralscreening lässt sich die Effizienz allerdings auf $\mathcal{O}(\mathcal{N}^2)$ steigern (mit $\mathcal{N}$ als Maß für die Systemgröße). Bei Verwendung von 3-Index-Integralen ergibt sich dagegen eine konstante Skalierung von $\mathcal{O}(\mathcal{M}^3)$ bzw. $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$ mit einem kleinen Vorfaktor. Dies ist für Moleküle mittlerer Größe und bei Verwendung von großen Basissätzen mit vielen diffusen Funktionen von Vorteil, da das Integralscreening die Effizienz der Rechnung mit 4-Index-Integralen dann kaum steigern kann. Eine Verwendung der RI-Näherung kann also in solchen Fällen die Effizienz der Lösung der CPHF-Gleichungen erheblich steigern.
In die Lösungsvektoren der CPHF-Gleichungen wird dadurch jedoch ein zusätzlicher RI-Fehler eingeführt, dessen Größe es zu untersuchen gilt. Dafür kam der gleiche Testsatz aus 63 Molekülen zum Einsatz wie für die Untersuchung des Basissatzfehlers und des RI-Fehlers im Korrelationsbeitrag. Der RI-CPHF-Fehler $\Delta^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{CPHF}}$ ist dann die Differenz zwischen den Resultaten von Rechnungen, in denen die CPHF-Gleichungen mit und ohne RI-Näherung gelöst wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.
Man findet, dass sich $\Delta^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{CPHF}}$ und $\Delta^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{corr}}$ mit der Kardinalzahl des Basissatzes etwa gleich verhalten. Da $\Delta^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{CPHF}}$ kleiner ist als $\Delta^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{corr}}$, ist die Verwendung der RI-Näherung zur Beschleunigung der Lösung der CPHF-Gleichungen für die Polarisierbarkeiten für große, diffuse Basissätze sinnvoll.
Eine vergleichbare Studie für Schwingungsspektren wurde nicht durchgeführt, da hierfür diffuse Funktionen von untergeordneter Bedeutung sind und die RI-Nährung für die Lösung der CPHF-Gleichungen daher keinen Effizienzgewinn sondern im Gegenteil Effizienzverlust bedeuten würde. Für Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente und optische Rotationsdi-

spersionen kommen derartige Untersuchungen ebenfalls nicht in Betracht, weil orbitalrelaxiertes Coupled Cluster für diese frequenzabhängigen Eigenschaften unphysikalische Ergebnisse liefert.

6.4. Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss veschiedener Fehlerquellen auf die Berechnung verschiedener molekularer Eigenschaften mit RI-CC2 und RI-MP2 untersucht. Dabei wurden folgende Einflussfaktoren näher betrachtet:

- Numerische Laplace-Transformation
- Iterative Lösung der CPHF-Gleichungen
- Iterative Lösung der Coupled Cluster-Responsegleichungen
- RI-Fehler
- Basissatzfehler

Der Focus der Untersuchung lag dabei auf dem Laplace-Fehler, der durch die präsentierte Implementierung neu eingeführt wurde. Für CC2 war dabei ein Vergleich mit dem Fehler durch die iterative Lösung der Responsegleichungen von besonderem Interesse. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Fehler sowohl für Polarisierbarkeiten als auch für Zweiphotonen-Übergangsmatrixelmente und Schwingungsfrequenzen sehr klein ist. Bereits eine kleine Anzahl von Stützstellen reicht aus, um eine hinreichende Genauigkeit zu erhalten. Der Beitrag des Laplace-Fehlers zum Gesamtfehler fiel bei den Zweiphotonen-Übergangsmatrixelementen am größten aus, weil diese Größe besonders viele mit Hilfe der Laplace-Transformation berechnete Teilbeiträge umfasst.
Der durch die iterative Lösung der CPHF-Gleichungen verursachte Fehler konnte als dem Laplace-Fehler ähnlich identifiziert werden. Anhand der Polarisierbarkeiten konnte exemplarisch gezeigt werden, dass der RI-Fehler mehrere Größenordnungen kleiner ist als der Basissatzfehler. Dies steht im Einklang mit aus der Literatur bekannten Untersuchungen an Moleküleigenschaften erster Ordnung.[54] Auch bei der Lösung der CPHF-Gleichungen lässt sich die Effizienz durch Einsatz der RI-Nährung für große, diffuse Basissätze erheblich steigern, ohne dass sich der Fehler dadurch signifikant erhöht. Die RI-Näherung hat sich damit einmal mehr als ein effizientes Werkzeug zur Effizienzsteigerung von CC2- und MP2-Rechnungen erwiesen.

7. Effizienz der Implementierung

In diesem Kapitel soll die Effizienz der Berechnung der implementierten Eigenschaften untersucht werden. Wie bereits erwähnt ist eine hohe Effizienz und damit die Fähigkeit, große Moleküle zu beschreiben, eine zentrale Forderung an die vorliegende Implementierung.
Effizienzstudien wurden an den Polarisierbarkeiten durchgeführt. Neben den in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellten Maßnahmen zur Effizienzsteigerung spielen hier auch die Auswirkungen von Symmetrie und Shared Memory-Parallelisierung eine Rolle.

7.1. Benchmarkstudie an Polarisierbarkeiten

Um die Effizienz zu testen, wurden die Polarisierbarkeiten von Benzol (C_6H_6), Naphthalen ($C_{10}H_8$) und Naphthacen ($C_{18}H_{12}$) sowie des Fullerens C_{60} mit unrelaxiertem CC2 und relaxiertem MP2 berechnet. Auf einen Test des orbitalrelaxierten CC2 wurde verzichtet, da die Ergebnisse sich kaum von relaxiertem MP2 unterscheiden (siehe Abschnitt 8.1), die Rechnungen wegen der zusätzlich erforderlichen Schritte aber deutlich länger dauern.
Die vorgestellte Implementierung ist in der Lage, für abelsche Punktgruppen die Molekülsymmetrie auszunutzen. Außerdem sind die zeitaufwändigsten Schritte mit OpenMP parallelisiert. In der durchgeführten Testreihe wurden daher auch diese Einflussfaktoren auf die Rechenzeit untersucht. Die Ergebnisse dieser Berechnungsreihen sind in den Tabellen C.3 und C.4 aufgeführt. Am Beispiel des Naphthacens zeigt sich, dass eine CC2-Rechnung für den kompletten Polarisierbarkeitstensor für ein Molekül mit über 1000 Basisfunktionen und 120 Elektronen ohne Symmetrie und Parallelisierung in gut fünf Tagen möglich ist. Mit D_{2h}-Symmetrie verkürzt sich die Rechenzeit auf etwas über fünf Stunden, was einer Beschleunigung um einen Faktor von etwa 24 entspricht. Weiterhin fällt auf, dass orbitalrelaxierte MP2-Rechnungen rund 15 % länger dauern als unrelaxierte CC2-Rechnungen mit der gleichen Anzahl von Basisfunktionen. Das lässt sich darauf zurückführen, dass im Zuge einer orbitalrelaxierten Rechnung an mehreren Stellen Kontraktionen mit den 4-Index-Integralen berechnet werden müssen. Der dafür verwendete Algoritmus ist für diffuse Basen nicht besonders effizient. Zur Lösung der CPHF-Gleichungen ist auch ein alternativer Weg implementiert, der die RI-Näherung zur Effizienzsteigerung ausnutzt (siehe Abschnitt 6.3.2 für eine genauere Diskussion), nicht jedoch für einige Intermediate, die im Zuge der Berechnung des Erwartungswertes des Operators $\hat{J^{xy}}$ auftreten (siehe Abschnitt 4.5). Hier wären noch Optimierungen des Programms möglich.

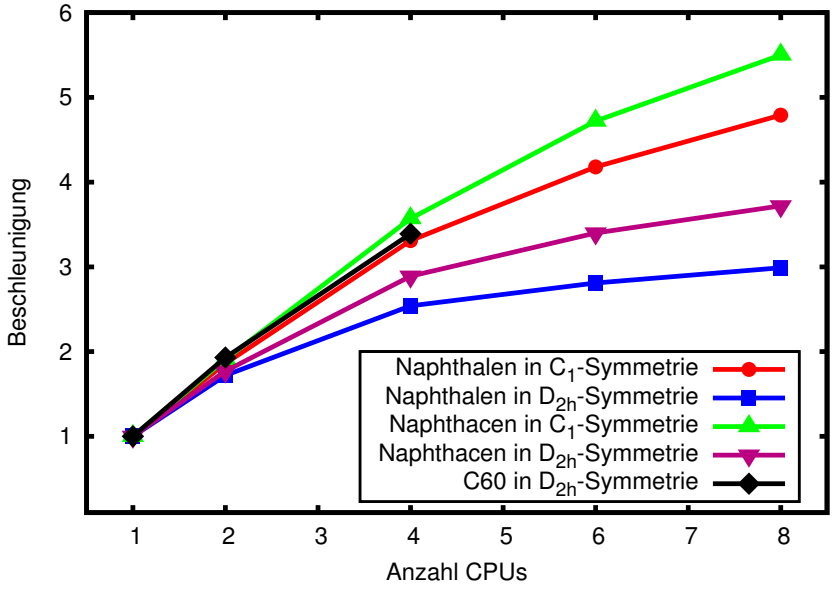


Abbildung 7.1.: Parallelisierungsverhalten von unrelaxierten CC2-Rechnungen für Polarisierbarkeiten mit und ohne Symmetrie. Alle Berechnungen wurden mit aug-cc-pVTZ als Basis und eingefrorenen, kernnahen Orbitalen durchgeführt.

Das Parallelisierungsverhalten ist in Abb. 7.1 dargestellt. Die dabei aufgetragenen Beschleunigungen sind das Verhältnis der Gesamtrechenzeit („Walltime") einer Rechnung auf einer CPU zur Rechenzeit auf der entsprechenden Anzahl von CPUs. Man findet dabei, dass bei Rechnungen ohne Symmetrie für Moleküle dieser Größe die Beschleunigung zwischen 1 und 4 CPUs um mindestens 80% pro CPU anwächst, während 6 oder 8 CPUs dann eine etwas geringere Verkürzungen der Rechenzeit bedeuten. Bei Naphthacen und Naphthalen mit D_{2h}-Symmetrie sind die Zuwächse der Beschleunigung pro CPU von Anfang an geringer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Systeme zu klein sind, um effizient auf viele CPUs verteilt werden zu können. Neben Symmetrie spielt für die Effizienz der Parallelisierung besonders die Anzahl besetzter Orbitale pro irreduzibler Darstellung eine wichtige Rolle. Oberhalb von acht bis zehn besetzten Orbitalen pro Thread und irreduzibler Darstellung sind gute Werte für die Beschleunigung zu erwarten. Eine Kombination von OpenMP-Parallelisierung und Punktgruppensymmetrie setzt also eine gewisse Molekülgröße voraus, um volle Effizienz zu entwickeln.

8. Anwendungen

Dieses Kapitel ist der Anwendung der in dieser Arbeit vorgestellten Implementierung gewidmet. Es gliedert sich in je einen Abschnitt, der sich mit Polarisierbarkeiten, Zweiphotonen-Übergangsmatrixelementen, Schwingungsspektren und optischen Rotationsdispersionen befasst. Dabei steht je nach Eigenschaften der Vergleich von CC2- und MP2-Resultaten mit Ergebnissen anderer theoretischer Methoden oder mit experimentellen Werten im Focus.

8.1. Polarisierbarkeiten

Die Polarisierbarkeit ist die Moleküleigenschaft zweiter Ordnung, deren Berechnung am einfachsten zu implementieren ist. Für die Berechnung von Polarisierbarkeiten entfallen alle Beiträge von Ableitungen der Zweielektronenintegrale oder der Überlappmatrix. Polarisierbarkeiten stellen damit eine Art „Leitersprosse" für die Implementierung anderer molekularer Eigenschaften dar. Doch nicht nur aus diesem Blickwinkel sind Polarisierbarkeiten von Interesse. Möglichst genaue Polarisierbarkeiten spielen eine wichtige Rolle zum Beispiel für die Entwicklung polarisierbarer Kraftfelder.[1,2]

8.1.1. Statische Polarisierbarkeiten

Um Vergleiche mit experimentellen Werten anzustellen, wurde ein Testsatz von 29 Molekülen zusammengestellt, für den experimentelle Werte verfügbar sind. Der überwiegende Teil der experimentellen Werte wurde aus Brechungsindizes durch Extrapolation auf das statische Limit ermittelt. Weitere Werte stammen aus spektroskopoischen Messungen. Allen diesen Werten ist gemein, dass sie keine Schwingungsanteile enthalten und somit direkt mit den berechneten Werten vergleichbar sind. Lediglich die Werte für C_{60} stammen aus Molekularstrahlmessungen und beinhalten daher auch Schwingungsanteile.
Alle Polarisierbarkeiten wurden mit relaxiertem und unrelaxiertem CC2 sowie mit orbialrelaxiertem MP2 berechnet. Dabei wurden Core-Orbitale eingefroren. Als Basissatz diente in allen Fällen aug-cc-pVTZ mit der entsprechenden Auxiliarbasis. Die Geometrien aller Moleküle wurden mit MP2 in der cc-pVTZ-Basis mit der entsprechenden Auxiliarbasis optimiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle C.5 aufgeführt und experimentellen Daten gegenübergestellt.

Vergleicht man experimentelle und berechnete Werte, so stellt man fest, dass unrelaxiertes CC2 grundsätzlich die höchsten Werte liefert, was in den meisten Fällen eine deutliche Überschätzung des experimentellen Wertes bedeutet. Diese Befunde stimmen mit vorherigen Studien[33,34,102,103] an kleineren Molekülen mit unrelaxiertem CC2 überein.
Die Werte aus orbitalrelaxierten MP2- und CC2-Rechnungen liegen grundsätzlich niedriger, meist näher an den experimentellen Werten und sind sich untereinander in allen Fällen sehr ähnlich. Stärkere Überschätzungen durch MP2 wurden in besonderem Maße bei aromatischen Molekülen gefunden. Die beste Reproduktion experimenteller Ergebnisse liefert orbitalrelaxiertes MP2, welches damit als die Methode der Wahl für die Berechnung statischer Polarisierbarkeiten erscheint. Auch dies steht im Einklang mit den Ergebnissen früherer Studien.[104] Orbitalrelaxiertes CC2 zeigt dagegen etwas größere Abweichungen vom Experiment als orbitalrelaxiertes MP2 und hat darüber hinaus höhere Rechenkosten, so dass es zumindest für die Beschreibung von Grundzuständen ineffizient ist. Angesichts der Ähnlichkeit der Resultate mit MP2 steht allerdings zu erwarten, dass es sich gut für entsprechende Berechnungen an elektronisch angeregten Zuständen eignen könnte, für deren Beschreibung MP2 nicht geeignet ist.
Die größten Abweichungen wurden bei allen drei Methoden für die beiden untersuchten fluorierten Benzolderivate Fluorbenzol und Hexafluorbenzol sowie das Fulleren C_{60} gefunden. Einen Überblick über sämtliche relativen Abweichungen vom Experiment gibt Abb. 8.1. Es zeigt sich dabei, dass alle relativen Abweichungen für MP2 im Bereich von wenigen Prozent liegen, während mit CC2 auch Abweichungen von über 10% vorkommen. Für das Fulleren C_{60} sind aus der Literatur mit CCSD berechnete Polarisierbarkeiten bekannt.[105] Kowalski et al. berichten einen isotrop gemittelten Wert von 555.25 a.u. in der ZPolC-Basis, der nur wenig unter dem hier mit MP2 berechneten Wert in aug-cc-pVTZ liegt.

8.1.2. Frequenzabhängige Polarisierbarkeiten

Orbitalrelaxiertes Coupled Cluster und MP2, die für die Berechnung statischer Polarisierbarkeiten gut geeignet sind, können für frequenzabhängige Eigenschaften nicht verwendet werden. Die Orbitalrotationsparameter $\kappa^{(x)}$, die dabei aus der CPHF- bzw. TDSCF-Rechnung übernommen werden, führen dazu, dass MP2-Polarisierbarkeiten im Wesentlichen die gleiche Frequenzabhängigkeit wie SCF-Polarisierbarkeiten aufweisen, während bei relaxierten CC2-Rechnungen die Frequenzabhängigkeit der CC2-Rechnung mit der aus dem TDSCF überlagert wäre.
Vor diesem Hintergrund ist nicht orbitalrelaxiertes CC2 die einzige der hier diskutierten Methoden, die sich für die Berechnung frequenzabhängiger Polarisierbarkeiten eignet. Frühere Studien, die CC2 mit Hartree-Fock und Coupled Cluster Singles (CCS) vergleichen,[106] sprechen bereits für eine gute Zuverlässigkeit von CC2, die im Folgenden an einigen großen Molekülen getestet werden soll.

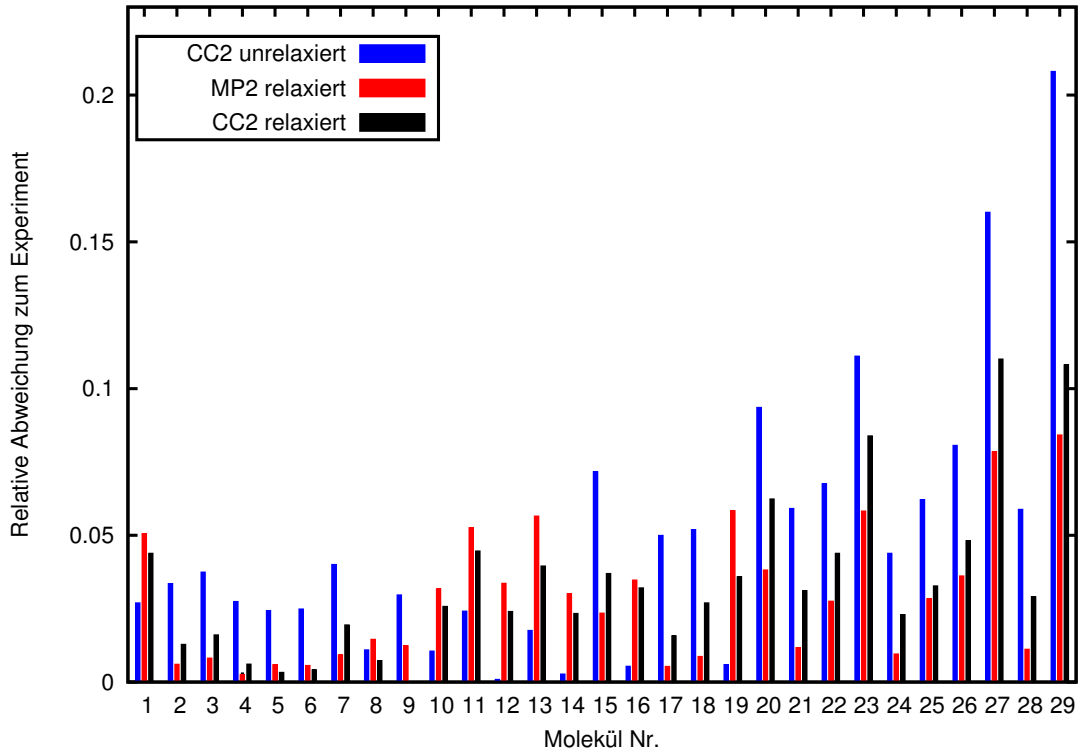


Abbildung 8.1.: Mittlere Abweichungen der berechneten Polarisierbarkeiten vom experimentellen Wert. Die Nummern der Moleküle entsprechen dabei denen in Tabelle C.5.

Tabelle 8.1.: Mit unrelaxiertem CC2 berechnete, frequenzabhängige Polarisierbarkeiten für einige organische Moleküle. Experimentelle Daten aus Ref. 107, wenn nicht anders angegeben. Mit Ausnahme von C_{60} stammen alle Daten aus Brechungsindizes, während die Daten für C_{60} durch Molekularstrahlmethoden ermittelt wurden. Alle Polarisierbarkeiten sind in atomaren Einheiten angegeben.

Welenlänge [nm]		488			515			633	
Molekül	CC2	α^{Comb}	Exp.	CC2	α^{Comb}	Exp.	CC2	α^{Comb}	Exp.
Ethen	29.2	28.5	28.99	29.1	28.4	28.87	28.7	28.0	28.51
Allen	56.3	54.0	42.94	55.6	53.4	42.64	53.7	51.5	41.91
Cyclopropan	38.4	37.3	38.70	38.3	37.2	38.51	37.9	36.8	38.11
But-2-in	52.0	50.9	50.46	51.8	50.7	50.28	51.1	50.0	49.67
Cyclohexan	74.9	72.4	75.21	74.7	72.1	74.60	74.0	71.4	73.99
Benzol	75.8	73.4	71.99	75.3	72.9	71.51	73.9	71.5	70.11
Fluorbenzol	76.2	73.0	70.66	75.7	72.6	70.23	74.3	71.3	68.96
Hexafluorbenzol	80.8	75.1	71.99	80.4	74.7	71.69	79.2	73.6	70.66
Wellenlänge [nm]		1064							
Molekül	CC2	$\alpha^{\text{Comb.}}$	Exp.						
C_{60}	641.0	575.2	533.12[108]						

Hierfür wurden die frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten verschiedener Moleküle berechnet, für die wiederum experimentelle Vergleichsdaten vorlagen. Die Ergebnisse der Rechnungen sowie die experimentellen Werte sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Für eine graphische Auswertung wurden aus den Werten in Tabelle 8.1 die Dispersionen $\mathcal{D}_\omega$ bei der Frequenz ω über

$$\mathcal{D}_\omega = \frac{\alpha_\omega}{\alpha_0}. \tag{8.1}$$

berechnet. α_ω und α_0 stehen dabei für die Polarisierbarkeiten bei der Frequenz ω und im statischen Limit. Die Dispersionskurven für Cyclohexan, Benzol, Allen und Fluorbenzol sind in Abb. 8.2 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Kurvenverläufe zwischen experimentellen und berechneten Werten ausgesprochen ähnlich sind. Beim Allen liegen beide Kurven sogar fast übereinander. Eine vergleichbare Übereinstimmung findet man für Fluorbenzol und Cyclohexan, während die Abweichungen beim Benzol etwas größer sind.

Für die anderen in Tabelle 8.1 aufgeführten Moleküle erwies sich eine Berechnung der Dispersion nach Gl. (8.1) als nicht praktikabel, da die experimentellen Werte für α_0 (siehe

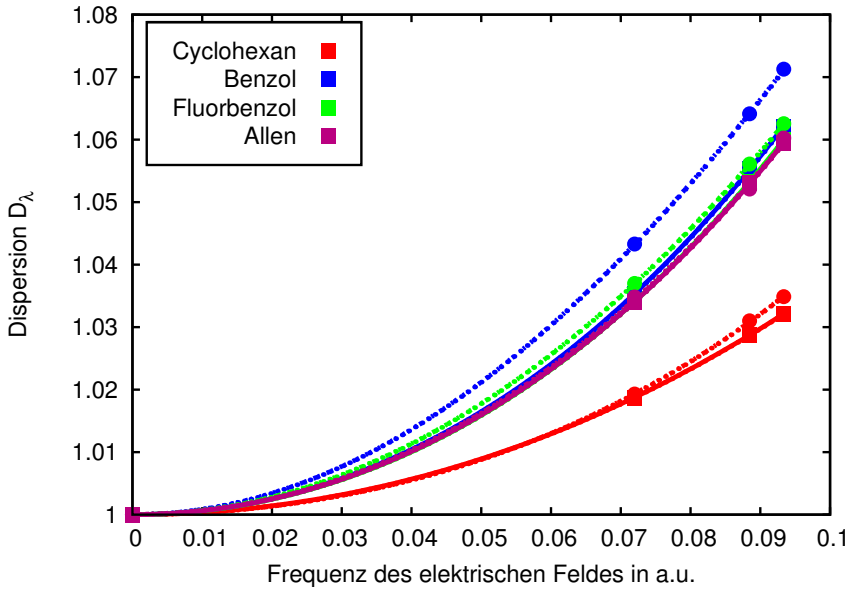


Abbildung 8.2.: Dispersionen der Polarisierbarkeiten von Cyclohexan, Benzol, Fluorbenzol und Allen. Quadrate und durchgezogene Linien stehen für berechnete, Kreise und gestrichelte Linien für experimentelle Werte. Die Kurven wurden durch Anpassung von Polynomen 4. Grades an die Werte erhalten.

Tabelle C.5) und α_ω offenkundig nicht direkt vergleichbar sind. Dies ist besonders auffällig für But-2-in, dessen experimentelle frequenzabhängige Polarisierbarkeiten niedriger sind als der experimentelle statische Wert. Dies ist unterhalb der ersten Anregungsenergie unphysikalisch, da die Polarisierbarkeit vor der ersten Anregung als Funktion der Frequenz des Störfeldes monoton ansteigen muss. Ähnlich sind die Verhältnisse bei Cyclopropan und Hexafluorbenzol. Diese Auffälligkeiten sind darauf zurückzuführen, dass sich die Messtechniken für statische und experimentelle Polarisierbarkeit bei den jeweiligen Molekülen unterscheiden. Die auffallend gute Kompatibilität der Dispersionen für Cyclohexan, Benzol, Fluorbenzol und Allen wiederum lässt sich dadurch erklären, dass in diesen Fällen die statischen experimentellen Werte durch Extrapolation von frequenzabhängigen Werten auf die Frequenz Null erhalten wurden.

Um auch für Cyclopropan, But-2-in und Hexafluorbenzol die Genauigkeit der Methode bewerten zu können, wurden hier keine Verhältnisse zu statischen Werten sondern Verhältnisse der frequenzabhängigen Werte untereinander verglichen. Die entsprechenden Daten finden sich in Tabelle 8.2. Bei dieser Art der Auswertung zeigt sich, dass CC2 insbesondere für But-2-in aber auch für die beiden anderen Moleküle sehr gut in der Lage ist, die Verhältnisse der frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten untereinander zu reproduzieren.

Tabelle 8.2.: Verhältnisse zwischen frequenzabängigen Polarisierbarkeiten für Cyclopropan, But-2-in und Hexafluorbenzol.

Verhältnis	$\frac{\alpha_{488}}{\alpha_{633}}$		$\frac{\alpha_{515}}{\alpha_{633}}$	
Molekül	CC2	Exp.	CC2	Exp.
Cyclopropan	1.0137	1.0155	1.0103	1.0105
But-2-in	1.0164	1.0159	1.0121	1.0123
Hexafluorbenzol	1.0211	1.0188	1.0157	1.0146

8.1.3. Kombination von statischen und dynamischen Polarisierbarkeiten

Die bisherigen Vergleiche haben gezeigt, dass orbitalrelaxiertes MP2 zuverlässig in der Lage ist, statische Polarisierbarkeiten zu beschreiben, während unrelaxiertes CC2 sie häufig überschätzt. Andererseits hat sich unrelaxiertes CC2 bei der Berechnung der Dispersion der Polarisierbarkeit als sehr zuverlässig erwiesen. Es liegt daher nahe, die beiden Methoden zur Berechnung von Polarisierbarkeiten zu kombinieren. Dabei wird die statische Polarsierbarkeit mit orbitalrelaxiertem MP2 berechnet und anschließend mit einer aus unrelaxiertem CC2 erhaltenen Dispersion skaliert. Eine „kombinierte Polarisierbarkeit" α^{Comb} ist als

$$\alpha^{\mathrm{Comb}}(\lambda) = \alpha_{\mathrm{MP2,rel}}(0) \cdot \frac{\alpha_{\mathrm{CC2,unrel}}(\omega)}{\alpha_{\mathrm{CC2,unrel}}(0)} \tag{8.2}$$

definiert. Kombinierte Polarisierbarkeiten nach dieser Definition sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Für fünf der acht untersuchten Moleküle ergibt sich dadurch gegenüber dem CC2-Ergebnis eine deutliche Verbesserung. Im Fall von Ethen, Cyclohexan und Cyclopropan jedoch steigt durch die Kombination von CC2- und MP2-Werten die Abweichung vom Experiment. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass in diesen drei Spezialfällen die statischen Polarisierbarkeiten durch unrelaxiertes CC2 am Besten beschrieben werden (vergl. Tabelle C.5).

8.1.4. Einsatz spinskalierter Methoden: SOS-CC2 und SOS-MP2

Spinskalierte Ansätze von MP2 und CC2 basieren auf der Beobachtung, dass in MP2 und anderen Methoden zweiter Ordnung der Beitrag ungepaarter Elektronen zur Korrelationsenergie überschätzt wird. Dies soll durch die Spinskalierung korrigiert werden, bei der die Beiträge zur Korrelationsenergie mit verschiedenen, empirisch bestimmten Faktoren gewichtet werden, je nachdem, ob sie von gepaarten oder von ungepaarten Elektronen her-

rühren (opposite spin, os bzw. same spin, ss). Solche Methoden werden als spin component scaled (SCS) bezeichnet. Die Korrelationsenergie wird in diesem Fall über

$$E_{\mathrm{SCS}} = c_{\mathrm{os}} E_{\mathrm{os}} + c_{\mathrm{ss}} E_{\mathrm{ss}} \tag{8.3}$$

berechnet. Durch die Minimierung der Abweichungen von genauen Referenzergebnissen wurden für MP2 für die Skalierungsfaktoren Werte von c_{os} und c_{ss} von 1.2 und $\frac{1}{3}$ bestimmt. Die Verwendung von Spinskalierungen geht auf Grimme zurück.[109]

Eine weitere Modifikation dieses spinskalierten Ansatzes geht auf Jung et al. zurück und wird als „Scaled opposite spin" bezeichnet.[110]. Sie geht von der Beobachtung aus, dass der Skalierungsfaktor c_{ss} deutlich kleiner ist als der für die Beiträge aus entgegengesetzten Spins. c_{ss} wird daher vernachlässigt und nur c_{ss} berücksichtigt. Damit kann die Korrelationsenergie für den Scaled opposite Spin-Ansatz (SOS) aus

$$E_{\mathrm{SOS}} = c_{\mathrm{os}} E_{\mathrm{os}} \tag{8.4}$$

erhalten werden. Jung et al. bestimmten für c_{os} einen Wert von 1.3. Die Genauigkeit von SOS-MP2 entspricht fast der von unskaliertem MP2. Im Gegensatz zu unskaliertem und SCS-MP2 lassen sich die SOS-MP2-Ausdrücke so modifizieren, dass man ihr Skalierungsverhalten mit der Systemgröße von $\mathcal{O}(\mathcal{N}^5)$ auf $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$ reduzieren kann. Entsprechende Implementierungen für MP2 stammen von Jung et al.[110]. Für CC2 wurde eine ähnliche Implementierung von Winter et al. vorgestellt.[94,95]

Da eine solche Implementierung auch für Eigenschaften zweiter Ordnung eine interessante Option darstellen würde, soll im Folgenden auch die Genauigkeit von mit SOS-CC2 und SOS-MP2 berechneten Polarisierbarkeiten genauer untersucht werden. Dafür wurden alle Moleküle des in Tabelle C.5 verwendeten Testsatzes auch mit SOS-MP2 sowie unrelaxiertem SOS-CC2 berechnet und die Abweichungen zu den experimentellen Werten und zu den Werten für die jeweilige Methode ohne Spinskalierung bestimmt. Die entsprechenden Daten finden sich in Tabelle C.6. Dabei zeigt sich, dass sich für unrelaxiertes SOS-CC2 die Abweichungen der Werte zum Experiment im Vergleich zu CC2 im Allgemeinen verringern. Eine wichtige Ausnahme ist Cyclohexan, für das die experimentelle Polarisierbarkeit mit unrelaxiertem CC2 sehr gut reproduziert wird. Die Spinskalierung führt hier zu einer Zunahme der Abweichung um mehr als eine Größenordnung. Die mittlere Abweichung vom experimentellen Wert beträgt für CC2 4.4% und für SOS-CC2 3.3%.

Im Fall von relaxiertem MP2 sind die Abweichungen zwischen den Rechnungen mit und ohne Spinskalierung kleiner. Betrachtet man die mittlere Abweichung vom Experiment, so bedeutet SOS-MP2 gegenüber MP2 eine leichte Verschlechterung (3% für SOS-MP2, 2.6 % für MP2). Damit erscheint eine $\mathcal{O}(\mathcal{N}^4)$-skalierende Implementierung als vielversprechende Alternative. Sie könnte auf Basis bereits vorhandener Implementierungen für CC2-Anregungsenergien, first-order Eigenschaften und Gradienten[94,95] realisiert werden.

8.1.5. Anwendung an sehr großen Molekülen: Helicene

Als größere Anwendungen, die die Leistungsfähigkeit der Implementierung demonstrieren sollen, wurden die Polarisierbarkeiten verschiedener Helicenmoleküle berechet. Diese Moleküle sind nicht zuletzt wegen ihrer chiroptischen Eigenschaften von großem Interesse für die Berechnung von Eigenschaften zweiter Ordnung. Auch hier wurden die Geometrien mit MP2 und cc-pVTZ optimiert. Polarisierbarkeiten wurden mit unrelaxiertem CC2 und relaxiertem MP2 berechnet in der Basis aug-cc-pVTZ und mit eingefrorenen Core-Orbitalen berechnet. Auf Rechnungen mit relaxiertem CC2 wurde verzichtet, da in den vorangegangenen Berechnungsreihen bereits gezeigt werden konnte, dass sich trotz eines höheren Rechenaufwandes keine Verbesserung der Ergebnisse aber eine bedeutend längere Rechenzeit ergibt. Die berechneten Polarisierbarkeiten sowie einige Daten zur Durchführung der Rechnungen finden sich in Tabelle 8.3.
Nach dem aktuellen Stand des Wissens gehört die Rechnung an 11-Helicen zu den größten Anwendungen von Coupled Cluster-Methoden für Eigenschaften zweiter Ordnung. Bei einer Rechenzeit von knapp vier Wochen mit CC2 auf 12 CPUs nähert sich diese Rechnung an die obere Grenze des derzeit sinnvoll Machbaren an und zeigt die Möglichkeiten der beschriebenen Implementierung auf.
Die Beobachtung, dass die CC2-Ergebnisse deutlich höher sind als die MP2-Ergebnisse, lässt sich auch bei den Helicen machen. Die berechneten isotropen Mittel der Polarisierbarkeiten steigen mit der Vergrößerung des Moleküls um zwei Ringglieder um ca. 80 (MP2) bzw. 90 (CC2) atomare Einheiten an. Zwischen 5- und 7-Helicen ist dabei zu beobachten, dass der Anstieg der Polarisierbarkeit pro Ringglied nicht gleichmässig auf die beiden hinzukommenden Ringglieder verteilt ist, sondern die Polarisierbarkeit zwischen 5- und 6-Helicen deutlich stärker zunimmt (46 bzw. 49 a.u.) als zwischen 6-Helicen und 7-Helicen (37 bzw. 41 a.u.).

8.1.6. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass sich von den implementierten Methoden besonders orbitalrelaxiertes MP2 für die Berechung von statischen Polarisierbarkeiten gut eignet. Bei der Behandlung von frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten zeigt unrelaxiertes CC2 eine sehr gute Beschreibung der Dispersion, hat aber die Tendenz, sowohl statische, wie auch frequenzabhängige Polarisierbarkeiten deutlich zu überschätzen. Daher hat sich hier eine Kombination aus MP2-Polarisierbarkeit und CC2-Dispersion als nützlich erwiesen, um zuverlässige Daten zu erhalten. Mit orbitalrelaxiertem CC2 berechnete Polarisierbarkeiten haben bei deutlich höheren Rechenkosten große Ähnlichkeit mit den MP2-Resultaten, so dass ihre Anwendung im Fall von Polarisierbarkeiten des Grundzustandes als nicht besonders sinnvoll erscheint. Für eine geplante Erweiterung auf Eigenschaften angeregter

Tabelle 8.3.: Daten der Berechnung von Polarisierbarkeiten an Helicenen. Alle Rechnungen wurden mit sieben Laplace-Stützstellen auf jeweils 12 Intel(R) CPUs der genannten Typen durchgeführt. Die X5670-CPUs haben 2.93 GHz Taktfrequez, die X5675-CPUS 3.07 GHz.

Molekül	Basis		relaxed MP2			unrelaxed CC2		
	MO	aux.	CPU	α [a.u.]	Zeit [h]	CPU	α [a.u.]	Zeit [h]
5-Helicen	1334	2976	X5670	276	11:59	X5675	292	24:52
6-Helicen	1564	3492	X5675	320	26:22	X5670	341	38:21
7-Helicen	1794	4008	X5670	357	51:18	X5670	382	74:47
9-Helicen	2254	5040	X5670	437	135:04	X5670	470	118:31
11-Helicen	2714	6072	X5670	518	425:12	X5670	560	632:50

Zustände stellen sie jedoch eine interessante Perspektive dar. Durch Anwendungen am 11-Helicenmolekül konnte gezeigt werden, dass die Implementierung in der Lage ist, Systeme mit über 2700 Basisfunktionen effizient zu behandeln.

8.2. Zweiphotonen-Übergangsquerschnitte

Bei der Anwendung der Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente liegt der Schwerpunkt weniger auf dem Vergleich mit experimentellen Werten als vielmehr auf dem Vergleich mit Dichtefunktionalrechnungen. Ziel war es, die Zuverlässigkeit des Dichtefunktionals CAM-B3LYP aber auch von anderen Dichtefunktionalen für große Moleküle anhand einer korrelierten, wellenfunktionsbasierten Methode zu überprüfen. Von besonderem Interesse waren Charge-Transfer-Zustände.

Die Auswahl von Testmolekülen beschränkte sich dementsprechend auf bereits mit CAM-B3LYP beschriebene Systeme verschiedener Größe, wobei für einige Systeme auch experimentelle Werte in die Vergleiche mit einbezogen werden. Als große Anwendungen werden der Farbstoff AF240 sowie ein Derivat des von Chakrabarti et al. untersuchten sog. Tweezer-Komplexes behandelt, wobei letzterer verkleinert werden musste, um mit CC2 unter vertretbarem Rechenaufwand behandelt werden zu können. Letzterer enthält eine Anregung mit starkem intermolekularem Charge Transfer-Charakter und großem Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitt. Aber auch in den anderen Molekülen traten Charge Transfer-Anregungen auf. Um mit DFT-Ergebnissen sinnvoll vergleichen zu können, wurden die Coupled Cluster-Rechnungen jeweils in der gleichen Basis durchgeführt wie die DFT-Rechnungen in der Literatur.

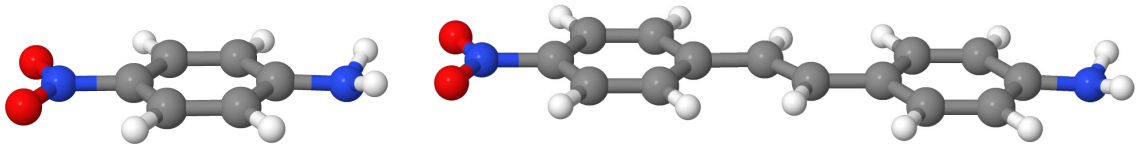


Abbildung 8.3.: Strukturen von *p*-Nitroanilin und *p*-Aminonitrostilben.

8.2.1. Technische Details der Rechnungen

Aus den in Abschnitt 4.8 beschriebenen Übergangsraten können die Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte σ in Einheiten von Göppert-Mayer (1 GM = 10^{-50} cm^4 s photon^{-1}) erhalten werden als[111]

$$\sigma = \frac{16\pi^3 \alpha a_0^5}{c} \frac{(\hbar\omega)^2}{\pi(\Gamma_f/2)} S_{0J}. \tag{8.5}$$

Dabei ist α die Feinstrukturkonstante, c die Lichtgeschwindigkeit, ω die Energie des eingestrahlten Photons (entspricht in der vorliegenden Arbeit grundsätzlich der halben Anregungsenergie) und Γ ist die Dämpfungskonstante, die wie in Ref. 111 auf 0.5 eV gesetzt wird. In dieser Definition müssen $\hbar \cdot \omega$, Γ und S_{0J} in atomaren Einheiten sowie $a_0 = 5.291772108 \cdot 10^{-9}$ und $c = 2.99792458 \cdot 10^{10}$ cm/s verwendet werden. Alle Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte werden im Folgenden in GM angegeben. In allen Rechnungen wurden die Core-Orbitale eingefroren.

8.2.2. Substituierte Benzolderivate

Die erste Serie von Vergleichsrechnungen zwischen DFT und CC2 besteht aus Benzolderivaten, die jeweils mit einer elektronenziehenden Nitrogruppe und einer elektronenschiebenden Aminogruppe in *para*-Stellung zueinander substituiert sind. *p*-Nitroanilin und *p*-Aminonitrostilben wurden bereits in Ref. 112 mit CAM-B3LYP behandelt. Für das dritte Molekül in dieser Serie, das an dieser Stelle *p*-Aminonitrophenylvinylstilben genannt wird, ließen sich keine Referenzdaten finden. Es handelt sich um ein höheres Homolog des *p*-Aminonitrostilbens, in dem zum Chromophor ein weiterer aromatischer Sechsring hinzugefügt wurde. Darstellungen der Molekülstrukturen von *p*-Nitroanilin und *p*-Aminonitrostilben finden sich in Abb. 8.3 und die Struktur von *p*-Aminonitrophenylvinylstilben ist in Abb. 8.4 gezeigt. Alle Stukturen wurden mit cc-pVTZ und MP2 optimiert. Dabei zeigte sich, dass die drei aromatischen Ringe im *p*-Aminonitrophenylvinylstilben nicht koplanar zueinander stehen, wie im *p*-Aminonitrostilben sondern eine windschiefe Konformation einnehmen.
Es wurden die gleichen Basissätze verwendet wie in Ref. 112, also aug-cc-pVDZ für *p*-Nitroanilin und cc-pVDZ für *p*-Aminonitrostilben. Für *p*-Aminonitrophenylvinylstilben kam ebenfalls cc-pVDZ zum Einsatz. Für alle drei Moleküle wurden Rechnungen mit CC2

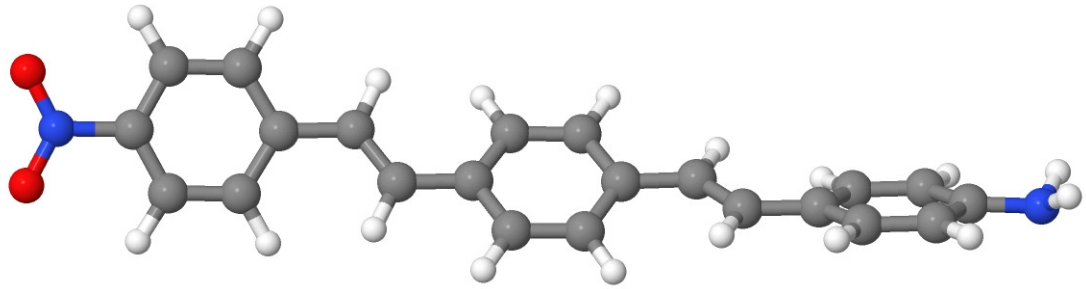


Abbildung 8.4.: Struktur von *p*-Aminonitrophenylvinylstilben.

sowie mit den Dichtefunktionalen CAM-B3LYP, B3LYP[113–117] und BP86[115,116,118] durchgeführt. Für die CC2-Rechnungen wurde das `ricc2`-Modul des Programmpaketes TURBOMOLE[119] verwendet, während für sämtliche DFT-Rechnungen DALTON[120] zum Einsatz kam. Für alle Moleküle wurden die Zweiphotonenabsorptionen der zehn energetisch tiefsten Singulettzustände untersucht. Die Reihenfolge und der Charakter der Zustände zwischen CC2 und CAM-B3LYP stimmte jeweils sehr gut überein. Mit dem B3LYP-Funktional dagegen fanden sich signifikante Abweichungen zu CC2 und die Ergebnisse aus den BP86-Rechnungen ließen sich kaum mit den CC2-Resultaten in Einklang bringen.

Die berechneten Werte für *p*-Nitroanilin sind in Tabelle C.7 aufgeführt. Ein graphischer Vergleich der Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente ist in Abb. 8.5 dargestellt. Für *p*-Aminonitrostilben finden sich die berechneten Werte in Tabelle C.8 und Abb. 8.6 und für *p*-Aminonitrophenylvinylstilben in Tabelle C.9 und Abb. 8.7. In den drei Abbildungen sind die Zweiphotonen-Übergangsquerschnitte in Einheiten von Göppert-Maier (GM) für linear polarisiertes Licht aufgetragen, wie sie aus CC2- und TD-DFT- Rechnungen erhalten wurden.

Die maximalen Absorptionsquerschnitte für *p*-Nitroanilin liegen etwa zwei Größenordnungen unter denen der beiden größeren Moleküle. Im *p*-Aminonitrophenylvinylstilben zeigen deutlich mehr Zustände Zweiphotonenabsorption als im *p*-Aminonitrostilben. In Letzterem stimmen sowohl die Anregungsenergien als auch die Zweiphotonen-Übergangsquerschnitte gut mit den Resultaten von Rudberg et al. überein.[112]

TD-DFT und CC2 zeigen bei niedrig liegenden Zuständen, die keine Zweiphotonenabsorption zeigen, eine gute Übereinstimmung in Energie und Charakter. Im Einzelnen sind dies die Zustände S_1, S_2 und S_4 beim *p*-Nitroanilin, S_2 und S_4 im *p*-Aminonitrostilben und S_2 im *p*-Aminonitrophenylvinylstilben. Für die tiefsten Zustände mit Zweiphotonenabsorption liefern CC2 und die drei verwendeten Dichtefunktionale ebenfalls ähnliche Ergebnisse. Dabei erhält man aus den CC2-Rechnungen die jeweils niedrigsten Absorptionsquerschnitte. In den beiden großen Systemen liegen die CAM-B3LYP-Resultate etwas höher, während die Resultate der beiden anderen Dichtefunktionale deutlich höher als die CC2-Resultate sind. Bei den ohnehin niedrigeren Werten für *p*-Nitroanilin liefert CC2 weiterhin den kleinsten,

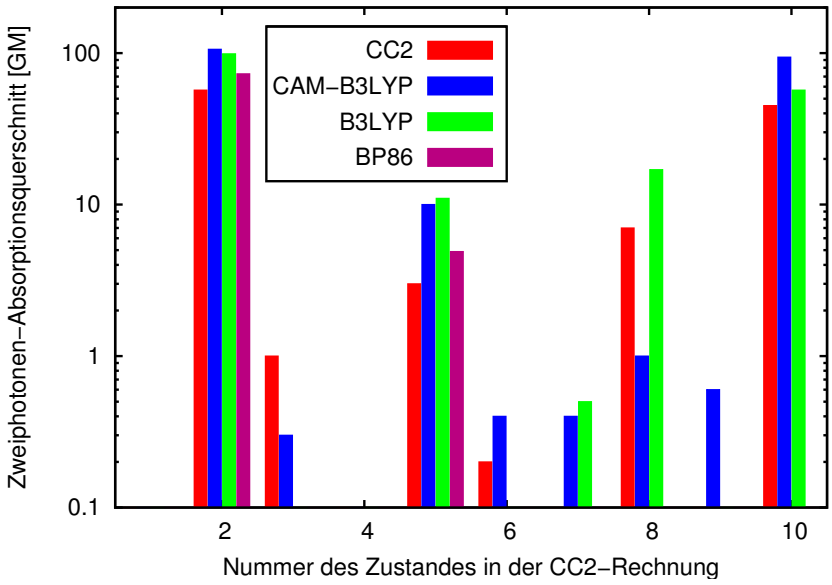


Abbildung 8.5.: Graphischer Vergleich der Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte für *p*-Nitroanilin. Die Querschnitte sind in Einheiten von Göppert-Maier [GM] angegeben.

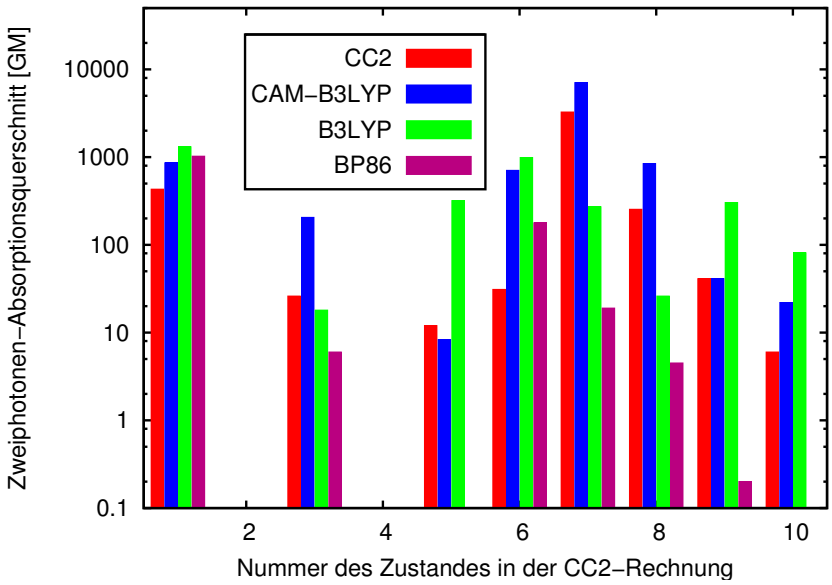


Abbildung 8.6.: Graphischer Vergleich der Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte für *p*-Aminonitrostilben. Die Querschnitte sind in Einheiten von Göppert-Maier [GM] angegeben.

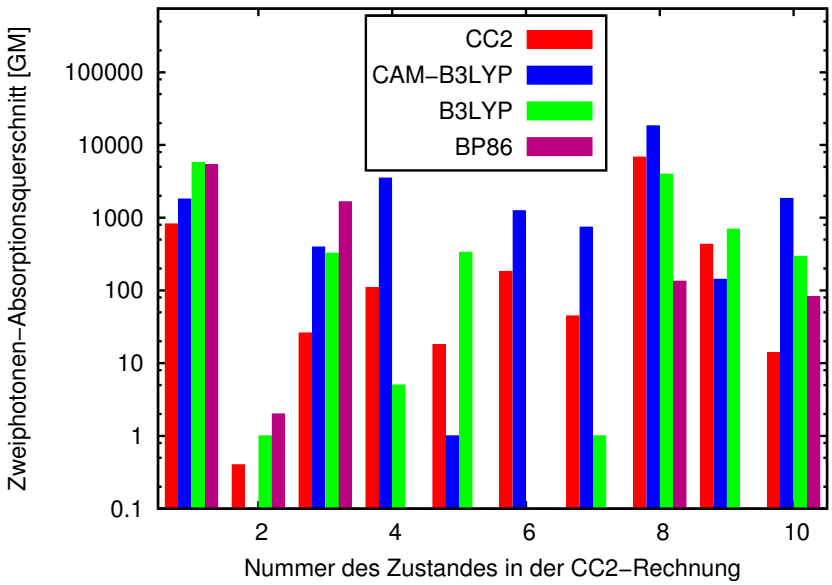


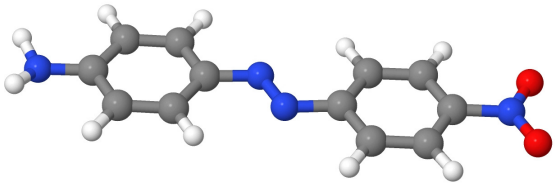
Abbildung 8.7.: Graphischer Vergleich der Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte für *p*-Aminonitrophenylvinylstilben. Die Querschnitte sind in Einheiten von Göppert-Maier [GM] angegeben.

CAM-B3LYP allerdings den größten Absorptionsquerschnitt.

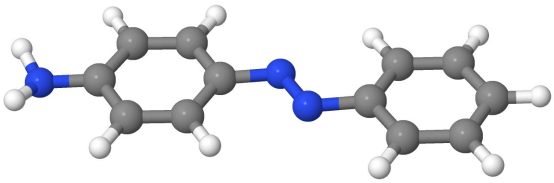
Auch für die meisten anderen Zustände mit relevanten Absorptionsquerschnitten sind die Resultate mit CC2 tendenziell niedriger als die mit CAM-B3LYP. Für die anderen Funktionale B3LYP und BP86 sind solche Tendenzen nicht zu erkennen. Anders verhält sich jedoch der jeweils zweitniedrigste Zustand mit relevanter Zweiphotonenabsorption, der eine deutliche Abweichung zwischen CC2- und TD-DFT-Ergebnissen zeigt. Im Fall von *p*-Aminonitrostilben handelt es sich hierbei um einen Zustand (S_3) mit eindeutigem Charge-Transfer-Charakter.

Für das Funktional BP86 konnte ein Großteil der erhaltenen Zustände keinem der mit CC2 erhaltenen Zustände zugeordnet werden. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse mit diesem Funktional wenig Übereinstimmung mit denen, die mit B3LYP und CAM-B3LYP erhalten wurden, was für eine schlechte Beschreibung der untersuchten Moleküle durch BP86 spricht.

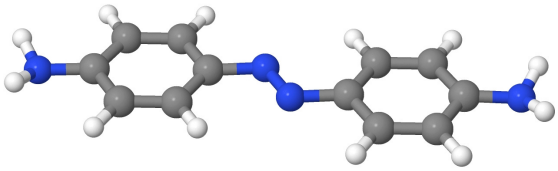
Generell zeigt sich, dass mit CAM-B3LYP berechnete Absorptionsquerschnitte um bis zu eine Zehnerpotenz höher sind als solche, die aus CC2-Rechnungen erhalten wurden. Während sich B3LYP und insbesondere BP86 als wenig zuverlässig erweisen, zeigen sich zwischen CAM-B3LYP und CC2 in den meisten Fällen qualitative Übereinstimmungen. In dieser Hinsicht stimmen die hier gefundenen Resultate mit denjenigen von Paterson et al.[50] überein.



(a) *p*-Aminonitroazobenzol (pANA)



(b) *p*-Aminoazobenzol (pAAB)



(c) *p*-Diaminoazobenzol (pDAA)

Abbildung 8.8.: Strukturen der berechneten Azobenzolderivate.

8.2.3. Azobenzolderivate

Für die hier untersuchten Azobenzolderivate wurden bereits von Silva et al. CAM-B3LYP-Rechnungen berichtet.[111] Darüber hinaus liegen experimentelle Ergebnisse von de Boni et al. vor,[121] die auf Messungen in Dimethylsulfoxid beruhen. Diese Arbeiten enthalten nicht nur Angaben zu Zweiphotonenquerschnitten und Anregungsenergie, sondern sie nehmen auch Zuordnungen der Zustände bezüglich des Anregungscharakters als $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ vor, was die Zuordnung der Zustände aus den hier vorgestellten CC2-Rechnungen erleichtert.
Bei den untersuchten Molekülen handelt es sich um *p*-Aminonitroazobenzol (pANA), *p*-Aminoazobenzol (pAAB) und *p*-Diaminoazobenzol (pDAA). Die Strukturen aller drei Moleküle sind in Abb. 8.8(a), 8.8(b) und 8.8(c) dargestellt. Die CC2-Rechnungen wurden an Geometrien durchgeführt welche – in Übereinstimmung mit Ref. 111 – mit MP2 und 6-311++G**[122] optimiert wurden. In Ermangelung einer optimierten Auxiliarbasis für 6-311++G** wurde zur Approximation der Zweielektronenintegrale die Hilfsbasis QZVP[99] verwendet. Diese Kombination von Basissätzen wurde auch für die CC2-Rechungen zu den Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitten verwendet. Eigene DFT-Rechnungen wurden an diesen drei Molekülen nicht durchgeführt. Die Ergebnisse der CC2-Rechnungen sind in den Tabellen 8.4, 8.5 und 8.6 den CAM-B3LYP-Resultaten und den experimentellen Werten gegenübergestellt. Laut den CAM-B3LYP-Resultaten aus Ref. 111 hat der tiefste angeregte Zustand in allen drei Molekülen $n \rightarrow \pi^*$-Charakter und zeigt lediglich einen kleinen Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitt. Dies wird durch CC2 vollständig reproduziert. Während sowohl CAM-B3LYP als auch CC2 den S_1-Zustand im pANA als inaktiv bezüglich Zweiphotonenabsorption beschreiben, findet sich experimentell ein Zustand ähnlicher Energie mit einem Absorptionsquerschnitt von ca. 100 GM. Laut Silva et al. entspricht

Tabelle 8.4.: Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte (σ) und Anregungsenergien für *p*-Aminonitroazobenzol (pANA).

CC2				CAM-B3LYP[111]			Experiment[121]	
Zustand Nr.	Energie [eV]	σ GM	Charakter	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Energie [eV]	σ [GM]
1	2.81	0.0	$n \rightarrow \pi^*$	1	2.82	0.3		
2	3.35	350	$\pi \rightarrow \pi^*$	2	3.47	29	2.53	100
4	4.4	33	$\pi \rightarrow \pi^*$	3	4.74	39	3.6	400
6	4.5	18	$\pi \rightarrow \pi^*$					

Tabelle 8.5.: Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte (σ) und Anregungsenergien für *p*-Aminoazobenzol (pAAB).

CC2				CAM-B3LYP[111]			Experiment[121]	
Zustand Nr.	Energie [eV]	σ GM	Charakter	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Energie [eV]	σ [GM]
1	2.92	0.0	$n \rightarrow \pi^*$	1	2.89	0.01		
2	3.67	131	$\pi \rightarrow \pi^*$	2	3.68	6		
3	4.48	8.7	$\pi \rightarrow \pi^*$	3	4.95	128	4.09	100

Tabelle 8.6.: Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte (σ) und Anregungsenergien für *p*-Diaminoazobenzol (pDAA).

CC2				CAM-B3LYP[111]			Experiment[121]	
Zustand Nr.	Energie [eV]	σ GM	Charakter	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Energie [eV]	σ [GM]
1^1B	3.00	0.0	$n \rightarrow \pi^*$	1	2.93			
2^1B	3.52	0.1	$\pi \rightarrow \pi^*$	2	3.50			
1^1A	4.4	646	$\pi \rightarrow \pi^*$	3	4.54	25	4.09	400
2^1A	4.54	872	$\pi \rightarrow \pi^*$					

dieser Zustand dem mit CAM-B3LYP erhaltenen S_3-Zustand. Dieser liegt jedoch um 0.89 eV in der Anregungsenergie höher als der experimentelle Wert. Die Energiedifferenz des experimentellen Wertes zum S_2-Zustand beträgt lediglich 0.41 eV für CAM-B3LYP und 0.42 eV für CC2.
Den aus CAM-B3LYP erhaltenen S_2-Zuständen wird von Silva et al. durchweg $\pi \rightarrow \pi^*$-Charakter zugeordnet. Dies lässt sich in allen Fällen mit CC2 reproduzieren. In pANA und pAAB zeigt dieser Zustand Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte, die deutlich über denjenigen für den S_2-Zustand aus CAM-B3LYP liegen. Allerdings stimmen die CC2-Ergebnisse gut mit den experimentellen Werten von de Boni et al. überein, die von Silva et al. dem S_2-Zustand zugeordnet wurden. Im pDAA zeigt der S_2-Zustand aus der CC2-Rechnung gute Übereinstimmung mit den CAM-B3LYP-Resultaten sowohl in der Anregungsenergie als auch im Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitt. Darüber hinaus konnten in den CC2-Rechnungen zwei Zustände (1^1A and 2^1A) identifiziert werden, die in Anregungsenergie und Absorptionsquerschnitt sehr gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmen. Die in den CC2-Rechnungen erhaltenen Zustände S_4 und S_6 für pANA haben $\pi \rightarrow \pi^*$-Charakter und stimmen darin mit den CAM-B3LYP-Resultaten für den S_3-Zustand überein. Experimentelle Resultate für diese Zustände waren allerdings nicht verfügbar. Der S_3-Zustand im pAAB zeigt mit CC2 einen sehr kleinen Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitt und stimmt darin gut mit dem S_2-Zustand aus CAM-B3LYP überein. Die Anregungsenergien weichen allerdings stark voneinander ab.
Es lässt sich somit zusammenfassen, dass die Übereinstimmung zwischen CC2 und CAM-B3LYP für Azobenzolderivate nicht so gut ist, wie für die substituierten Benzolderivate. Allerdings fällt an einigen Stellen auf, dass CC2 die experimentellen Werte besser reproduziert als CAM-B3LYP.

8.2.4. AF240

Der Farbstoff AF240 stellt das kleinste Mitglied einer großen Familie von Farbstoffen dar, deren Zweiphotonenabsorption in vielen Studien sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht wurde.[123–125] Darunter sind auch Arbeiten, in denen AF240 mit Hilfe des CAM-B3LYP-Funktionals untersucht wird (Ref. 112). Die Struktur des AF240-Moleküls ist in Abb. 8.9 gezeigt. Eigene Berechnungen am AF240 wurden mit CC2 und CAM-B3LYP durchgeführt, wobei zunächst die 20 bzw. 15 energetisch niedrigsten Zustände berechnet wurden. Für die fünf niedrigsten angeregten Zustände wurden anschließend Zweiphotonen-Übergangsquerschnitte verglichen. Um die Werte mit denen aus Ref. 112 konsistent zu halten, wurden die CC2-Rechnungen in der Basis 6-31G*[126,127] mit TZVP als Auxiliarbasis[128] durchgeführt. Die berechneten Daten finden sich in Tabelle 8.7. Ein theoretisches Zweiphotonenspektrum ist in Abb. 8.10 dargestellt. Es wurde erstellt, indem über die Anregungsenergien Gauss-Funktionen mit Einheitsbreite von 1 nm gelegt wurden, deren Höhe dem Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitt proportional ist.

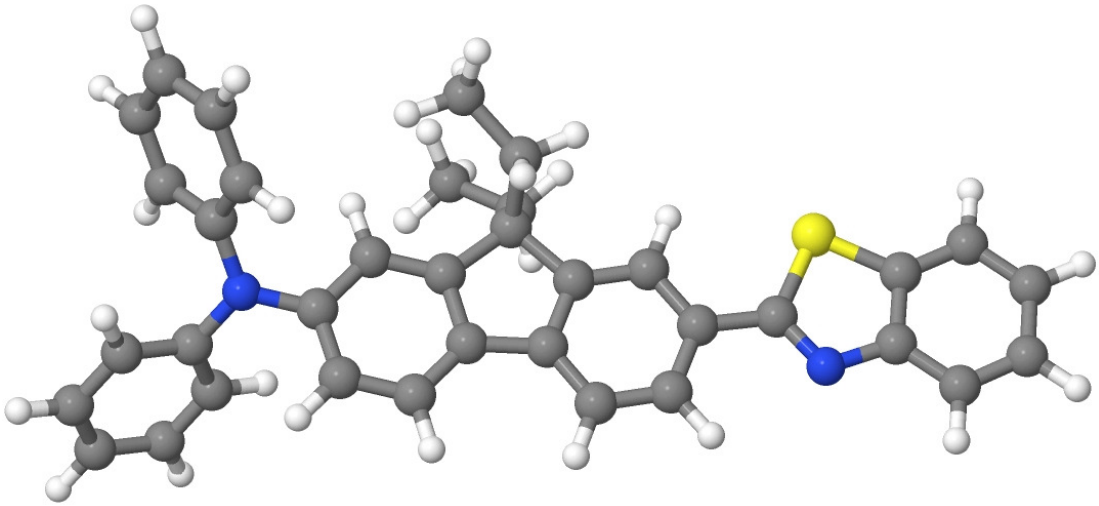


Abbildung 8.9.: Struktur von AF240.

Die mit CC2 und CAM-B3LYP enthaltenen Daten für die Zustände S_1 und S_2 stimmen sowohl in der Anregungsenergie, als auch in den Absorptionsquerschnitten gut überein. Bei den zugrundeliegenden Anregungen handelt es sich in beiden Fällen um Valenzanregungen. Dagegen zeigt der S_3-Zustand im CAM-B3LYP eine sehr starke Absorption, welche sich durch die CC2-Rechnungen nicht reproduzieren lässt. Generell lässt sich feststellen, dass die Anregungsenergien aus CAM-B3LYP gegenüber CC2 eine deutliche Blauverschiebung zeigen. Beim Vergleich der Daten fällt hier – wie auch für die bereits diskutierten Benzolderivate – auf, dass die mit CC2 erhaltenen Absorptionsquerschnitte deutlich kleiner sind, als diejenigen aus den CAM-B3LYP-Rechnungen. Allerdings ist die hohe Intensität bei der Anregung in den S_3-Zustand im CAM-B3LYP hervorzuheben. Im Gegensatz zu den anderen Zuständen, die zumindest eine qualitative Übereinstimmung mit CC2 zeigen, ist hier von einem Artefakt der TD-DFT-Rechnung auszugehen, zumal der entsprechende Zustand Charge Transfer-Charakter hat. Es lässt sich also zusammenfassen, dass sich am AF240 ein geringeres Maß an Übereinstimmung zwischen CC2 und CAM-B3LYP zeigt wie als bei den beiden zuvor untersuchten Molekülgruppen.

8.2.5. Tweezer-Komplex

Als große Anwendung wurden Berechnungen an einem sog. Tweezer-Komplex durchgeführt, der aus einem dreigliedrigen Ringsystem besteht, welches starke π-Wechselwirkungen mit zwei anderen, verbrückten ähnlichen Systemen eingeht. Solche Systeme können sehr hohe Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte aufweisen. In der Literatur wird von einem Zustand berichtet, der auf einem intermolekularen Charge-Transfer beruht und die höchste bis heute gefundene Zweiphotonenabsorption aufweist. Gleichzeitig ist die Einphotonenab-

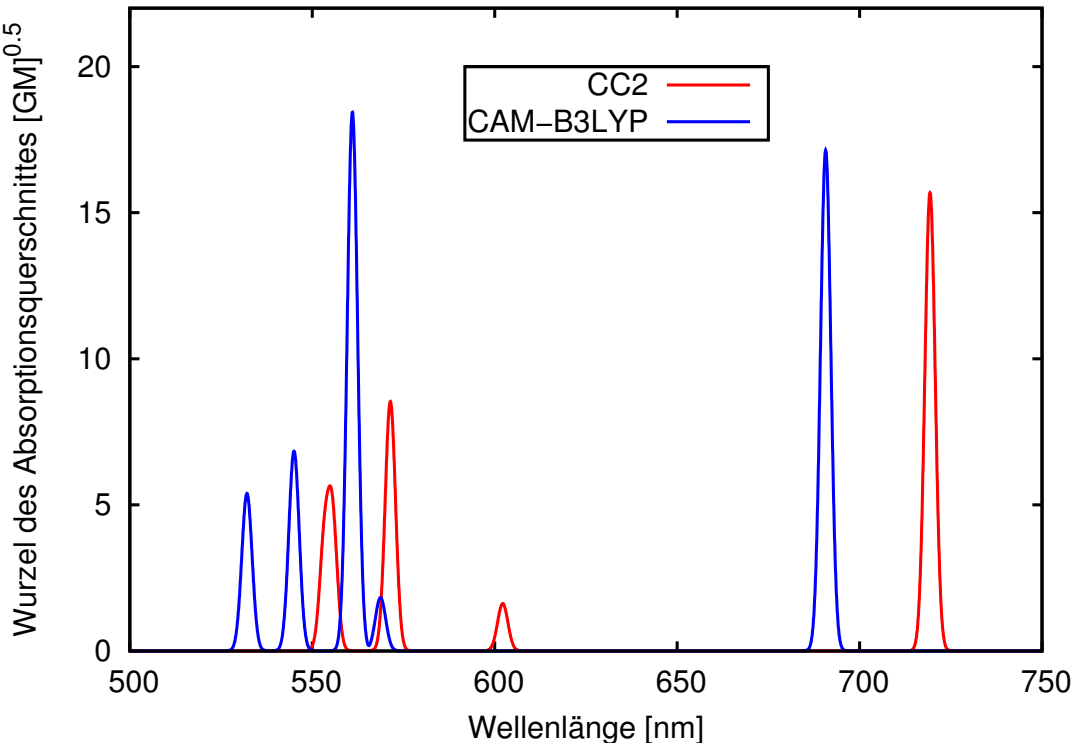


Abbildung 8.10.: Theoretisches Zweiphotonenspektrum von AF240 aus berechneten Werten und Gauss-Funktionen. Die Werte der Zustände S_4 und S_5 aus der CC2-Rechnung fallen dabei unter dieselbe Bande.

Tabelle 8.7.: Zweiphotonen-Übergangsquerschnitt (σ) und Anregungsenergien für AF240 aus CC2- und CAM-B3LYP-Rechnungen. CT steht für Charge Transfer.

CC2			CAM-B3LYP	
Energie [eV]	σ [GM]	Zustand Charakter	Energie [eV]	σ [GM]
3.45	618	lokal	3.59	736
4.12	6.5	lokal	4.36	8.5
4.34	183	CT	4.42	852
4.47	65	CT	4.55	117
4.48	47	CT	4.66	73

Tabelle 8.8.: Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte σ, Anregungsenergien und Einphotonen-Oszillatorenstärken f_{1PA} für den Tweezer-Komplex. Die Reihenfolge der Zustände richtet sich nach der Reihenfolge in der CC2-Rechnung. Die Nummer des jeweiligen Zustandes im CAM-B3LYP ist in der entsprechenden Spalte „Zustand Nr." angegeben.

CC2					CAM-B3LYP		
Zustand Nr.	Energie [eV]	σ^2 GM	f_{1PA}	Zustand Charakter	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ GM
1	2.97	0.9	$1.7 \cdot 10^{-4}$	lokal	1	3.15	1.0
2	3.61	39.6	$1.8 \cdot 10^{-2}$	lokal	2	3.25	72.8
3	3.8	3.0	$1.6 \cdot 10^{-3}$	lokal			
4	3.81	45.5	$1.2 \cdot 10^{-2}$	lokal			
5	3.93	341.0	$2.6 \cdot 10^{-3}$	CT	3	3.63	165.9

sorption des entsprechenden Zustandes vernachlässigbar klein. Grundlage dieser Befunde waren CAM-B3LYP-Rechnungen von Chakrabarti et al. (Ref. 129).

Es war nun von Interesse, dieses System als besonders großes Anwendungsbeispiel für die Berechnung von Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitten zu nutzen. In Originalgröße erwies es sich allerdings mit der verfügbaren Hardware als nicht zu behandeln und musste daher verkleinert werden. Als Ausgangsstruktur diente die mit dem MPW1B95-Funktional und 6-311G** als Basis optimierte Struktur aus Ref. 129. In dieser Struktur besteht eine Wechselwirkung zwischen den π-Systemen von drei aromatischen Systemen, die aus jeweils drei annelierten Ringen bestehen.

Das System wurde verkleinert, indem drei annellierte Ringe entfernt wurden. Dadurch entstand eine Struktur, die eine π-Wechselwirkung zwischen drei kondensierten Zweiringsystemen beinhaltet. Die durch das Entfernen der Ringe frei gewordenen Bindungsstellen wurden mit Wasserstoff abgesättigt. Die Struktur des so verkleinerten Komplexes ist in Abb. 8.11 dargestellt. Diese Struktur wurde ohne weitere Optimierung für die Berechnung der Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte mit CC2 und CAM-B3LYP benutzt. Als Basis wurde für alle Rechnungen cc-pVDZ verwendet, wie auch in Ref. 129. Es wurden mit CC2 und CAM-B3LYP die 12 bzw. 15 niedrigsten Singulett-Anregungsenergien und Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte für die fünf niedrigsten Zustände berechnet. Die Resultate der Rechnungen sind in Tabelle 8.8 aufgeführt. Nach bisherigem Kenntnisstand handelt es sich um das größte Molekül, dessen Zweiphotonenabsorption je mit einer Coupled Cluster-Methode berechnet wurde. Der S_3-Zustand im CAM-LYP und der S_5-Zustand im CC2 zeigen einen deutlichen intermolekularen Charge-Transfer-Charakter, der aber nur eine schwache Zweiphotonenabsorption zeigt. Diese ist jedoch immer noch deutlich höher als die der anderen Zustände des Moleküls.

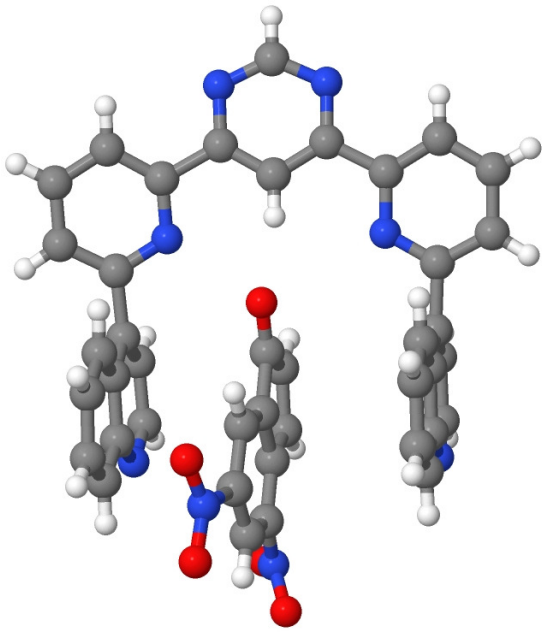


Abbildung 8.11.: Struktur des Tweezer-Komplexes. Die Struktur basiert auf Ref. 129, wurde aber verkleinert.

In beiden Methoden erfolgen die niedrigsten Anregungen aus tief liegenden besetzten Orbitalen (HOMO-10 im CAM-B3YLP, HOMO-17 im CC2) ins LUMO, wobei alle dazu beitragenden Orbitale am mittleren, schwach gebundenen Ringsystem lokalisiert sind. In CC2 sind auch die Zustände S_3 und S_4 von Anregungen aus tiefen besetzten Orbitalen ins LUMO dominiert. Mit CC2 entsprechen die Zustände S_2 und S_5 den Zuständen S_2 und S_3 im CAM-B3LYP. Diese Zustände haben signifikante Beiträge des HOMO-LUMO-Übergangs und zeigen intermolekularen Charge Transfer von einem Arm des äußeren Moleküls auf das innere Ringsystem. Die CC2-Rechnung ergibt für diesen Zustand einen kleinen Wert für die Einphotonen-Oszillatorenstärke. Sowohl aus dem Charge Transfer-Charakter als auch aus dem Ein- und Zweiphotonenabsorptionen kann damit geschlossen werden, dass dieser Zustand dem von Charkabarti et al. am größeren System beschriebenen Zustand entspricht. Die Zustände S_3 und S_4 aus den CAM-B3LYP-Rechnungen konnten keinem CC2-Zustand zugeordnet werden und werden deswegen hier nicht weiter diskutiert.
In Abb. 8.12 sind die Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte in einem Balkendiagramm einander gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass bei allen vergleichbaren Zuständen eine qualitative Übereinstimmung besteht. Dies ist auch für den S_5-Zustand aus CC2 der Fall, der einen besonders starken intermolekularen Charge Transfer-Charakter und die stärkste Zweiphotonenabsorption aufweist. Im Gegensatz zu den Rechnungen an anderen Systemen zeigt CC2 hier nicht einheitlich niedrigere Werte für den Absorptionsquerschnitt als CAM-

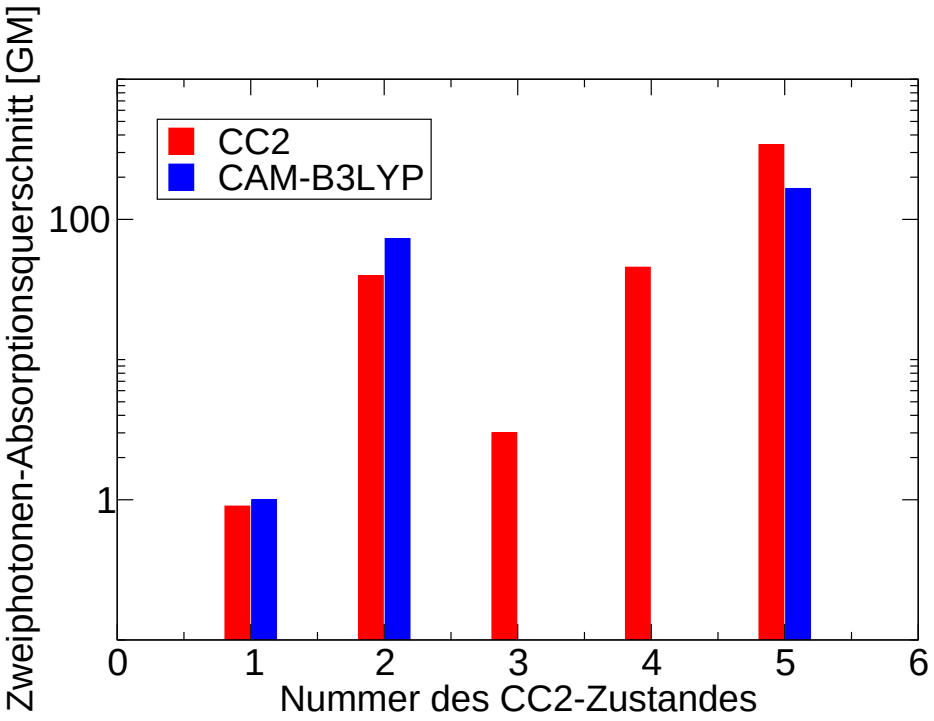


Abbildung 8.12.: Resultate der Berechnungen am Tweezer-Komplex.

B3LYP. Betrachtet man die Daten für die Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte, so zeigt sich auch hier, dass CAM-B3LYP in der Lage ist, die CC2-Resultate gut zu reproduzieren.

8.2.6. Zusammenfassung

In einer Vergleichsstudie wurden Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte mit CC2 und verschiedenen Dichtefunktionalen berechnet. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich in den meisten Fällen – auch für Charge-Transfer-Zustände – eine zumindest qualitative Übereinstimmung der Resultate aus CC2 und dem Dichtefunktional CAM-B3LYP ergibt. In vielen Fällen zeigte sich, dass die CC2-Resultate merklich unter den CAM-B3LYP-Resultaten lagen. Die Dichtefunktionale BP86 und B3LYP, die nur für einige der untersuchten Moleküle benutzt wurden, erwiesen sich im Vergleich als deutlich weniger zuverlässig. Insbesondere die Beschreibung der Zustände durch BP86 war nicht mit der der anderen Methoden in Einklang zu bringen, da solche rein semi-lokalen GGA-Funktionale ohne exakten Austauschbeitrag sehr große Fehler in den Anregungsenergien aufweisen, sobald Charge-Transfer-Zustände eine Rolle spielen.

8.3. Schwingungsspektren

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Anwendung der vorgestellten Implementierung zur Berechnung von Schwingungsspektren. Die Resultate der Berechungen werden dabei sowohl mit DFT-Daten, als auch mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Der Schwerpunkt liegt auf größeren Molekülen, in denen schwache, intermolekulare Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen, die durch DFT nicht hinreichend genau beschrieben werden.
Zum einen werden zwei Moleküle untersucht, die mehrere, einander benachbarte CF_3-Gruppen enthalten, in denen Dispersionswechselwirkungen zwischen den Fluoratomen bestehen, die sich auf die Schwingungsfrequenzen auswirken. Zum Anderen erfolgt eine Untersuchung am [2.2]Paracyclophan, in dem die π-π-Wechselwirkung zweier aromatischer Ringe einen entscheidenen Einfluss auf einige Schwingungsfrequenzen hat. Als besonders große Anwendungen werden Rechnungen an dem Steroid Lanosterol diskutiert, dessen Isomerisierungsenergie zu einem offenkettigen Isomer sich in Studien zur Reproduzierbarkeit von Reaktionsenergien als stark korrelationsabhängig erwiesen hat.

8.3.1. Details der Rechnungen

In den Rechnungen kamen die Methoden MP2 und CC2 mit frozen core-Näherung und den Basissätzen cc-pVDZ und cc-pVTZ sowie den entsprechenden Auxiliarbasen zum Einsatz. Neben MP2 und CC2 wurde in diesem Abschnitt auch SCS-MP2 (siehe Abschnitt 8.1.4) verwendet, das sich im Fall von [2.2]Paracyclophan als sehr zuverlässig bei der Berechung der Molekülstruktur erwiesen hat.[130] Für Vergleichsrechnungen wurde außerdem B3LYP mit den erwähnten Basissätzen benutzt.
Zur Korrektur der methodenspezifischen und Anharmonizitätsfehler wurden die von Scott et al. und Merrick et al. ermittelten Skalierungsfaktoren für Schwingungsfrequenzen aus MP2- und B3LYP-Rechnungen verwendet.[3,4] Dabei wurden die MP2-Skalierungsfaktoren auch für SCS-MP2-Rechnungen benutzt, während CC2-Ergebnisse in Ermangelung geeigneter Skalierungsfaktoren nicht skaliert wurden. Tabelle 8.9 listet die verwendeten Skalierungsfaktoren auf. Die Spektren wurden graphisch dargestellt, indem Gauss-Funktionen mit einer von der Intensität abhängigen Höhe an der Stelle der jeweiligen Frequenz zentriert wurden. Die Breite der Gauss-Funktionen kann variiert und damit insbesondere der Auflösung eines experimentellen Spektrums angepasst werden.

8.3.2. Fluororganische Verbindungen

Für die beiden im Folgenden untersuchten Moleküle 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol (BTFP) und Perfluor(isopropyl)-trifluoracetylperoxid (PTAP) liegen experimentelle Infrarot- und für PTAP auch Raman-Spektren aus der Gasphase vor,[131,132] so dass ein direkter Vergleich

Tabelle 8.9.: Skalierungsfaktoren für Schwingungsfrequenzen aus Ref. 4.

Methode	Basis	Skalierungsfaktor	
		0-1000 cm^{-1}	über 1000 cm^{-1}
B3LYP	cc-pVDZ	1.0107	0.9717
B3LYP	cc-pVTZ	1.0066	0.9682
MP2[a]	cc-pVDZ	0.9970	0.9538
MP2[a]	cc-pVTZ	0.9956	0.9561

[a] auch für SCS-MP2 verwendet.

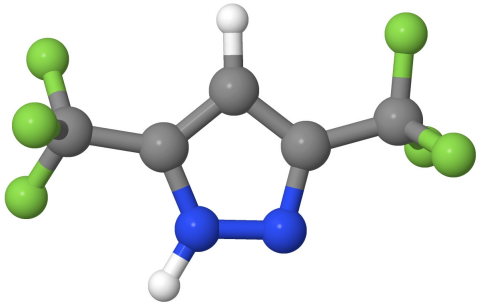


Abbildung 8.13.: Struktur von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol (BTFP)

von CC2- und MP2-Resultaten sowohl mit B3LYP-Rechnungen, als auch mit experimentellen Daten möglich ist.
Die Struktur von BTFP ist in Abb. 8.13 dargestellt. Die berechneten Spektren sind im Anhang aufgeführt (Tabelle C.10). Aus den mit B3LYP, MP2 und SCS-MP2 berechneten Daten wurden theoretische Spektren berechnet, die in Abb. 8.14 dargestellt sind. Alle Moden oberhalb von 1600 cm^{-1} wurden dabei aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Eine Übersicht der wichtigsten im Folgenden diskutierten Moden findet sich in Tab. 8.10.

Beim Vergleich der theoretischen Spektren zeigt sich, dass auf den ersten Blick eine große Übereinstimmung zwischen den Spektren besteht. Im Bereich unterhalb von 1000 cm^{-1} liegen die meisten aus MP2 erhaltenen Frequenzen leicht unter denen aus B3LYP. Dies ändert sich oberhalb von 1000 cm^{-1}, wo die MP2-Ergebnisse bei ähnlicher Bandenform bis zu 40 cm^{-1} höher liegen, als die B3LYP-Resultate. Das ist insbesondere bei der sehr starken, charakteristisch geformten Bande im Bereich unterhalb von 1200 cm^{-1} der Fall. Die dieser Bande zugrunde liegenden Normalmoden gehören zu den CF-Streckschwingungen der CF_3-Gruppen. Diese Moden können in den MP2-Resultaten zwischen 1140 cm^{-1} und

Tabelle 8.10.: Übersicht der schwerpunktmäßig hier diskutierten Schwingungsfrequenzen für 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol (BTFP) mit verschiedenen Methoden. Die B3LYP, MP2- und SCS-MP2-Resultate wurden mit den Faktoren aus Tabelle 8.9 skaliert, die CC2-Resultate wurden nicht verändert. Die Werte sind ein Auszug aus Tab. C.10.

Mode Nr.	MP2 cc-pVTZ		SCS-MP2 cc-pVTZ		CC2 cc-pVTZ		B3LYP cc-pVTZ	
	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
26	1128	52.37	1124	57.63	1147.71	87.67	1101	249.13
27	1141	241.30	1145	245.58	1164.00	213.86	1119	116.91
28	1154	217.87	1154	189.22	1179.05	191.59	1121	199.93
29	1161	345.03	1163	327.60	1186.00	340.87	1127	309.79
30	1172	80.32	1173	90.74	1195.61	79.71	1138	142.03
31	1199	194.68	1200	170.22	1227.88	129.16	1189	68.83
32	1241	359.95	1239	399.54	1269.50	385.70	1228	518.50
33	1308	214.86	1301	190.21	1339.61	235.37	1292	98.18
34	1382	21.49	1384	36.66	1424.31	26.13	1399	36.42
35	1449	2.81	1448	2.61	1476.66	1.54	1431	0.40
36	1493	17.10	1487	20.95	1535.93	22.92	1460	22.18
37	1536	63.30	1544	48.51	1591.15	58.12	1556	23.34

1171 cm^{-1} gefunden werden, während sie mit B3LYP zwischen 1100 und 1137 cm^{-1} liegen. Im experimentellen Gasphasenspektrum von Alkorta et al. findet sich eine intensive Bande bei 1171 cm^{-1}, die damit etwa 10 cm^{-1} höher liegt als die intensivste MP2-Bande. Bei den beiden anderen intensiven Banden (oberhalb von 1200 cm^{-1} und um 1300 cm^{-1}) liegen die Frequenzen aus MP2 ebenfalls über denen aus B3LYP, wobei die Verschiebung nicht so stark ausgeprägt ist. Die Banden bei 1227 cm^{-1} (B3LYP) bzw. 1241 cm^{-1} (MP2) gehören zu einer NN-Valenzschwingung, der eine symmetrische Deformationsschwingung der CF_3-Gruppen überlagert ist. Das experimentelle Spektrum zeigt in diesem Bereich eine Bande bei 1264 cm^{-1}. Die höheren Frequenzen im MP2 erklären sich dadurch, dass dort – im Gegensatz zu B3LYP – die anziehende Dispersionswechselwirkung berücksichtigt wird. Abb. 8.14 enthält darüber hinaus ein theoretisches Spektrum aus SCS-MP2-Ergebnissen, das mit den gleichen Skalierungsfaktoren korrigiert wurde, wie das mit MP2 berechnete Spektrum. Dabei zeigt sich, dass zwischen den MP2- und SCS-MP2-Resultaten nur marginale Unterschiede bestehen. Vergleicht man die unskalierten Frequenzen aus einer CC2-

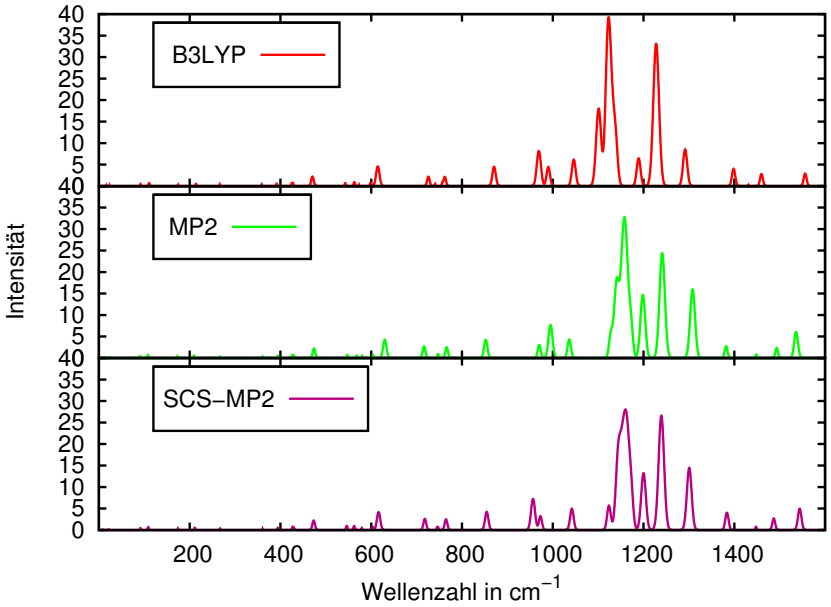


Abbildung 8.14.: Vergleich der mit B3LYP bzw. MP2 sowie SCS-MP2 und cc-pVTZ berechneten Infrarotspektren von BTFP in einem Ausschnitt des Spektrums.

und einer MP2-Rechnung, so fällt auf, dass die Werte einander ähnlich, die Frequenzen aus CC2 aber durchweg kleiner sind, so dass das Spektrum leicht zu tieferen Frequenzen verschoben wirkt. Eine Auftragung der Schwingungsfrequenzen aus CC2 gegen diejenigen aus MP2 (Abb. 8.15) ergibt nahezu eine Gerade mit einer Steigung von 1.012, so dass die Abweichung zwischen CC2 und MP2 einer systematischen Verschiebung entspricht. Abschließend kann gesagt werden, dass MP2, SCS-MP2 und CC2 bei der Beschreibung der CF-Schwingungen die deutlich geringere Abweichung zum experimentellen Spektrum aufweisen, als die mit B3LYP erhaltenen Frequenzen.

Für Perfluor(isopropyl)-trifluoracetylperoxid (PTAP) wurden experimentelle Schwingungsspektren in der Gasphase von Minkwitz et al. berichtet.[131] Da dieses Molekül drei Trifluormethylgruppen und zusätzlich ein weiteres Fluoratom in unmittelbarerer Nachbarschaft enthält, konnte auch hier angenommen werden, dass die schwachen Wechselwirkungen der Fluoratome untereinander das Schwingungsspektrum beeinflussen. Bei der theoretischen Behandlung von PTAP ist zu beachten, dass das Molekül in verschiedenen Konformeren vorliegen kann. Aus diesem Grunde wurde im Vorfeld eine grobe Rasterung der Potentialfläche mit MP2 und B3YLP durchgeführt, bei der zwei relevante Minima gefunden wurden, die sich in den Torsionswinkeln der Peroxogruppe und der OC-Bindung an der Isopropylgruppe unterscheiden. Beide Strukturen sind in Abb. 8.16 dargestellt. Die Kenndaten der verwendeten Konformere für die MP2- und B3LYP-Rechnungen sind in Tabelle 8.11 aufgeführt. Für den Vergleich mit den experimentellen Werten wurden gewichtete Summen

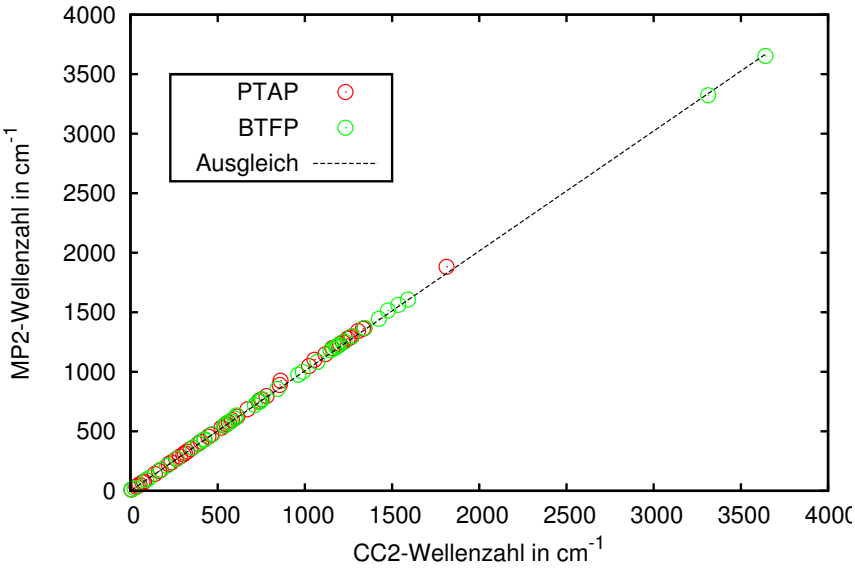
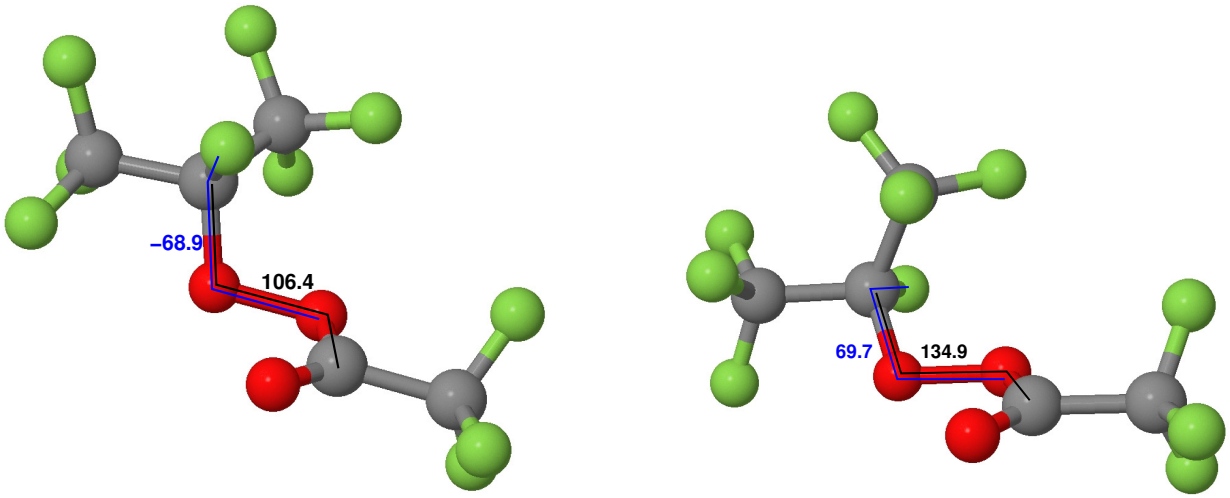


Abbildung 8.15.: Vergleich der Schwingungsfrequenzen aus CC2 und MP2 für BTFP und PTAP.

der Intensitäten der jeweiligen Konformere gebildet. Die Gewichtungsfaktoren sind ebenfalls Tabelle 8.11 zu entnehmen und basieren auf der Analyse eines Boltzmann-Terms für eine Temperatur von 298 K. Auf eine Analyse der Konformere mit CC2 wurde verzichtet, da die Resultate aus CC2 in Folgenden nur mit denjenigen aus MP2, nicht aber mit experimentellen Werten verglichen werden sollen.

Es wurden wie für BTFP theoretische Spektren erzeugt. Ein Vergleich der skalierten berechneten Frequenzen mit dem experimentellen Spektrum ist in Abb. 8.17 dargestellt. Da für das experimentelle Spektrum nur die gemessenen Frequenzen und eine grobe Einteilung der Intensitäten zwischen „sehr stark" und „sehr schwach" verfügbar waren, wurden diese Angaben für die graphische Darstellung des experimentellen Spektrums in Zahlenwerte übersetzt und daraus ein Spektrum erstellt, das die experimentellen Intensitäten qualitativ wiedergeben soll. Die mit B3LYP und MP2 erhaltenen Spektren zeigen im Frequenzbereich unterhalb von ca. 1000 cm^{-1} ein hohes Maß an Übereinstimmung in Frequenz und Intensität. Zwischen 1000 und und 1400 cm^{-1} liegen die Frequenzen aus der MP2-Rechnung um 20-50 cm^{-1} höher als diejenigen aus der B3LYP-Rechnung, während die Abweichung bei der besonders intensiven Bande um 1050 cm^{-1} nur bei ca. 5 cm^{-1} liegt. Für die Schwingung der C=O-Doppelbindung (um 1800 cm^{-1}) erhält man aus der B3LYP-Rechnung den deutlich höheren Wert als aus der MP2-Rechnung.

Die Abweichungen zu den experimentellen Frequenzen sind unterhalb von 1000 cm^{-1} für beide Methoden sehr ähnlich. Besonders starke Abweichungen zum Experiment treten in diesem Bereich für das Dublett um 900 cm^{-1} (Moden Nr. 33 und 34 in Tabelle C.12)



(a) (b)

Abbildung 8.16.: Konformere von Perfluor(isopropyl)-trifluoracetylperoxid (PTAP). Die angegebenen Winkel stammen aus Geometrieoptimierungen mit MP2. In blau eingezeichnet ist der OOCF-Diederwinkel, in schwarz der Diederwinkel der Peroxogruppe

Tabelle 8.11.: Kenndaten der verwendeten Konformere aus MP2- und B3LYP-Geometrieoptimierungen. Die Nomenklatur der Diederwinkel folgt derjenigen in Abb. 8.16. Der Anteil der jeweiligen Strukturen wurde für 298 K durch einen Boltzmann-Term aus der Energiedifferenz berechnet. Alle Rechnungen wurden mit cc-pVTZ als Basis durchgeführt.

Methode	Konformer (Abb. 8.16)	OCCF [°]	Peroxo [°]	Energie [a.u.]	Anteil
B3LYP	a)	-67.4	121.7	-1414.523782117	0.47
B3LYP	b)	68.9	149.1	-1414.523881229	0.53
MP2	a)	-68.9	106.4	-1412.7098920675	0.65
MP2	b)	69.7	134.9	-1412.7092926048	0.35

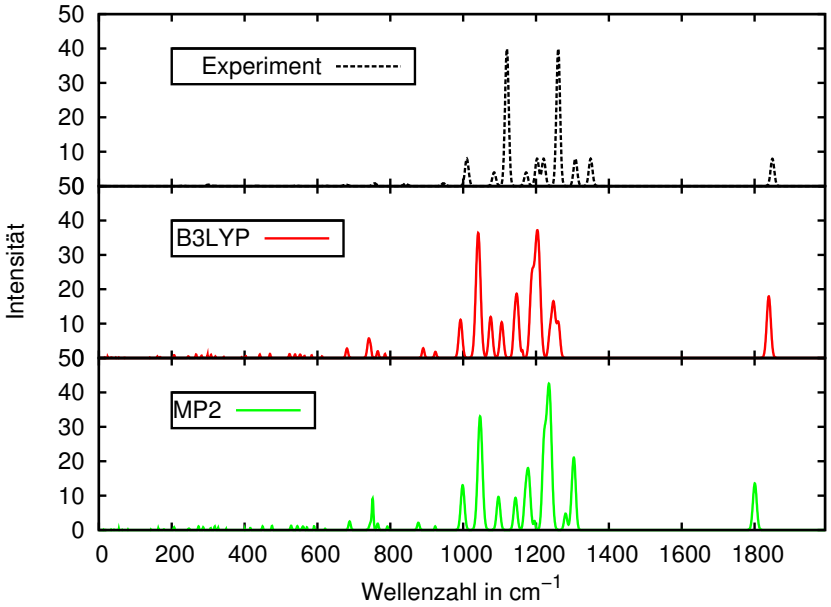


Abbildung 8.17.: Vergleich der mit B3LYP bzw. MP2 berechneten Infrarotspektren von PTAP mit einem experimentellen Spektrum.

auf. Während skalierte MP2- und B3LYP-Frequenzen hier nur um 10 cm^{-1} bzw. 3 cm^{-1} voneinander abweichen, liegen die Abweichungen zu den gemessenen Frequenzen bei bis zu 47 cm^{-1}. Auffällig ist außerdem, dass der Abstand der beiden Banden im Experiment deutlich größer ist (104 cm^{-1}), als in den Rechnungen (36 cm^{-1} bei MP2 bzw. 29 cm^{-1} bei B3LYP). Minkwitz et al. ordnen die Bande bei 842 cm^{-1} der Peroxo-Streckschwingung zu, während die Bande bei 946 cm^{-1} mit der Valenzschwingung einer C–O-Einfachbindung in Zusammenhang gebracht wird. Die Rechnungen ergeben jedoch, dass Bande Nr. 33 (877 cm^{-1} bzw. 890 cm^{-1}) einer Deformationsschwingung der Estergruppe entspricht, während Bande Nr. 34 (923 bzw. 924 cm^{-1}) der Peroxo-Streckschwingung entspricht.

Bande Nr. 35 (999 cm^{-1} (MP2) bzw. 993 cm^{-1}(B3LYP)) reproduziert gut den experimentellen Wert von 1010 cm^{-1}. Diese Bande entspricht in den Rechnungen einer CCO-Deformationsschwingung der Perfluorisopropylgruppe. Die Banden 36 (1047 bzw. 1041 cm^{-1}) und 37 (1097 bzw. 1076 cm^{-1}) entsprechen den Streckschwingungen der CO-Einfachbindungen. Minkwitz et al. berichten in diesem Frequenzbereich eine Bande von mittlerer Intensität, die einer CC-Streckschwingung zugeordnet wird. Auffallend ist der Unterschied der Abweichungen bei den Frequenzen von Bande 36 und 37. Während MP2 und B3LYP für Bande 36 nur um 6 cm^{-1} voneinander abweichen, beträgt die Abweichung bei Nr. 37 21 cm^{-1}. Damit markiert Bande 37 den Beginn eines Bereiches, in dem die Frequenzen aus MP2 deutlich diejenigen aus B3LYP übersteigen.

Die Normalmoden 38-44 in (1144-1239 cm^{-1} mit MP2, 1106-1208 cm^{-1} mit B3LYP) entsprechen den CF-Streckschwingungen. Die Abweichungen zwischen MP2 und B3LYP lie-

gen hier bei 20-42 cm^{-1}. Noch höher fallen die Abweichungen im Bereich der Moden 45-47 aus. Die Schwingungsmode 46 zeigt bei sehr ähnlichen Intensitäten eine Abweichung von 53 cm^{-1} zwischen MP2 und B3LYP. Dieser Bereich des Spektrums enthält die C–C-Valenzschwingungen, die auch durch die Wechselwirkungen der CF_3-Gruppen stark beeinflusst sind. Sowohl im Bereich der CF- als auch im Bereich der CC-Streckschwingungen liegen die berechneten Banden stark unterhalb der experimentellen Frequenzen, wobei MP2 durchweg die geringere Abweichung vom Experiment zeigt. Bei der Carbonyl-Valenzschwingung kehren sich die Verhältnisse um und B3LYP liefert die bessere Reproduktion der experimentellen Ergebnisse.
Vergleicht man die unskalierten MP2- und CC2-Frequenzen, so findet man wie beim BTFP eine Abweichung, die fast genau der Skalierung mit einem Faktor entspricht. Die MP2-Frequenzen sind in Abb. 8.15 als Funktion der CC2-Frequenzen dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass es im Verhalten der Wertepaare zwischen PTAP und BTFP so gut wie keine Unterschiede gibt. Lediglich zwei Normalmoden zeigen eine merklich größere Abweichung als alle anderen. Die höherfrequente davon ist die Carbonyl-Streckschwingung, die von MP2 bei 1882 cm^{-1} und von CC2 bei 1812 cm^{-1} lokalisiert wird. Die andere stark abweichende Normalmode ist die Streckschwingung der Peroxogruppe, die von CC2 bei 861 cm^{-1}, von MP2 aber bei 925 cm^{-1} lokalisiert wird. In beiden Fällen liegen die MP2-Resultate deutlich höher, als man es aufgrund der Abweichungen der anderen Werte erwarten würde.
Die Ausgleichsgerade durch alle Werte hat eine Steigung von 1.017 bei einem Fehler von 0.13%. Eine Ausgleichsgerade nur durch die Werte für BTFP hat eine Steigung von 1.012, für die PTAP-Werte erhält man als Steigung 1.027. Dies legt nahe, dass sich CC2 und MP2 in ihrer Zuverlässigkeit in der Behandlung von Schwingungsfrequenzen ähnlich wie bei orbitalrelaxierten Polarisierbarkeiten (siehe Abschnitt 8.1.1) sehr ähneln. Da MP2 einen deutlich geringeren Rechenaufwand bedeutet, ist es für die Berechnung von Schwingungsspektren des Grundzustandes vorzuziehen. Andererseits kann damit angenommen werden, dass sich CC2 für angeregte Zustände ähnlich verhalten wird, wie im Grundzustand. Eine Erweiterung der Implementierung auf angeregte Zustände erscheint damit als interessante Perspektive.

8.3.3. [2.2]Paracyclophan

Das [2.2]Paracyclophanmolekül ist mehrfach sowohl in experimentellen als auch in theoretischen Studien eingehend untersucht worden. Grimme hat bei der Bewertung verschiedener quantenchemischer Methoden für die Optimierung der Geometrie die große Bedeutung der Elektronenkorrelation für eine korrekte Beschreibung des Moleküls herausgearbeitet.[130] Es liegen zahlreiche experimentelle Arbeiten zu den Infrarot- und Raman-Spektren vor[133–135], während Daten für einige tiefe Schwingungsfrequenzen aus Arbeiten von Ron et al. entnommen werden können[136]. Berechnungen des Infrarotspektrums stammen von Walden et al.[137] und Henseler et al.[138]. In diesen Studien kamen Dichtefunktionaltheorie bzw. MP2

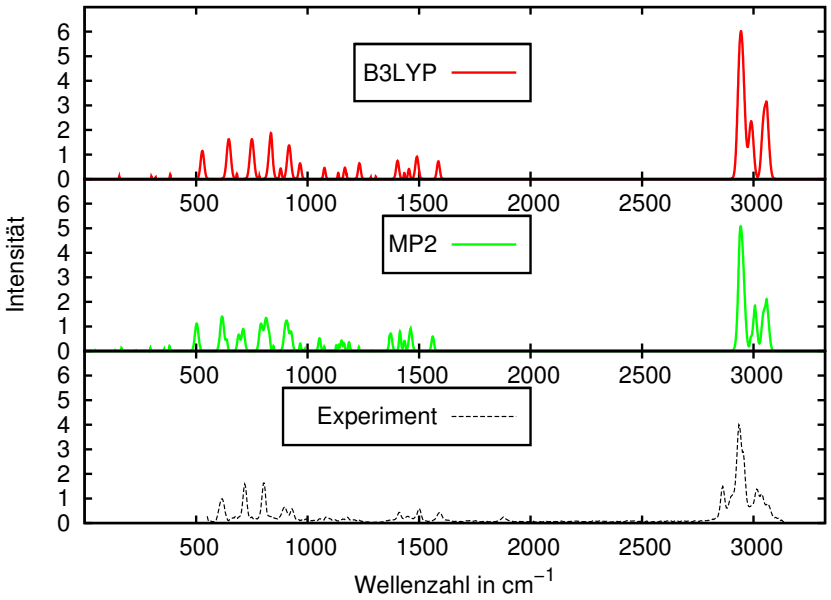


Abbildung 8.18.: Mit B3LYP bzw. MP2 und cc-pVTZ berechnete Infrarotspektren von [2.2]Paracyclophan im Vergleich mit einem experimentellen Gashasenspektrum.

Tabelle 8.12.: Torsionswinkel δ (siehe Abb. 8.20(a)) im [2.2]Paracyclophanmolekül in Abhängigkeit von der Methode.

Methode	Basis	δ [°]	Basis	δ [°]	Basis	δ [°]
B3LYP	cc-pVTZ	0.4	cc-pVDZ	1.45	4-31G(d)	3.9[137]
MP2	cc-pVTZ	18.6	cc-pVDZ	19.57	6-31G(d)	21.6[138]
SCS-MP2	cc-pVTZ	17.5	cc-pVDZ	18.22		
CC2	cc-pVTZ	19.6	cc-pVDZ	20.23		
Experiment		16.2[138,140]				

mit kleinen Basissätzen zum Einsatz. Die MP2-Studien von Henseler et al., die sich mit der hier präsentierten Implementierung komplett reproduzieren lassen, sollen an dieser Stelle mit größeren Basissätzen fortgesetzt werden. Alle Rechnungen wurden mit cc-pVTZ als Basissatz in D_2-Symmetrie durchgeführt. Bei den korrelierten Wellenfunktionsrechnungen wurden alle Core-Orbitale eingefroren. Als experimentelle Referenz dient ein Gasphasenspektrum, das im NIST-Webbook verfügbar ist.[139] Theoretische Infrarotspektren für MP2 und B3LYP sowie ein experimentelles Spektrum sind in Abb. 8.18 dargestellt. Die berechneten Frequenzen und Intensitäten sind in den Tabellen C.13 und C.14 aufgelistet.

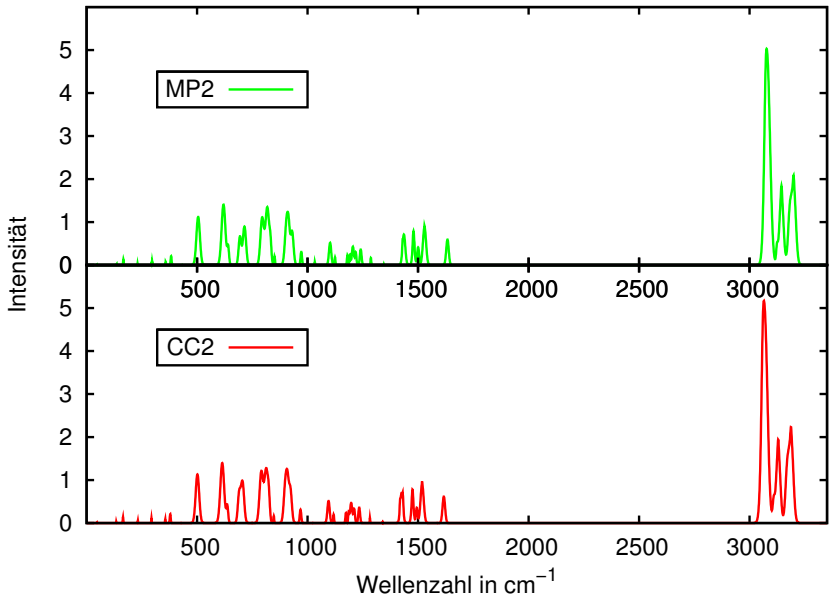
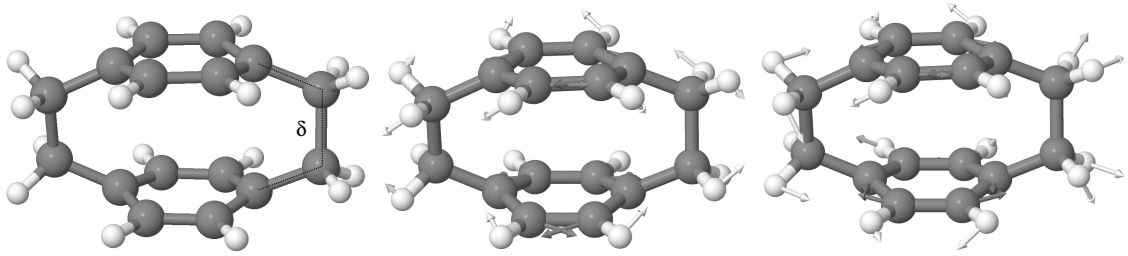


Abbildung 8.19.: Mit MP2 bzw. CC2 und cc-pVTZ berechnetes Infrarotspektrum von [2.2]Paracyclophan. Betrachtet wurden unskalierte Frequenzen.



(a) Torsionswinkel δ

(b) Schwingungsmode Nr. 65 in MP2, cc-pVTZ

(c) Schwingungsmode Nr. 66 in MP2, cc-pVTZ

Abbildung 8.20.: Struktur von [2.2]Paracyclophan.

Bei der Diskussion der Frequenzen darf nicht vernachlässigt werden, dass die Struktur in der DFT-Rechnung stark von der Struktur in den korrelierten Rechnungen abweicht. Während in den mit MP2, SCS-MP2 und CC2 berechneten Geometrien die beiden aromatischen Ringe deutlich gegeneinander verdreht sind, ist dies bei der mit B3LYP gefundenen Geometrie nur ansatzweise der Fall. Der Vergleich mit Strukturen aus früheren Studien legt nahe, dass eine Vergrößerung des Basissatzes generell zu niedrigeren Torsionswinkeln führt, wobei sich die B3LYP-Geometrien dadurch immer stärker von der experimentellen Struktur entfernen. In Tab. 8.12 sind die Werte für den Torsionswinkel zwischen den vier verbrückenden Kohlenstoffatomen (Abb. 8.20(a)) aufgeführt.
Das mit B3LYP berechnete Spektrum weist eine kleinere Anzahl von Banden auf, was auf die annähernd D_{2h}-symmetrische Struktur zurückzuführen ist. Generell liegen die B3LYP-

Frequenzen etwas höher als die aus den korrelierten Methoden. Im Bereich der sehr intensiven CH-Valenzschwingungen um 3000 cm^{-1} stimmen die Resultate aus allen Methoden nahezu überein. Der Vergleich von unskalierten Frequenzen aus CC2- und MP2-Rechnungen (Abb. 8.19) zeigt, dass die mit CC2 und MP2 berechneten Frequenzen fast gleich sind.

Man erkennt, dass im Bereich unterhalb von 1000 cm^{-1} die experimentellen Frequenzen durch MP2 mit einer größeren Genauigkeit reproduziert werden, als dies mit B3LYP der Fall ist. Im Bereich der CC-Valenzschwingungen zwischen 1450 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} werden die Frequenzen dagegen durch B3LYP besser beschrieben. In diesem Bereich ist der Intensitätsunterschied zwischen experimentellem und theoretischem Spektrum auffällig. Dies gilt auch für den Bereich zwischen 1250 cm^{-1} und 1450 cm^{-1}, der CH- und CH_2-Deformationsschwingungen umfasst. Weitere CH-Deformationsschwingungen finden sich im Bereich zwischen 1250 cm^{-1} und 750 cm^{-1}.

Von besonderem Interesse ist die Schwigungsmode, die die Schwingung der beiden aromatischen Ringe gegeneinander beschreibt („breathing mode"), da für sie schwache Wechselwirkungen zwischen den beiden Ringen eine besondere Rolle spielen. Diese kann jedoch im Infrarot nicht angeregt werden, da sie totalsymmetrisch ist. Diese Schwingung kann den Frequenzen 241 cm^{-1} (MP2, skaliert), 238 cm^{-1} (SCS-MP2,skaliert), 239 cm^{-1} (CC2, unskaliert) und 234 cm^{-1} (B3LYP, skaliert) zugeordnet werden. Die berechneten Frequenzen stehen damit in guter Übereinstimmung zu experimentellen, aus der Feinstruktur von UV-Spektren bestimmten Frequenzen. Ron et al. lokalisieren diese Schwingung bei 240 cm^{-1}.[136] Dies wird insbesondere durch MP2 aber auch durch die anderen wellenfunktionbasierten Methoden besser reproduziert als durch DFT.

Auch das Basissatzverhalten der Schwingungsfrequenzen wurde am [2.2]Paracylophan anhand von MP2-Rechnungen untersucht. Ein Vergleich der berechneten Spektren mit cc-pVDZ und cc-pVTZ ist in Abb. 8.21 dargestellt. Dabei fällt auf, dass in weiten Bereichen des Spektrums die Frequenzen bei unterschiedlichen Basissätzen um maximal 10 cm^{-1} auseinander liegen. Problematischer als die Reproduktion der Frequenzen ist die Reproduktion der Intensitäten, wie sich insbesondere zwischen 500 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} sehen lässt. Im Fall der Banden um 700 cm^{-1} zeigt sich dabei eine besonders große Diskrepanz: Während mit cc-pVTZ bei 691 cm^{-1} und 711 cm^{-1} hohe Intensitäten gefunden werden, sind diese bei cc-pVDZ nicht vorhanden. In diesem Bereich treten auch die beiden mit Abstand größten Abweichungen in den Frequenzen auf, die 53 cm^{-1} und 62 cm^{-1} betragen. Die zugehörigen Normalmoden beschreiben verschiedene Deformationsschwingungen des Makrocyclus. Alle anderen Abweichungen betragen höchstens 22 cm^{-1}, zumeist liegen sie aber deutlich darunter. Dabei fällt auf, dass die Schwingungsfrequenzen aus cc-pVDZ in der Regel niedriger sind als diejenigen aus cc-pVTZ. Eine weitere Abweichung in Intensität und Frequenz tritt im Bereich um 1250 cm^{-1} auf: Die dortige kleine Bande erscheint im cc-pVDZ bei 1280 und 1283 cm^{-1}, während in der Rechnung mit cc-pVTZ eine Bande bei 1230 cm^{-1} auftritt.

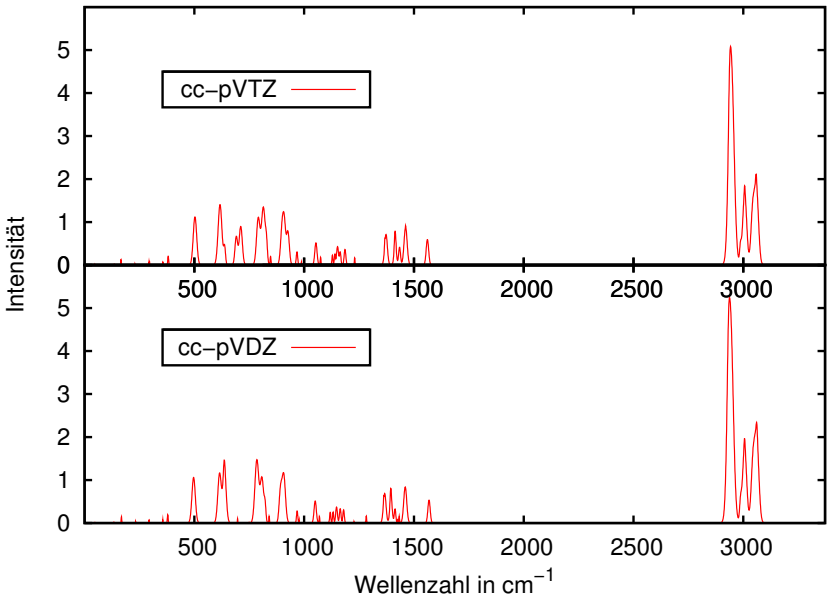


Abbildung 8.21.: Mit cc-pVTZ und cc-pVDZ berechneten MP2-Spektren von [2.2]Paracyclophan. Die berechneten Frequenzen wurden mit den in Tabelle 8.9 angegebenen Skalierungsfaktoren skaliert.

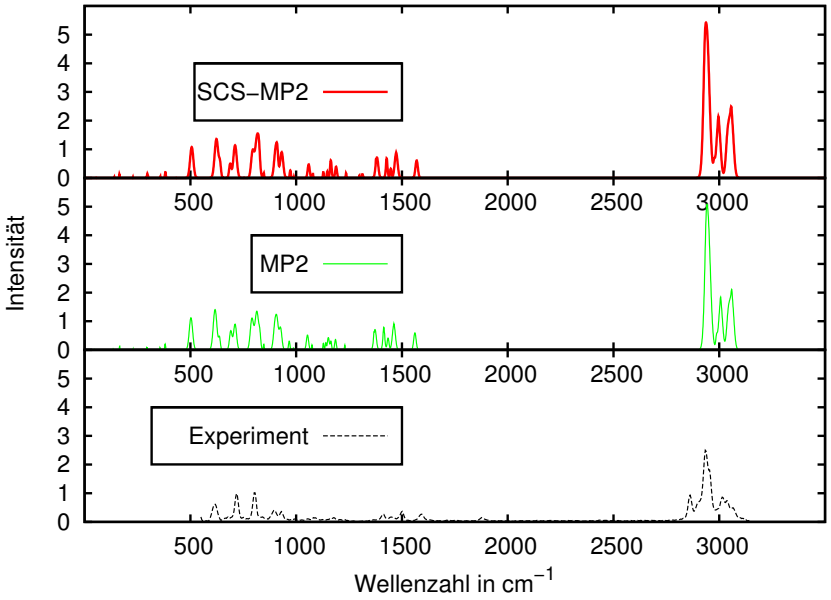


Abbildung 8.22.: Mit MP2 bzw. SCS-MP2 und cc-pVTZ berechnete Infrarotspektren von [2.2]Paracyclophan im Vergleich mit einem experimentellen Gashasenspektrum.

Weil durch Grimme die besondere Bedeutung der Spinskalierung für eine korrekte Beschreibung der Struktur des [2.2]Paracyclophans betont wurde,[130] werden die mit SCS-MP2

berechneten Daten in Abb. 8.22 gesondert den experimentellen und den MP2-Werten gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass die mit SCS-MP2 erhaltenen Frequenzen denen aus MP2 sehr ähnlich sind. Im Bereich unterhalb von 1600 cm^{-1} ist dabei generell eine leichte Verschiebung zu höheren Frequenzen zu beobachten, oberhalb von 1600 cm^{-1} dagegen liegen die SCS-MP2-Frequenzen etwas tiefer. Somit findet man, dass SCS-MP2 die experimentellen Werte besser reproduziert als normales MP2. Analysiert man die Abweichungen zwischen klassischem und spinskaliertem MP2 genauer, so findet man, dass lediglich zwei Moden Abweichungen aufweisen, die deutlich größer sind als 10 cm^{-1}. Es handelt sich dabei um die Moden 61 und 62 im SCS-MP2 (Tabelle C.14), die den Moden 66 und 65 im MP2 (Tabelle C.13) entsprechen. Bei diesen Moden handelt es sich um symmetrische CC-Valenzschwingungen in den aromatischen Ringen, die einmal symmetrisch und einmal antisymmetrisch zwischen den beiden Ringen gekoppelt sind. In Abb. 8.20(b) und 8.20(c) sind diese Schwingungen anhand von Ausschnitten aus der Molekülstruktur gezeigt.
Auch der Vergleich der mit CC2 berechneten Frequenzen mit den MP2-Resultaten ergibt kaum Unterschiede (siehe Abb. 8.19). Die CC2-Frequenzen liegen wie bei den anderen untersuchten Molekülen grundsätzlich etwas tiefer als die Frequenzen aus den MP2-Rechnungen, was jedoch durch optimierte Skalierungsfaktoren vermutlich größtenteils kompensiert würde.

8.3.4. Lanosterol

Als Test der Implementierung an einem großen Molekül wurde das Infrarotspektrum des Steroids Lanosterol berechnet. Die Struktur von Lanosterol ist in Abb. 8.23 dargestellt. Lanosterol ist Bestandteil des ISOL-Testsatzes, der von Huenerbein et al. aufgestellt wurde, um die Leistungsfähigkeit von Dichtefunktionalen für die Berechnung von Reaktionsenergien zu testen.[141] Der Testsatz enthält 48 Moleküle mit bis zu 81 Atomen, von denen jeweils zwei durch eine Isomerisierungsreaktion ineinander umgewandelt werden können. Eine ringöffnende Isomerisierung von Lanosterol erwies sich dabei als besonders schwierig zu beschreiben. Huenerbein et al. führen das auf die starken van der Waals-Wechselwirkungen innerhalb des relativ kompakten Lanosterolmoleküls zurück, die durch DFT vernachlässigt werden.
Für den Vergleich der Infrarotspektren wurde die Struktur des Lanosterols mit B3LYP und MP2 in der Basis cc-pVDZ optimiert und anschließend Hesse-Matrizen und Dipolgradienten berechnet. Zwar haben sich am [2.2]Paracyclophan an zwei Stellen deutliche Unterschiede zwischen cc-pVDZ und cc-pVTZ ergeben, doch im Gesamteindruck erschienen die beiden Basissätze ähnlich zuverlässig.
Die MP2-Rechnungen erfolgten mit eingefrorenen 1s-Orbitalen an den Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen. Die Molekülorbitalbasis enthielt 684 Funktionen, die Auxiliarbasis für die RI-Näherung 2436 Funktionen. Die Fock-Matrix des Operators $\hat{J}^{(x)}$ konnte für die MP2-Rechnung diagonal gehalten werden, so dass zur Berechnung der gestörten Einteil-

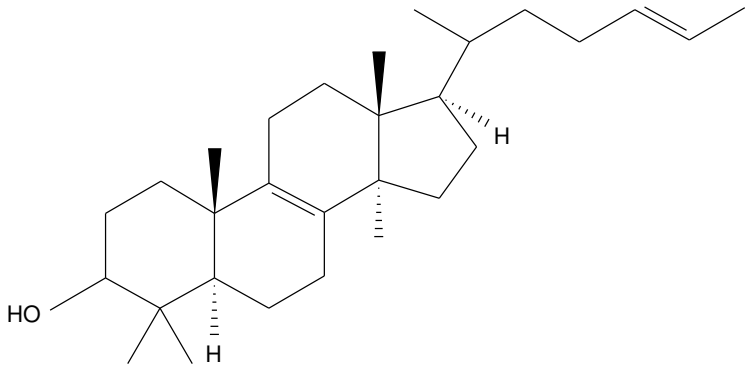


Abbildung 8.23.: Struktur von Lanosterol.

chendichten keine numerische Laplace-Transformation erforderlich war (siehe Abschnitt 5.1.1 und 5.1.2). Die Rechnung erfolgte auf 12 CPUs vom Typ Intel Xeon(R) X5675 mit einer Taktfrequenz von 3.07 GHz und dauerte 164 Stunden. Eine SCS-MP2-Rechnung erfolgte mit den gleichen Kenndaten. Allerdings konnte die Fock-Matrix des Operators $\hat{J}^{(x)}$ nach einer Optimierung der Geometrie mit SCS-MP2 nicht mehr diagonalisiert werden, so dass die numerische Laplace-Transformation zum Einsatz kam. Es wurden fünf Stützstellen verwendet. Die Rechnung erfolgte auf denselben CPUs innerhalb von 243 Stunden und 26 Minuten. Die berechneten Wellenzahlen und Intensitäten sind in Tabelle C.15 aufgeführt.

Die höchste Schwingungsfrequenz kann eindeutig der OH-Streckschwingung zugeordnet werden. Hier wird die experimentelle Frequenz sowohl von B3LYP als auch von MP2 deutlich überschätzt. Darunter schließen sich die CH-Streckschwingungen an. Im theoretischen Spektrum in Abb. 8.25 ist zu sehen, dass die Frequenzen aus MP2 unterhalb von ca. 2960 cm^{-1} meist deutlich niedriger sind als diejenigen aus B3LYP, während oberhalb von 2960 cm^{-1} die Frequenzen aus B3LYP etwas kleiner sind als diejenigen aus MP2. In der Visualisierung der Normalmoden findet man unterhalb von 2960 cm^{-1} ausschließlich symmetrische Streckschwingungen der CH_3- und CH_2-Gruppen, oberhalb ausschließlich antisymmetrische. Das experimentelle Spektrum weist im Bereich der CH-Streckschwingungen drei Banden auf, die verglichen mit den berechneten Banden bei deutlich niedrigeren Frequenzen liegen.
Die beiden sehr schwachen Banden am linken Rand von Abb. 8.24 gehören zu den CC-Streckschwingungen der beiden Doppelbindungen im Molekül. Bei ihnen zeigen die Frequenzen aus B3LYP und MP2 die stärksten Abweichungen voneinander, wobei die B3LYP-Frequenzen deutlich über denen aus MP2 liegen. Das experimentelle Spektrum hat in diesem Bereich nur eine schwache, aber sehr breite Bande bei 1629 cm^{-1}, in deren Bereich sich die mit MP2 berechneten Frequenzen befinden, während diejenigen aus B3LYP außerhalb des experimentellen Spektrums liegen. Die vergleichsweise starken Abweichungen vom Experiment in diesem Bereich liegen in den starken Anharmonizitäten der CH-

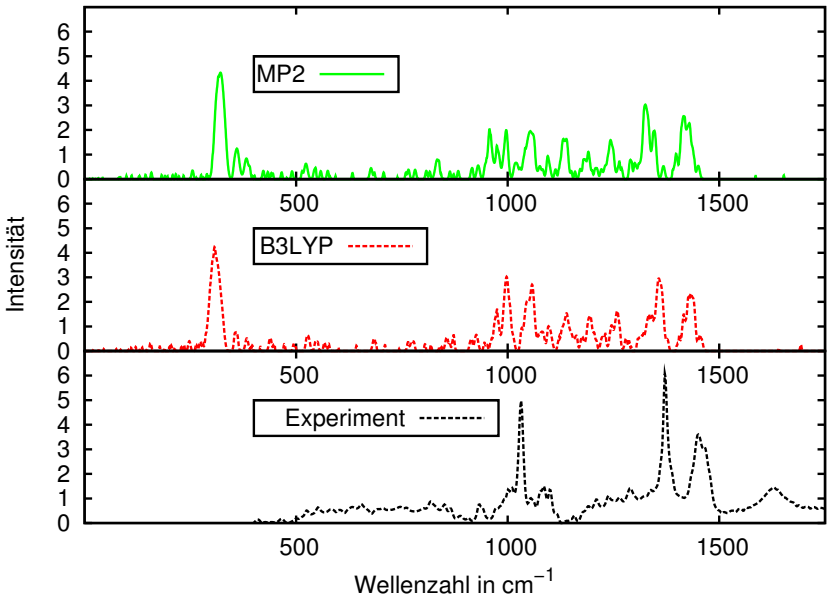


Abbildung 8.24.: Theoretische und experimentelle (Aufnahme im KBr-Pressling)[142] IR-Spektren von Lanosterol zwischen 0 und 1750 cm^{-1}: Bereich der Gerüstschwingungen und CH-Deformationsschwingungen. Unterhalb von 500 cm^{-1} liegen keine experimentellen Daten vor.

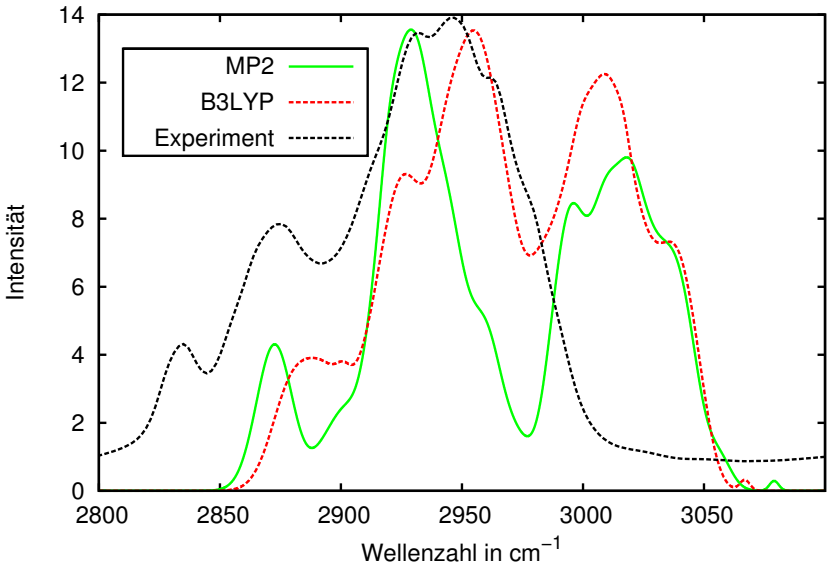


Abbildung 8.25.: Theoretische und experimentelle (Aufnahme im KBr-Pressling)[142] IR-Spektren von Lanosterol zwischen 2800 und 3100 cm^{-1}: Bereich der C-H-Streckschwingungen. Unterhalb von 500 cm^{-1} liegen keine experimentellen Daten vor.

Streckschwingungen begründet, die auch durch die Skalierung nicht vollständig kompensiert werden können.
Im Bereich zwischen 1390 und 1450 cm^{-1} liegen CH_2- und symmetrische CH_3-Deformationsschwingungen. Die Abweichungen zwischen MP2 und B3LYP betragen hier zwischen 3 und 16 cm^{-1}, wobei die B3LYP-Frequenzen grundsätzlich höher liegen. Zu tieferen Frequenzen schließt sich dann bis 1320 cm^{-1} der Bereich der symmetrischen CH_3-Deformationsschwingungen an, denen Wippschwingungen der CH_2-Gruppen überlagert sind. Zwischen 1260 und 1320 cm^{-1} finden sich CH-Deformationsschwingungen und weitere CH_2-Wippschwingungen. Im Bereich zwischen 1260 und 1390 cm^{-1} fallen die Abweichungen zwischen MP2 und B3LYP dabei mit 10 bis 27 cm^{-1} relativ hoch aus. Dies gilt auch zwischen 1250 und 1200 cm^{-1}. Danach schließt sich bis etwa 1000 cm^{-1} ein Frequenzbereich an, in dem die Abweichungen mit 0-17 cm^{-1} moderater ausfallen. In einigen wenigen Fällen sind die Frequenzen aus der MP2-Rechnung dabei größer als die diejenigen aus B3LYP. Im Bereich zwischen 400 und 1000 cm^{-1} liegen die berechneten Frequenzen aus B3LYP durchweg bis zu 10 cm^{-1} über denen aus MP2. Zu tieferen Frequenzen nähern sich die Frequenzen wieder einander an.
Beim Vergleich mit dem experimentellen Spektrum zeigt sich, dass sowohl MP2 als auch B3LYP einen Großteil der Bandenstruktur qualitativ richtig wiedergeben, dass beide Methoden aber im Bereich zwischen 900 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} tiefere Frequenzen ergeben als das Experiment, wobei MP2 stärker vom Experiment abweicht als B3LYP. Die Richtung der Abweichung hängt dabei vom Bereich des Spektrums ab. Bis zu Mode 69 ist keine eindeutige Tendenz feststellbar. Ab Mode 70 sind die SCS-MP2-Werte höher, zunächst nur um wenige Wellenzahlen. Bei Mode 135 übersteigt die Abweichung erstmals 10 cm^{-1}. Im Bereich zwischen den Moden 135 und 187 schwankt die Differenz dann zwischen 6 und 15 cm^{-1}. In diesem Bereich des Spektrums geht also mit der Spinskalierung eine Annäherung an die experimentellen und die B3LYP-Ergebnisse einher. Im Bereich der CH-Valenzschwigungen (ab Mode 188) sind die SCS-MP2-Frequenzen dann zwischen 0 und 15 cm^{-1} niedriger als die MP2-Werte. Auch hier wird also das experimentelle Schwingungsspektrum besser reproduziert als durch normales MP2.
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Infrarotspektrum des Lanosterols sowohl durch MP2 als auch durch B3LYP mit deutlichen Abweichungen von den vorliegenden experimentellen Daten reproduziert wird. Die Spinskalierung im SCS-MP2 verringert die Abweichung vom Experiment. Beim Vergleich mit dem Experiment sollte beachtet werden, dass die Messung der experimentellen Werte nicht in der Gasphase erfolgte.

8.3.5. Zusammenfassung

Die präsentierte analytische Implementierung von molekularen Hesse-Matrizen und Dipolgradienten wurde für die Berechnung von Infrarotspektren an vier Molekülen angewendet. Die Berechnungen zielten besonders auf Moleküle ab, in denen ein starker Einfluss von

Dispersionswechselwirkungen auf Struktur und Infrarotspektrum vorliegt und damit eine mangelhafte Beschreibung durch DFT-Methoden zu erwarten ist. Die Berechnungen wurden zum Einen an zwei Molekülen mit mehreren Trifluormethylgruppen durchgeführt, zum Anderen an [2.2]Paracyclophan, in dem die Wechselwirkung zweier π-Systeme von Bedeutung ist, sowie an dem Steroid Lanosterol, dessen Struktur sich in Untersuchungen von Huenerberg et al. als stark korrelationsabhängig erwiesen hat. Um die Unterschiede zwischen Dichtefunktionaltheorie und Wellenfunktionsmethoden zu untersuchen, wurde mit experimentellen Daten verglichen.
Bei der Behandlung der Trifluormethylgruppen haben sich MP2, SCS-MP2 und CC2 als deutlich zuverlässiger erwiesen als B3LYP. In anderen Bereichen dieser Moleküle blieben die Abweichungen zwischen Dichtefunktionaltheorie und den wellenfunktionsbasierten Methoden gering. Das gilt auch für [2.2]-Paracyclophan und Lanosterol. Gerade am Lanosterol konnte zudem gezeigt werden, dass es möglich ist, das Schwingungsspektrum eines Moleküls ohne Symmetrie mit über 80 Atomen in einer Double Zeta-Basis mit knapp 700 Funktionen innerhalb einer knappen Woche zu berechnen.
Darüber hinaus wurde gefunden, dass sich die mit MP2 und CC2 berechneten Schwingungsfrequenzen im Mittel nur durch einen Faktor nahe 1 unterscheiden. Auch Frequenzen aus MP2 und SCS-MP2 waren auffallend ähnlich. Aus diesem Grunde sind für Moleküle im Grundzustand MP2 und SCS-MP2 zu bevorzugen, weil CC2 keine systematisch besseren Ergebnisse liefert, was auch erwartet wurde. Die Reproduktion experimenteller Werte gelang mit SCS-MP2 besser als mit nicht-spinskaliertem MP2.
Ein interessantes Anwendungsgebiet für die hier präsentierte Implementierung ist darüber hinaus die numerische Berechung höherer Ableitungen der Energie auf Basis der analytisch berechneten Hesse-Matrix. Dies ist insbesondere für Komplexe der Fall, die durch H-Brücken oder andere schwache Wechselwirkungen gebunden sind. Entsprechende Potentiale sind oft stark anharmonisch, werden aber gleichzeitig mit den gängigen Dichtefunktionalen nicht genau genug beschrieben. Arbeiten auf diesem Gebiet wurden bereits begonnen. Eine effiziente Berechnung von Schwingungsspektren ist darüber hinaus von Interesse bei der Untersuchung von schwachen Wechselwirkungen zwischen Zuckern und Aminosäuren, die für das Verständnis der Wirkung von enzymatischen Reaktionen eine wichtige Rolle spielen.[13,143]

8.4. Optische Rotationsdispersionen

Bei der optischen Rotationsdispersion (ORD) handelt es sich um eine mit der Polarisierbarkeit nahe verwandte Moleküleigenschaft. Der ORD-Tensor entspricht einer gemischten zweiten Ableitung nach der Stärke eines elektrischen und eines magnetischen Dipolfeldes. Auf eine ähnliche Weise wie die Polarisierbarkeit eines Mediums mit dessen Brechungsindex zusammenhängt, steht die optische Rotationsdispersion in Verbindung mit dem Winkel,

um den die Schwingungsebene linear polarisierten Lichtes bei der Passage durch ein chirales Medium verändert wird. Die sehr einfach durchführbare Messung dieses Drehwinkels, meist mit Licht der Natrium-D-Spektrallinie bei 589 nm, stellt ein gängiges Verfahren dar, um z.B. Enantiomerenpaare zu unterscheiden. Um die absolute Konfiguration chiraler Moleküle zu bestimmen, können neben verschiedenen, sehr aufwändigen experimentellen Verfahren auch Vergleiche gemessener und berechneter chiroptischer Eigenschaften herangezogen werden. Als besonders zuverlässig hat sich der Vergleich berechneter und gemessener Schwingungs-CD-Spektren erwiesen,[144] deren Messung sich allerdings sehr aufwändig gestaltet. Nicht zuletzt deswegen kommen auch Vergleiche gemessener und berechneter optischer Rotationsdispersionen zum Einsatz, ganz besonders mit Ergebnissen aus Dichtefunktionalrechnungen.[36,145]

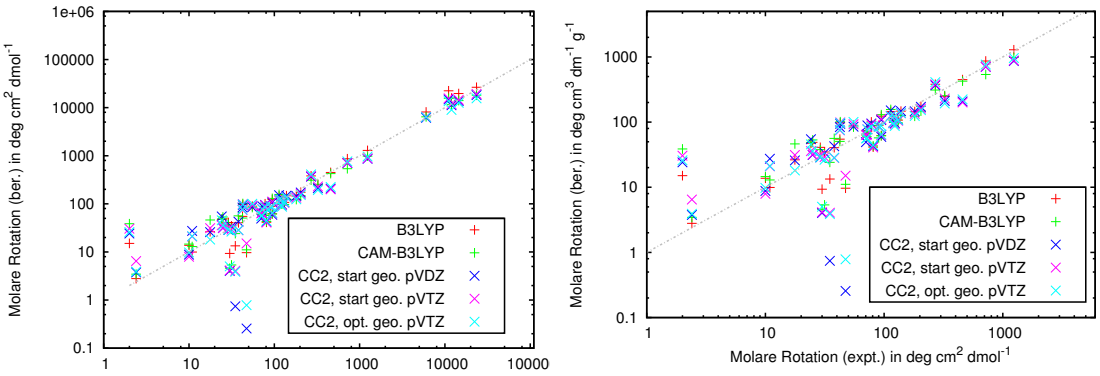
8.4.1. Daten der Rechnungen und des Testsatzes OR45

Um die Eigenschaften von verschiedenen Dichtefunktionalen und Basissätzen zu evaluieren, wurde von Srebro et al. der Testsatz OR45 aufgestellt, der aus 45 chiralen Molekülen besteht, für die experimentelle Daten zur optischen Rotation bekannt sind.[45] Bei drei Molekülen handelt es sich um Übergangsmetallkomplexe, die hier wegen möglicher Multireferenzeffekte nicht behandelt werden.

Die 42 hier behandelten Moleküle des Testsatzes sind in Abb. D.2 und D.1 mit ihren Strukturen aufgeführt und durchnummeriert. In der Diskussion werden die Moleküle dann bei diesen Nummern benannt. Unter den Strukturen befinden sich auch solche, bei denen sich die korrekte Beschreibung der optischen Rotation als problematisch erwiesen hat wie Norbornenon (**20**).[44] Neben zahlreichen kleinen Molekülen mit Drei- und Vierringen sowie Monoterpenderivaten enthält der Testsatz auch die Trögersche Base (**36**), ein Steroid (**37**) und fünf Helicenderivate (**38**-**42**). Diese Strukturen wurden laut Ref. 45 mit B3LYP und dem Basissatz 6-311G(d,p) optimiert. In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst für alle Strukturen CC2-Rechungen mit den Basissätzen aug-cc-pVDZ und aug-cc-pVTZ durchgeführt, wobei alle Core-Orbitale eingefroren wurden. Anschließend wurden die Strukturen in der Basis cc-pVTZ mit MP2 optimiert und die optische Rotation abermals mit aug-cc-pVTZ berechnet. Verglichen wurden die Resultate zum einen mit experimentellen Daten, zum Anderen mit DFT-Resultaten aus Ref. 45, die mit den Dichtefunktionalen B3YLP und CAM-B3LYP in der Basis aug-cc-pVDZ erhalten wurden.

Alle Angaben von optischen Rotationen beziehen sich auf die Wellenlänge der Natrium-D-Spektrallinie bei 589 nm und sind als molare Rotationen Φ_D in der Einheit $\frac{^\circ}{\mathrm{dm(g/cm^{-3})}}$ angegeben. Man erhält Φ aus[45]

$$\Phi = 7200^\circ \frac{\omega^2 N_A}{100c^2}\beta(\omega). \tag{8.6}$$



(a) Übersicht über den kompletten Testsatz (b) Übersicht über einen Ausschnitt zwischen Φ_D=-400 $\frac{^\circ}{\mathrm{dm(g/cm^{-3})}}$ und Φ_D=500 $\frac{^\circ}{\mathrm{dm(g/cm^{-3})}}$

Abbildung 8.26.: Vergleich berechneter und experimenteller optischer Rotationen. Bei den stark streuenden Werten unterhalb von -6000 $\frac{^\circ}{\mathrm{dm(g/cm^{-3})}}$ handelt es sich um die Helicene. Da es sich im Sinne der Übersichtlichkeit um eine logaritmischen Darstellung handelt, wurden Beträge aufgetragen, was dazu führt, dass in dieser Abbildung Abweichungen des Vorzeichens nicht berücksichtigt werden, die aber nur in wenigen Fällen vorkommen.

Dabei ist ω die Kreisfrequenz des elektrischen Feldes in s^{-1}, $\beta(\omega)$ ist die Spur des ORD-Tensors, angegeben in cm^4. N_A und c sind Avogadro-Zahl und Lichtgeschwindigkeit, letztere anzugeben in $\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$.

8.4.2. Ergebnisse

Die Resultate der hier durchgeführten Berechnungen sind gemeinsam mit den experimentellen Werten und DFT-Ergebnissen aus Ref. 45 in Tabelle C.16 zusammengefasst. Ein Vergleich von DFT-Ergebnissen aus Ref. 45 sowie Coupled Cluster-Resultaten mit den experimentellen Ergebnissen ist in Abb. 8.26 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass es ein hohes Maß an Übereinstimmung zwischen den Resultaten aus CAM-B3LYP und denjenigen aus CC2 gibt. Für die meisten Moleküle mit hoher molarer Rotation (Helicene) zeigt B3LYP deutliche Abweichungen vom Experiment, während CAM-B3LYP und CC2 die gemessenen Werte in etwa gleicher Qualität reproduzieren.
Im Bereich der Moleküle mit kleineren molaren Rotationen (Abb. 8.26(b)) sind die Befunde ähnlich. Auffällig ist die schlechte Reproduktion der experimentellen Werte von **35** durch CC2. Anhand struktureller Verwandtschaft lassen sich die Moleküle des Testsatzes in sechs Gruppen einteilen, die im Folgenden voneinander getrennt diskutiert werden sollen. Einige der Moleküle lassen sich keiner der Gruppen zuordnen und werden einzeln behandelt. Neben einem Vergleich mit experimentellen und DFT-Resultaten spielen dabei auch die Basissatz-

und Geometrieabhängigkeiten der CC2-Resultate eine Rolle, die anhand der Abweichungen zwischen den Ergebnissen der jeweils drei pro Molekül durchgeführten CC2-Rechnungen diskutiert werden.

Tricyclen: 1-13

Dieser Teil des Testsatzes enthält mit **1**, **3** und **6** drei Moleküle, die sich bereits vielfach in Berechnungen optischer Rotationen als problematisch erwiesen haben. Bereits Srebro et al. berichteten anhand von DFT-Rechnungen eine starke Abhängigkeit der Resultate vom verwendeten Basissatz. Dies lässt sich durch Vergleich der CC2-Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen bestätigen – insbesondere für **1-4**, **6**, **7** und **12**, wo Abweichungen um einen Faktor von mehr als 5 (**12**) vorkommen. Für **6** sowie **8-11** beobachtet man darüber hinaus einen starken Einfluss der Geometrie, der zwischen 25% (**11**) und einem Faktor von mehr als 15 (**6**) liegen kann. Generell recht problematisch in der Beschreibung sind **6**, **9** und **13**, bei denen die Resultate aller angewandten Methoden um einen Faktor von mindestens 2 vom Experiment abweichen. Während für **9** und **13** alle CC2-Resultate untereinander sehr ähnlich sind, zeigt sich bei **6** eine deutliche Abhängigkeit vom Basissatz und von der Geometrie.

Tetracyclen: 14-16

Trotz der strukturellen Verwandtschaft geben die drei im Testsatz enthaltenen Tetracyclen kein einheitliches Bild ab. Während der experimentelle Wert für **14** durch B3LYP am Besten reproduziert wird, zeigen CAM-B3LYP und CC2 in ihren Resultaten eine recht gute Übereinstimmung untereinander. Für **15** weichen alle berechneten Resultate um einen Faktor von mindestens 1.5 vom Experiment ab. Die CC2-Rechnungen zeigen hier ein starkes Maß an Abhängigkeit sowohl vom Basissatz als auch von der Geometrie. Für **16** liefert CC2 die besten Ergebnisse, zeigt jedoch auch eine recht starke Abhängigkeit von der Struktur, die im Bereich von etwa 10% liegt.

Norbornanderivate: 19-22

Mit **19** und **20** enthält die Gruppe der Norbornanderivate zwei weitere Moleküle, für die die Berechnung der optischen Rotation als problematisch gilt.[38,44,146] Für **19** sind abgesehen von B3LYP alle berechneten Werte recht ähnlich, wobei in den CC2-Rechnungen die Abhängigkeit von der Geometrie größer ist als diejenige vom Basissatz. Allerdings schafft es keine theoretische Methode, auch nur das Vorzeichen des experimentellen Wertes zu reproduzieren. Für **20** gelingt dies zwar mit allen Methoden, allerdings findet man lediglich mit B3LYP eine gute Reproduktion der Ergebnisse, während alle anderen berechneten Werte um ca. 25% zu niedrig sind. Unter den CC2-Resultaten überwiegt die Geometrieabhängig-

keit über die Basissatzabhängigkeit. Im Gegensatz zu **19** und **20** gelingt die Reproduktion der experimentellen Werte für **21** und **22** mit CC2 durchweg gut.

[6.8]Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Derivate: 23-28

In der Gruppe der 6.8]Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Derivate findet man für **23**, **27** und **28** eine generell schlechte Reproduktion des Experimentes, wobei sich die berechneten Werte untereinander jeweils ausgesprochen stark ähneln (Abweichungen unter 10%). Mit der mit MP2 optimierten Struktur, CC2 und aug-cc-pVTZ werden für **24** und **25** Werte erhalten, die sehr nah an denjenigen des Experimentes liegen. Für diese Moleküle sind die Ergebnisse in starkem Maße geometrieabhängig. Bei **26** wird der experimentelle Wert von allen Methoden unterschätzt, wobei mit Ausnahme von B3LYP die berechneten Resultate einander sehr ähnlich sind.

Pinenderivate: 31-34

Auch diese Gruppe enthält mit **32** und **34** zwei als problematisch bekannte Moleküle. In ihren DFT-Rechnungen gelang es Srebro et al. nicht, das Vorzeichen der optischen Rotation dieser beiden Moleküle richtig zu reproduzieren. Mit CC2 dagegen gelingt dies für **32**. Für **31** werden durch CC2 die experimentellen Werte deutlich unter-, für **33** deutlich überschätzt. In allen Fällen beobachtet man einen deutlichen Einfluss von Geometrie und Basissatz.

Helicene: 38-42

Bei **42** handelt es sich sowohl um das größte Molekül des Testsatzes, als auch um dasjenige mit der mit Abstand größten optischen Rotation. Man beobachtet in der Gruppe der Helicene eine besonders starke Strukturabhängigkeit der optischen Rotation. Diese ist bei **38** am wenigsten ausgeprägt, bei **39** am stärksten. Ein Vergleich der von Srebro et al. veröffentlichten Geometrien mit den mit MP2 optimierten Strukturen ist in Tabelle 8.13 dargestellt. Angegeben sind dafür die Diederwinkel zwischen den Kohlenstoffatomen, die die Helix des Moleküls bilden. Bei den Molekülen, die fünf bzw. sechs aromatische Ringe enthalten, existieren dabei ein äußerer und ein innerer Diederwinkel, im 7-Helicen außerdem ein mittlerer Diederwinkel. Die Bennung der Winkel ist in Abb. 8.27 am Beispiel des 7-Helicens dargestellt.

Man erkennt dabei, dass die inneren Winkel in den mit DFT berechneten Strukturen deutlich größer sind als in den Strukturen aus den MP2-Rechnungen, während es für die äußeren Winkel genau umgekehrt ist. Die Strukturen aus dem Testsatz enthalten also deutlich „steilere" Helices als die mit MP2 optimierten. Grund hierfür ist, dass intramolekulare

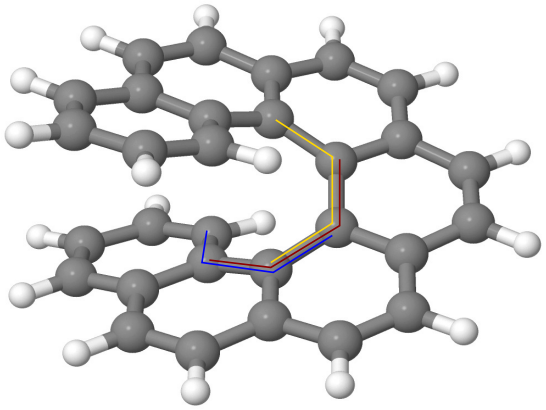
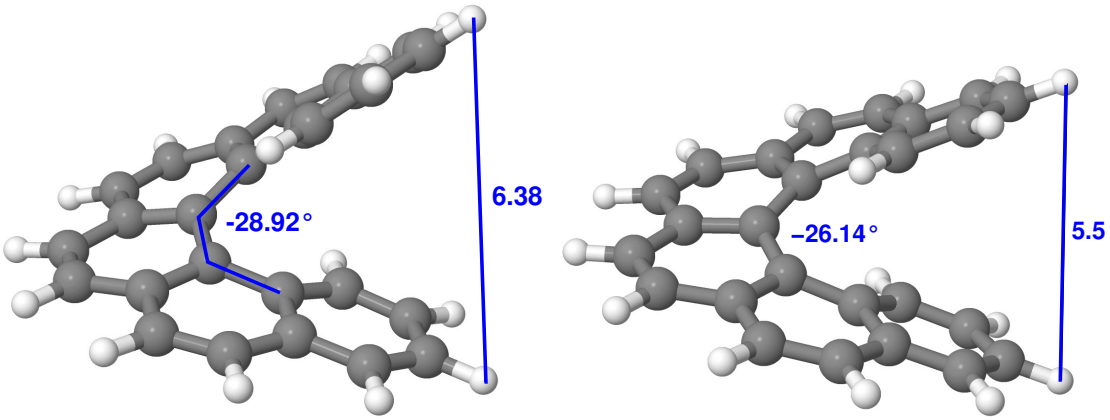


Abbildung 8.27.: Diederwinkel im 7-Helicen (**42**). Blaue Linie: Äußerer Winkel, Rote Linie: mittlerer Winkel, Gelbe Linie: Innerer Winkel.

Tabelle 8.13.: Diederwinkel in den verschiedenen Strukturen der Helicene aus dem OR45-Testsatz. Alle Angaben in Grad. Zur Unterscheidung der Diederwinkel siehe Abb. 8.27. 5- und 6-Helicenderivate (**38-41**) enthalten keinen mittleren Diederwinkel.

Nr.	Innen		Mitte		Außen	
	DFT[45]	MP2	DFT[45]	MP2	DFT[45]	MP2
38	30.1	29.6			18.1	18.3
39	28.9	26.1			13.8	16.2
40	29	25			13.8	17
41	29.3	25.2			13.7	16.2
42	28.2	22.0	25.5	24.2	16.5	21.5



(a) DFT-Struktur von 6-Helicen aus Ref. 45 (b) Mit MP2 und cc-pVTZ optimierte Struktur von 6-Helicen

Abbildung 8.28.: Verschiedene Strukturen von 6-Helicen in Abhängigkeit von der verwendeten Optimierungsmethode.

Dispersionswechselwirkungen, die eine „flachere" und damit „kompaktere" Helix begünstigen, durch MP2 in deutlich stärkerem Maße berücksichtigt werden. Der Einfluss dieser schwachen Wechselwirkungen hängt von der Anzahl der Atome an den Kettenenden ab, die solche Wechselwirkungen eingehen können. Während dies in **38** (5-Helicen) nur an zwei endständigen Wasserstoffatomen möglich ist, können in **39**, **40** und **41** an jedem Kettenende jeweils zwei Kohlenstoffatome miteinander wechselwirken (Abb. 8.28). Hinzu kommen Wechselwirkungen von Substituenten und Wasserstoffatomen. In **42** (7-Helicen) schließlich ist an jedem Ende der Kette ein ganzer aromatischer Sechsring zur Wechselwirkung in der Lage (Abb. 8.27). Einen direkten graphischen Vergleich der beiden Strukturen bietet Abb. 8.28, die die beiden Strukturen für das 6-Helicen (**39**) einander gegenüberstellt.

Mit Ausnahme von **42**, dessen optische Rotation von allen Methoden mit Ausnahme von B3LYP stark unterschätzt wird, liefert CC2 für die anderen Moleküle dieser Gruppe jeweils das beste Resultat, wenn auch nicht immer in der mit MP2 optimierten Struktur. Die Geometrieabhängigkeit fällt bei **39** besonders stark ins Auge: Durch die Optimierung entfernt sich das Resultat um über 25% vom experimentellen Wert. Möglicherweise spielen hier Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Struktur (die Messungen wurden in Chloroform durchgeführt) eine Rolle. Generell kann jedoch gesagt werden, dass die Anwendung korrelierter, wellenfunktionsbasierter Methoden gerade für diese Gruppe von Molekülen erfolgreich ist, denn bereits bei den Strukturen aus dem Testsatz ergibt sich in den meisten Fällen eine Verbesserung der Resultate gegenüber DFT, die bei **40** 10% deutlich übersteigt.

Einzelne Moleküle

Für **17** und **18** ließ sich in den CC2-Resultaten eine deutliche Abhängigkeit sowohl von der Geometrie als auch vom Basissatz erkennen. Während die CC2-Resultate für **18** stark von denen für DFT abweichen und den experimentellen Wert schlechter reproduzieren, sind die berechneten Resultate für **17** generell untereinander recht ähnlich und weichen stark vom Experiment ab.
Bei **29** und **30** werden die experimentellen Werte durch alle Methoden deutlich unterschätzt. In den CC2-Resultaten ist eine deutliche Abhängigkeit von Geometrie und Basissatz erkennbar.
Deutliche Auswirkungen der Geometrie auf die CC2-Resultate findet man auch bei **35**, **36** und **37**. Dabei sind die CC2-Resultate für **35** und **37** fernab von DFT und Experiment (Abweichungen um Faktor 2.5 (**35**) bzw. 1.5 (**37**)), bei **36** dagegen reproduzieren sie die experimentellen Ergebnisse gut.

Gesamtübersicht

Betrachtet man die Resultate des Testsatzes als Ganzes, so stellt man fest, dass die Qualität der Reproduktion experimenteller Werte durch CC2 grundsätzlich derjenigen durch CAM-B3LYP ähnelt. In vielen Fällen, in denen der experimentelle Wert deutlich von den berechneten Ergebnissen abweicht, ähneln die CC2-Resultate denjenigen aus CAM-B3LYP, so z.B. für **19**, **20**, **27** und **28**. In Fällen mit starker Abweichung vom Experiment war darüber hinaus oft eine deutliche Geometrieabhängigkeit der Resultate zu beobachten, was darauf hindeutet, dass Struktureffekte in Lösung oder im Festkörper einen deutlichen Einfluss auf die experimentellen Werte haben. Darüber hinaus werden in Experimenten schwingungsgemittelte, optische Rotationsdispersionen erfasst. Die hier diskutierten Rechnungen enthalten allerdings nur die elektronischen Anteile an an der Gleichgewichtsgeometrie.
Deutliche Verbesserungen gegenüber DFT konnten mit CC2 für **32** erzielt werden. Während bei DFT-Rechnungen generell ein falsches Vorzeichen der optischen Rotation erhalten wurde, kann der experimentelle Werte durch CC2-Rechungen auch quantitativ sehr gut reproduziert werden. Dies steht im Widerspruch zu Resultaten von Crawford et al., deren Ergebnisse mit CCSD und einer gemischten Basis (aug-cc-pVDZ für C und cc-pVDZ für H) CAM-B3LYP-Resultaten von Srebro et al. ähneln.[44]
Ähnliche Verbesserungen konnten für die Helicenderivate **38**-**41** gefunden werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Strukturen dieser Moleküle in starkem Maße von der verwendeten Optimierungsmethode beeinflusst werden und dass die optischen Rotationen der Heilcene wiederum stark von der Struktur abhängen. Durch die Verwendung der RI-Näherung ist erstmals die Berechnung optischer Rotationen für Moleküle mit bis zu 1800 Basisfunktionen und 4000 Auxiliarbasisfunktionen möglich. Die Berechnung an **42** erfolgte mit diesen Kenndaten in knapp 17.5 Tagen auf 12 CPUs.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Implementierung von Moleküleigenschaften zweiter Ordnung für die Methoden CC2 und MP2 präsentiert, die durch Verwendung der RI-Näherung eine bislang unerreichte Effizienz zeigt. Diese konnte realisiert werden, indem Intermediate, die mit der vierten Potenz der Systemgröße skalieren, weder auf Festplatte noch im Hauptspeicher abgespeichert wurden. Um dies für die Berechnung gestörter Einelektronendichten zu realisieren, wurde eine numerische Laplace-Transformation eingeführt. Der dadurch verursachte Fehler wurde anhand einer Reihe von Testrechnungen für verschiedene Eigenschaften ermittelt und hat sich in allen Fällen als sehr klein erwiesen. Dies gilt insbesondere im Vergleich mit der Ungenauigkeit, die durch die numerische Lösung der linearen Gleichungssysteme für die gestörten Clusteramplituden verursacht wird. Damit liegen erstmalig CC2- und MP2-Implementierungen vor, mit denen es unter Ausnutzung der RI-Näherung möglich ist, Polarisierbarkeiten, Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente, Schwingungsfrequenzen und Infrarot-Absorptionsintensitäten und optische Rotationen zu berechnen. Benchmarkstudien konnten nachweisen, dass mit Hilfe einer OpenMP-Parallelisierung die Effizienz der Implementierung weiter gesteigert werden kann, sofern die Anzahl besetzter Orbitale pro irreduzibler Darstellung und CPU-Kern mindestens acht beträgt.

An einem umfangreichen Testsatz, der Moleküle mit Atomen der ersten, zweiten und dritten Periode enthält, wurden außerdem der Basissatz- sowie der RI-Fehler der Polarisierbarkeit bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der RI-Näherung, die eine besonders effiziente Implementierung ermöglicht, erwartungsgemäß mindestens eine Größenordnung kleiner ist als die Ungenauigkeit, die durch die Unvollständigkeit des Basissatzes verursacht wird.

Insbesondere für die Berechnung von Polarisierbarkeiten, optischen Rotationsdispersionen und Zweiphotonenübergängen wird es damit erstmalig möglich, Systeme mit knapp 3000 Basisfunktionen mit einer korrelierten, wellenfunktionsbasierten Methode zu behandeln. Der Vergleich mit experimentellen Werten ergibt, dass statische Polarisierbarkeiten besonders gut durch MP2-Rechnungen reproduziert werden. Die Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit dagegen kann durch CC2-Rechnungen sehr gut beschrieben werden und eine Kombination von statischer Polarisierbarkeit aus MP2-Rechnungen mit einer Dispersion aus CC2-Rechnungen führt in vielen Fällen zu einer guten Reproduktion experimenteller Ergebnisse.

Bezüglich der Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente stand ein Vergleich mit verschiedenen Dichtefunktionalen insbesondere für Charge-Transfer-Zustände im Vordergrund. Während die Resultate aus CAM-B3LYP mit den CC2-Ergebnissen gut übereinstimmten, zeigten sich zu den Resultaten mit den Dichtefunktionalen B3LYP und BP86 deutliche Diskrepanzen. CC2 hat sich damit für Moleküle mit bis zu 80 Atomen als eine zuverlässige Referenzmethode erwiesen, die zum Beispiel geeignet ist, die Zuverlässigkeit von DFT-Rechnungen zu überprüfen.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsfeld der vorgestellten Implementierung ist die Berechnung von molekularen Hesse-Matrizen und damit auch von Schwingungsfrequenzen und Infrarot-Intensitäten. Diese Funktionalität wurde an verschiedenen Molekülen sowohl mit MP2 und CC2 als auch mit SCS-MP2 erprobt. An zwei Molekülen mit mehreren Trifluormethylgruppen konnte gezeigt werden, dass korrelierte Wellenfunktionsmethoden das experimentelle Spektrum in weiten Bereichen deutlich besser reproduzieren als das gängige Dichtefunktional B3LYP. Eine Anwendungsrechnung an dem Steroid Lanosterol zeigt darüber hinaus, dass es innerhalb einer knappen Woche möglich ist, das Schwingungsspektrum eines Moleküls mit über 80 Atomen und knapp 700 Basisfunktionen zu berechnen.

Die Berechnung optischer Rotationsdispersionen wurde an einem Großteil der Moleküle des Testsatzes OR45 von Srebro et al. erprobt. Der Testsatz wurde ursprünglich zur Validierung von DFT-Methoden und Basissätzen entwickelt und enthält dementsprechend mit DFT-Methoden optimierte Molekülstrukturen. Für CC2-Rechnungen wurden sowohl diese Strukturen, als auch mit MP2 optimierte Geometrien eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass die aus CC2-Rechnungen erhaltenen Resultate in den meisten Fällen denen aus dem Dichtefunktional CAM-B3LYP ähneln. Für die im Testsatz enthaltenen Helicenderivate ergab sich eine starke Strukturabhängigkeit der Resultate, die sich besonders auswirkt, weil die Struktur dieser Gruppe von Molekülen wesentlich von intramolekularen van der Waals-Wechselwirkungen beeinflusst wird. Gerade für die meisten der Helicenmoleküle konnte durch die Verwendung von CC2 sowohl für mit DFT wie auch für mit MP2 optimierte Strukturen das experimentelle Ergebnis besser reproduziert werden als mit den DFT-Methoden.

Neben den aufgezeigten Anwendungsbereichen eröffnet die vorgestellte Implementierung auch Erweiterungsmöglichkeiten. Dabei ist an erster Stelle die mögliche Erweiterung auf Eigenschaften höherer Ordnung zu nennen. Durch die Erweiterung auf Zweiphotonen-Übergangsmatrixelemente sind bereits wichtige Vorarbeiten für die Implementierung von Einelektroneneigenschaften dritter Ordnung (erste Hyperpolarisierbarkeiten) ohne Orbitalrelaxation geleistet. Umfangreichere Erweiterungen sind notwendig, um auch Orbitalrelaxation analytisch berücksichtigen zu können, die für die Berechnung von Gradienten der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit notwendig ist. Eine Berechnung durch numerische Ableitung berechneter Polarisierbarkeiten ist allerdings schon jetzt problemlos möglich. Diese Größe wird benötigt, um Raman-Emissionsintensitäten zu berechnen. Daneben ist

es auch möglich, Polarisierbarkeitsgradienten und Anharmonizitäten (höhere Ableitungen nach der Molekülgeometrie) basierend auf den analytischen 2. Ableitungen halbnumerisch zu berechnen. Erste Anwendungen hierzu sind bereits in Arbeit. Eine weitere Optimierung der vorgestellten Implementierung ist durch Kombination mit einer jüngst entwickelten, durch Näherungen mit der vierten Potenz der Systemgröße skalierenden Variante der CC2- und MP2-Methoden möglich[95].
Neben der Erweiterung auf Eigenschaften höherer Ordnung stellen die in Kapitel 4 abgeleiteten Gleichungen auch einen Schritt zur Implementierung von Eigenschaften zweiter Ordnung für angeregte Zustände dar. Hierfür ist allerdings die Berechnung gestörter Eigenvektoren der angeregten Zustände notwendig – ebenso wie die Berechung verschiedener gestörter Dichten. Eine Erweiterung auf die Behandlung angeregter Zustände würde die Möglichkeit eröffnen, Schwingungsspektren und andere Eigenschaften angeregter Moleküle zu berechnen und angeregte Potentialflächen besser zu analysieren, da die Hesse-Matrix es erlaubt, Nullpunktschwingungsenergien zu berechnen und Minima eindeutig zu identifizieren. Berechnungen von Hesse-Matrizen für angeregte Zustände über numerische Ableitungen von Gradienten sind zwar bereits möglich, bergen aber das Risiko, dass beim Auslenken der Geometrie ein Potentialflächenwechsel stattfindet.
Neben der bereits vorhanden OpenMP-Parallelisierung besteht auch noch die Möglichkeit der Kombination mit anderen Parallelisierungstechniken wie z.B. MPI. Eine Erweiterung auf massive Parallelisierung oder eine auf GPUs lauffähige Programmvariante würde die Anwendbarkeit auf noch größere Moleküle ausdehnen.

A. Intermediate

Tabelle A.1.: Definitionen der verschiedenen 3-Index-Integrale vom Typ B. $(\alpha\beta|Q)$ sind 3-Index-Zweielektronenintegrale in der AO-Basis, während V_{PQ} 2-Index-Zweielektronenintegrale sind. $\mathbf{C}$ ist die Transformationsmatrix von der AO- in die MO-Basis. Die Transformationsmatrizen sind in Tabelle A.3 definiert.

B^Q_{pq}	=	$\sum_{\alpha\beta P} \mathbf{C}_{\alpha p}\mathbf{C}_{\beta q}(\alpha\beta\|P)V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
$\hat{B}^Q_{pq}$	=	$\sum_{\alpha\beta P} \Lambda^p_{\alpha p}\Lambda^h_{\beta q}(\alpha\beta\|P)V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
$\breve{B}^Q_{pq}$	=	$\sum_{\alpha\beta P} \left(\breve{\Lambda}^p_{\alpha p}\Lambda^h_{\beta q} + \Lambda^p_{\alpha p}\breve{\Lambda}^h_{\beta q}\right)(\alpha\beta\|P)V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
$\bar{B}^Q_{pq}$	=	$\sum_{\alpha\beta P} \left(\bar{\Lambda}^p_{\alpha p}\Lambda^h_{\beta q} + \Lambda^p_{\alpha p}\bar{\Lambda}^h_{\beta q}\right)(\alpha\beta\|P)V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
$\breve{\bar{B}}^Q_{ib}$	=	$-\sum_k \left(\sum_c \bar{t}_{ci}t^x_{ck}\right) B^Q_{kb} - \sum_c \left(\sum_k \bar{t}_{bk}t^x_{ck}\right) B^Q_{ic}$
$B^{Q,U}_{pq}$	=	$\sum_{\alpha\beta P} \left(\mathbf{C}^{(y)}_{\alpha p}\mathbf{C}_{\beta q} + \mathbf{C}_{\alpha p}\mathbf{C}^{(y)}_{\beta q}\right)(\alpha\beta\|P)V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$ [a]
$B^{Q,[y]}_{pq}$	=	$\sum_{\alpha\beta P} \mathbf{C}_{\alpha p}\mathbf{C}_{\beta q}(\alpha\beta\|P)^{[y]}V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta P} \mathbf{C}_{\alpha p}\mathbf{C}_{\beta q}(\alpha\beta\|P)\sum_{RS} V^{-1}_{PR}V^{[y]}_{RS}V_{SQ}^{-\frac{1}{2}}$ [b]
$B^Q_{pq}[\hat{J}^y]$	=	$B^{Q,U}_{pq} + B^{Q,[y]}_{pq}$
$B^{Q,(y)}_{pq}$	=	$B^{Q,U}_{pq} + B^{Q,[y]}_{pq} + \bar{B}^Q_{pq}$
$\hat{B}^{Q,\{y\}}_{pq}$	=	$\sum_{\alpha\beta} \Lambda^p_{\alpha p}\Lambda^h_{\beta q}\left(\sum_P(\alpha\beta\|P)^{[y]}V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} - \sum_P(\alpha\beta\|P)\sum_{RS} V^{-1}_{PR}V^{[y]}_{RS}V_{SQ}^{-\frac{1}{2}}\right)$
$\hat{B}^{Q,[xy]}_{pq}$	=	$\sum_{\alpha\beta} \Lambda^p_{\alpha p}\Lambda^h_{\beta q}\Big(\sum_P(\alpha\beta\|P)^{[xy]}V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}\sum_P(\alpha\beta\|P)\sum_{RS} V^{-1}_{PR}V^{[xy]}_{RS}V_{SQ}^{-\frac{1}{2}}$
		$+\hat{P}^{xy}\Big[\sum_P(\alpha\beta\|P)^{[x]}\sum_{RS} V^{-1}_{PR}V^{[y]}_{RS}V_{SQ}^{-\frac{1}{2}}$
		$+\sum_P(\alpha\beta\|P)\sum_{RSTU} V^{-1}_{PR}V^{[x]}_{RS}V^{-1}_{ST}V^{[y]}_{TU}V_{UQ}^{-\frac{1}{2}}\Big]\Big)$

[a] Alle anderen $B^{Q,U}$-Intermediate können analog $B^{Q,U}_{pq}$ erhalten werden, indem man $\mathbf{C}$ in der entsprechenden Definitition durch $\mathbf{C}^x$ ersetzt.

[b] Alle anderen $B^{Q,[y]}$-Intermediate können analog $B^{Q,[y]}_{pq}$ erhalten werden, indem man die ungestörten 2- und 3-Index-Integrale in der Definition analog der Definition in $B^{Q,[y]}_{pq}$ durch die gestörten Integrale ersetzt.

Tabelle A.2.: Von 0 verschiedene Blöcke von $d^{\eta,(y)}$.

$$
\begin{array}{lcl}
\hat{d}^{\eta,(y)}_{ijka} & = & -\sum_b \bar{t}_{bj}\left(\tilde{t}^{ba,(y)}_{ik} + 2t_{ak}t^{(y)}_{bi} - t_{ai}t^{(y)}_{bk}\right) \\
\hat{d}^{\eta,(y)}_{ijak} & = & -\sum_b \bar{t}^{ba}_{jk}t^{(y)}_{bi} \\
\hat{d}^{\eta,(y)}_{ijab} & = & -\bar{t}_{aj}t^{(y)}_{bi} \\
\hat{d}^{\eta,(y)}_{iajb} & = & \hat{d}^{0,(y),\eta}_{iajb} + 2\bar{C}_{ai}t_{bj} - \bar{C}_{bi}t_{aj} + 2\bar{C}_{bj}t_{ai} - \bar{C}_{aj}t_{bi} + 2C_{ai}t^{(y)}_{bj} + 2C_{bj}t^{(y)}_{ai} - C_{bi}t^{(y)}_{aj} \\
 & = & -C_{aj}t^{(y)}_{bi} - \sum_k\left(\sum_c \bar{t}_{ck}t^{(y)}_{cj}\right)(2t^{ba}_{ki} - t^{ab}_{ki}) - \sum_c\left(\sum_k \bar{t}_{ck}t^{(y)}_{bk}\right)(2t^{ca}_{ji} - t^{ac}_{ji}) \\
 & = & -\sum_k\left(\sum_c \bar{t}_{ck}t^{(y)}_{ci}\right)(2t^{ab}_{kj} - t^{ba}_{jk}) - \sum_c\left(\sum_k \bar{t}_{ck}t^{(y)}_{ak}\right)(2t^{cb}_{ij} - t^{bc}_{ij}) \\
\hat{d}^{\eta,(y)}_{iabj} & = & 2\bar{t}_{bj}t^{(y)}_{ai} \\
\hat{d}^{\eta,(y)}_{iabc} & = & \sum_j \bar{t}_{bj}(\tilde{t}^{ac,(y)}_{ij} + 2t_{ai}t^{(x)}_{cj} - t_{ci}t^{(x)}_{aj}) \\
\hat{d}^{\eta,(y)}_{aibc} & = & \sum_j \bar{t}^{ab}_{ij}t^{(y)}_{cj} \\
\hat{d}^{0,(x),\eta}_{iajb} & = & 2\tilde{t}^{ab}_{ij} + 4t^{(y)}_{ai}t_{bj} + 4t^{(y)}_{bj}t_{ai} - 2t^{(y)}_{bi}t_{aj} - 2t^{(y)}_{aj}t_{bi} \\
 & & \\
\tilde{t^{ab}_{ij}} & = & 2t^{ab}_{ij} - t^{ab}_{ji} \\
\bar{C}_{ai} & = & \sum_{bj} \bar{t}_{bj}\tilde{t}^{ab,(y)}_{ij} \\
C_{ai} & = & \sum_{bj} \bar{t}_{bj}\tilde{t}^{ab}_{ij}
\end{array}
$$

Tabelle A.3.: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Transformationsmatrizen zwischen der AO-Basis sowie der kanonischen und der ähnlichkeitstransformierten MO-Basis. $\mathbf{C}$ steht dabei für die Transformationsmatrix von der AO- in die kanonische MO-Basis. Fett gesetzte Buchstaben stehen für eine vollständige Matrix, magerer Satz bedeutet ein einzelnes Matrixelement.

$$
\begin{array}{lcllcllcl}
\mathrm{C}^{U^{(x)}}_{\alpha p} & = & \sum_t U^{(x)}_{pt}\mathrm{C}_{\alpha t} & & & & & & \\
\lambda^p & = & \mathbf{1} - \mathbf{t}_1^T & \mathbf{\Lambda}^p & = & \mathbf{C}\lambda^p & \mathbf{\Lambda}^{p,(x)} & = & \mathbf{C}^{(x)}\lambda^p \\
\lambda^h & = & \mathbf{1} + \mathbf{t}_1 & \mathbf{\Lambda}^h & = & \mathbf{C}\lambda^h & \mathbf{\Lambda}^{h,(x)} & = & \mathbf{C}^{(x)}\lambda^h \\
\bar{\lambda}^p & = & \mathbf{t}_1^{(x),T} & \bar{\mathbf{\Lambda}}^p & = & -\mathbf{C}\mathbf{t}_1^{(x),T} & & & \\
\bar{\lambda}^h & = & \mathbf{t}_1^{(x)} & \bar{\mathbf{\Lambda}}^h & = & \mathbf{C}\mathbf{t}_1^{(x)} & & & \\
\breve{\lambda}^p & = & (\mathbf{1} - \mathbf{t}_1^T)\bar{\mathbf{t}} & \breve{\mathbf{\Lambda}}^p & = & \mathbf{\Lambda}^p\bar{\mathbf{t}}_1 & & & \\
\breve{\lambda}^h & = & (\mathbf{1} + \mathbf{t}_1)\bar{\mathbf{t}}^T & \breve{\mathbf{\Lambda}}^h & = & -\mathbf{\Lambda}^h\bar{\mathbf{t}}_1^T & & &
\end{array}
$$

Tabelle A.4.: Die effektiven Fock-Matrizen und die Intermediate Γ, Ω und H, wie sie für die Kontraktion der Zweiteilchendichte $d^{\eta,(y)}$ mit gestörten Integralen benötigt werden. Die hier verwendeten Intermediate sind in den Tabellen A.1 und A.7 und aufgelistet.

$$
\begin{aligned}
F_{pt}^{\mathrm{eff},(y),\eta} &= \tilde{\Omega}_{tp}^{\eta,(y)} + \breve{H}_{pt}^{\eta,(y)} + \Omega_{tp}^{*,\eta,(y)} + \tilde{H}_{pt}^{\eta,(y)} + \breve{\Omega}_{tq}^{\eta,(y)} + H_{pt}^{*,\eta,(y)} \\
\\
\tilde{H}_{pt}^{\eta,(y)} &= \sum_{Qi} \tilde{\tilde{Y}}_{pi}^{Q,\eta} B_{it}^{Q} \\
\breve{H}_{pt}^{\eta,(y)} &= \sum_{a} \lambda_{pa}^{p} \sum_{Qi} \breve{Y}_{ai}^{Q} \sum_{r} \bar{\lambda}_{ri}^{h} B_{tr}^{Q} + \sum_{a} \lambda_{pa}^{p,x} \sum_{Qi} \breve{\bar{Y}}_{ai}^{Q} \sum_{r} \lambda_{ri}^{h} B_{tr}^{Q} + \\
&\quad \sum_{a} \bar{\lambda}_{pa}^{p} \sum_{Qi} \breve{Y}_{ai}^{Q} \sum_{r} \lambda_{ri}^{h} B_{tr}^{Q} \\
H_{pt}^{*,\eta,(y)} &= \sum_{Qi} Y_{pi}^{*,Q,\eta} \sum_{r} \breve{\lambda}_{ri}^{p} B_{rt}^{Q} \\
\\
\tilde{\Omega}_{tp}^{\eta,(y)} &= \sum_{\alpha} \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_{j} \lambda_{pj}^{p} \sum_{Q\beta} \tilde{\Gamma}_{j\beta}^{Q,\eta,(y)} (\alpha\beta|Q) \\
\breve{\Omega}_{qt}^{\eta,(y)} &= \sum_{\alpha} \mathbf{C}_{\alpha q} \sum_{j} \lambda_{tj}^{h} \sum_{Q\beta} \breve{\bar{\Gamma}}_{j\beta}^{Q,\eta,(y)} (\alpha\beta|Q) + \sum_{\alpha} \mathbf{C}_{\alpha q} \sum_{j} \bar{\lambda}_{pj}^{h} \sum_{Q\beta} \breve{\Gamma}_{j\beta}^{Q} (\alpha\beta|Q) \\
\Omega_{tp}^{*,\eta,(y)} &= \sum_{\alpha} \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_{j} \breve{\lambda}_{pj}^{p} \sum_{Q\beta} \Gamma_{j\beta}^{*,Q,\eta,(y)} (\alpha\beta|Q) \\
\\
\tilde{\Gamma}_{j\beta}^{Q,\eta,(y)} &= \sum_{p} \mathbf{C}_{\beta p} \sum_{P} V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} \tilde{\tilde{Y}}_{pj}^{P,\eta} \\
\breve{\Gamma}_{j\beta}^{Q} &= \sum_{a} \Lambda_{\beta a}^{p} \sum_{P} V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} \breve{Y}_{aj}^{P} \\
\breve{\bar{\Gamma}}_{j\beta}^{Q,\eta,(y)} &= \sum_{P} V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} \left(\sum_{a} \Lambda_{\beta a}^{p} \breve{\bar{Y}}_{aj}^{P} + \sum_{a} \bar{\Lambda}_{\beta a}^{p} \breve{Y}_{aj}^{P} \right) \\
\Gamma_{j\beta}^{*,Q,\eta,(y)} &= \sum_{p} \mathbf{C}_{\beta p} \sum_{P} V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} Y_{pj}^{*,P,\eta}
\end{aligned}
$$

Tabelle A.5.: Zwischengrößen zur Berechnung von $\langle \hat{J}^{xy} \rangle$. Die verschiedenen B-Intermediate sind in Tabelle A.1 aufgeführt, die Intermediate vom Y-Type werden in Tabelle A.9 und A.8 definiert. Die ungestörten Intermediate $\Gamma^P_{\beta i}$, $\breve{\Gamma}^P_{\alpha i}$ und $\Gamma^{P,*}_{i\beta}$ stammen aus Lit. 55. ν_p steht für die SCF-Besetzungszahl des Orbitals p. Bei den die Störungen kennzeichnenden Indices sind folgende Typen zu unterscheiden: $[y]$ steht für eine Störung ausschließlich in den AO-Integralen, während U eine Störung symbolisiert, die ausschließlich von der Orbitalrelaxation abhängt. Ein Index y schließlich ist ein Platzhalter entweder für U oder für $[y]$. Die Definitionen der Intermediate vom H-Typ sind in beiden Fällen identisch und unterscheiden sich nur in der Definition der entsprechenden B-Typ-Intermediate.

$$
\begin{aligned}
F^{\mathrm{eff},[y]}_{pt} &= \textstyle\sum_q D^{\mathrm{eff}}_{pq} F[\hat{H}^{[y]}]_{tq} + \frac{\nu_p}{4} G\{D^{\mathrm{corr}}\}_{pt}[H^{[y]}] + \tilde{\Omega}^{[y]}_{tp} + \breve{H}^{[y]}_{pt} + \Omega^{*,[y]}_{tp} \\
&\quad + \textstyle\sum_q F[\hat{H}^{[y]}]_{qt} D^{\mathrm{eff}}_{qp} + \frac{\nu^{\mathrm{SCF}}_p}{4} G\{D^{\mathrm{corr}}\}_{tp}[H^{[y]}] + \tilde{H}^{[y]}_{pt} + \breve{\Omega}^{[y]}_{tp} + H^{*,[y]}_{pt} \\
F^{\mathrm{eff},(y),U.1}_{pt} &= \textstyle\sum_q D^{\mathrm{eff}}_{pq} F_{tq}[\hat{\mathcal{J}}^y] + \frac{\nu_p}{4} G\{D^{\mathrm{corr}}\}_{pt}[\hat{\mathcal{J}}^y] + \tilde{\Omega}^U_{tp} + \breve{H}^U_{pt} + \Omega^{*,U}_{tp} \\
F^{\mathrm{eff},(y),U.2}_{qt} &= \textstyle\sum_p D^{\mathrm{eff}}_{qp} F_{qt}[\hat{\mathcal{J}}^y] + \frac{\nu_p}{4} G\{D^{\mathrm{corr}}\}_{qt}[\hat{\mathcal{J}}^y] + \tilde{H}^U_{qt} + \breve{\Omega}^U_{tq} + H^{*,U}_{qt} \\
\\
G\{D^{\mathrm{corr}}\}_{pt}[H^{[y]}] &= \textstyle\sum_{rs} D^{\mathrm{corr}}_{rs} A^{[y]}_{tqrs} \\
\\
D^{\mathrm{corr}}_{rs} &= D^{\mathrm{eff}}_{rs} - D^{\mathrm{SCF}}_{rs} \\
\\
\\
\Delta^Q_{pq} &= \textstyle\sum_{rsP} \hat{d}^{\mathrm{nsep}}_{pqrs} \sum_P (rs|P) V^{-1}_{PQ} \\
\Delta^{Q,[x]}_{p} &= \textstyle\sum_{rsP} \hat{d}^{\mathrm{nsep}}_{pqrs} \sum_P (rs|P)^{[x]} V^{-1}_{PQ} \\
&\quad + \textstyle\sum_{pq} \Lambda^p_{\alpha p} \Lambda^h_{\beta q} \sum_{rsP} \hat{d}^{\mathrm{nsep}}_{pqrs} \sum_P (rs|P) \sum_{RS} V^{-1}_{PR} V^{[x]}_{RS} V^{-1}_{SQ} \\
\gamma_{PQ} &= \textstyle\sum_{pqR} (\alpha\beta|R) \Delta^P_{pq} V^{-1}_{RQ} \\
\gamma^{[x]}_{PQ} &= \textstyle\sum_{pqR} (pq|R) \Delta^{P,[x]}_{\alpha\beta} V^{-1}_{RQ} \\
\\
\tilde{\Omega}^{[y]}_{tp} &= \textstyle\sum_\alpha \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_i \lambda^p_{pi} \sum_{P\beta} \tilde{\Gamma}^{P,1,[y]}_{\beta i} (\alpha\beta|P) + \sum_\alpha \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_i \lambda^p_{pi} \sum_{P\beta} \tilde{\Gamma}^P_{\beta i} (\alpha\beta|P)^{[y]} \\
&\quad + \textstyle\sum_\alpha \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_i \lambda^p_{pi} \sum_{P\beta} \tilde{\Gamma}^{P,3}_{\beta i} (\alpha\beta|P) \\
\breve{\Omega}^{[y]}_{tp} &= \textstyle\sum_\alpha \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_i \lambda^h_{pi} \sum_{P\beta} \breve{\Gamma}^{P,1,[y]}_{\beta i} (\alpha\beta|P) + \sum_\alpha \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_i \lambda^h_{pi} \sum_{P\beta} \breve{\Gamma}^P_{\beta i} (\alpha\beta|P)^{[y]} \\
&\quad + \textstyle\sum_\alpha \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_i \lambda^h_{pi} \sum_{P\beta} \breve{\Gamma}^{P,3}_{\beta i} (\alpha\beta|P) \\
\Omega^{*,[y]}_{tp} &= \textstyle\sum_i \breve{\lambda}^p_{pi} \sum_\alpha \mathrm{C}_{\alpha t} \sum_{P\beta} \Gamma^{P,*,1,[y]}_{\beta i} (\alpha\beta|P) + \sum_i \breve{\lambda}^p_{pi} \sum_\alpha \mathrm{C}_{\alpha t} \sum_{P\beta} \Gamma^{P,*}_{\beta i} (\alpha\beta|P)^{[y]} \\
&\quad + \textstyle\sum_i \breve{\lambda}^p_{pi} \sum_\alpha \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_{P\beta} \Gamma^{P,*,3}_{\beta i} (\alpha\beta|P) \\
\tilde{\Omega}^U_{tp} &= \textstyle\sum_\alpha \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_i \lambda^p_{pi} \sum_{P\beta} \tilde{\Gamma}^{P,1,U}_{\beta i} (\alpha\beta|P) + \sum_\alpha \mathbf{C}^{(y)}_{\alpha t} \sum_i \lambda^p_{pi} \sum_{P\beta} \tilde{\Gamma}^P_{\beta i} (\alpha\beta|P) \\
\breve{\Omega}^U_{tp} &= \textstyle\sum_\alpha \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_i \lambda^h_{pi} \sum_{P\beta} \breve{\Gamma}^{P,1,U}_{\beta i} (\alpha\beta|P) + \sum_\alpha \mathbf{C}^{(y)}_{\alpha t} \sum_i \lambda^h_{pi} \sum_{P\beta} \breve{\Gamma}^P_{\beta i} (\alpha\beta|P) \\
\Omega^{*,U}_{tp} &= \textstyle\sum_\alpha \mathbf{C}_{\alpha t} \sum_i \breve{\lambda}^p_{pi} \sum_{P\beta} \Gamma^{*,P,1,U}_{\beta i} (\alpha\beta|P) + \sum_\alpha \mathbf{C}^{(y)}_{\alpha t} \sum_i \breve{\lambda}^p_{pi} \sum_{P\beta} \Gamma^{*,P}_{\beta i} (\alpha\beta|P)
\end{aligned}
$$

Zwischengrößen zur Berechnung von $\langle \hat{J}^{xy} \rangle$ (fortgesetzt).

$$
\begin{array}{lcl}
\tilde{H}^{y}_{pt} & = & \sum_{Qj} \left(\tilde{\tilde{Y}}^{Q,y}_{pj} B^{Q}_{jt} + \tilde{\tilde{Y}}^{Q}_{pj} B^{Q,y}_{jt} \right) \\
\breve{H}^{y}_{pt} & = & \sum_{a} \lambda^{p}_{pa} \sum_{Qj} \breve{Y}^{Q}_{aj} B^{Q,y}_{tj} + \sum_{a} \lambda^{p}_{pa} \sum_{Qj} \breve{Y}^{Q,y}_{aj} B^{Q}_{tj} \\
H^{*,y}_{pt} & = & \sum_{Qj} \left(Y^{*,Q,y}_{pj} + 2\delta_{pj} \hat{i}^{Q,y} \right) B^{Q}_{jt} + \sum_{Pj} \left(Y^{*,Q}_{pj} + 2\delta_{pj} \hat{i}^{Q} \right) B^{Q,y}_{jt} \\
 & & \\
\tilde{\Gamma}^{P,1,[y]}_{\beta i} & = & \sum_{qQ} \tilde{\tilde{Y}}^{Q,[y]}_{qi} \mathbf{C}_{\beta q} V^{-\frac{1}{2}}_{PQ} \\
\tilde{\Gamma}^{P,1,U}_{\beta i} & = & \sum_{qQ} \tilde{\tilde{Y}}^{Q,U}_{qi} \mathbf{C}_{\beta q} V^{-\frac{1}{2}}_{PQ} + \sum_{qQ} \mathbf{C}^{(y)}_{\beta q} \tilde{\tilde{Y}}^{Q}_{qj} V^{-1/2}_{PQ} \\
\tilde{\Gamma}^{P,3}_{\beta i} & = & \sum_{qQ} \tilde{\tilde{Y}}^{Q}_{qi} \mathbf{C}_{\beta q} \sum_{RS} V^{-1}_{PR} V^{[y]}_{RS} V^{-\frac{1}{2}}_{SQ} \\
\breve{\Gamma}^{P,1,[y]}_{\beta i} & = & \sum_{pQ} \breve{Y}^{Q,[y]}_{pi} \mathbf{C}_{\beta p} V^{-\frac{1}{2}}_{PQ} \\
\breve{\Gamma}^{P,1,U}_{\beta i} & = & \sum_{aQ} \Lambda^{p}_{\beta a} \breve{Y}^{Q,U}_{ai} V^{-1/2}_{PQ} + \sum_{aQ} \Lambda^{p,U}_{\beta a} \breve{Y}^{Q}_{ai} V^{-1/2}_{PQ} \\
\breve{\Gamma}^{P,3}_{\beta i} & = & \sum_{pQ} \breve{Y}^{Q}_{pi} \mathbf{C}_{\beta p} \sum_{RS} V^{-1}_{PR} V^{[y]}_{RS} V^{-\frac{1}{2}}_{SQ} \\
\Gamma^{P,*,1,[y]}_{\beta i} & = & \sum_{aQ} \left(Y^{*,Q,[y]}_{ai} \Lambda^{h}_{\beta a} + 2\hat{i}^{Q,[y]} \Lambda^{h}_{i\beta} \right) V^{-\frac{1}{2}}_{PQ} \\
\Gamma^{*,P,U}_{\beta i} & = & \sum_{Q} \left\{ \sum_{p} Y^{*,Q,U}_{pi} \mathbf{C}_{\beta p} + 2\hat{i}^{Q,U} \mathbf{C}_{\beta i} \right\} V^{-1/2}_{PQ} \\
 & & + \sum_{Q} \left\{ \sum_{p} Y^{*,Q}_{pj} \mathbf{C}^{U}_{\beta p} + 2\hat{i}^{Q} \mathbf{C}^{(y)}_{\beta j} \right\} V^{-1/2}_{PQ} \\
\Gamma^{P,*,3}_{\beta i} & = & \sum_{aQ} \left(Y^{*,Q}_{ai} \Lambda^{h}_{\beta a} + 2\hat{i}^{Q} \Lambda^{h}_{i\beta} \right) \sum_{RS} V^{-1}_{PR} V^{[y]}_{RS} V^{-\frac{1}{2}}_{SQ}
\end{array}
$$

Tabelle A.6.: Intermediate, die in der Kontraktion der Matrix **F** auftreten. $(pq\hat{|}rs)^{(x)}$ steht dabei für Zweielektronenintegrale, die die ersten Ableitungen der Singles-Amplituden über die Ähnlichkeitstransformation enthalten.

$$
\begin{array}{lcl}
\sigma^{0,(x)}_{ai} & = & \sum_{ck} [2(ia\hat{|}kc) - (ic|ka)] t^{(x)}_{ck} \\
\sigma^{F,(x)}_{ai} & = & \sum_{cdk} \bar{t}^{cd}_{ki} (ck\hat{|}da)^{(x)} - \sum_{ckl} \bar{t}^{ca}_{kl} (ck\hat{|}il)^{(x)} \\
\sigma^{G,(x)}_{ai} & = & - \sum_{j} \bar{t}_{aj} \sum_{cdk} t^{cd,(x)}_{jk} [2(kd|ic) - (kc|id)] \\
\sigma^{H,(x)}_{ai} & = & \sum_{b} \bar{t}_{bi} \sum_{dkl} t^{bd,(x)}_{kl} [2(ld|ka) - (la|kd)] \\
\sigma^{I,(x)}_{ai} & = & \sum_{bj} \bar{t}_{bj} \sum_{ck} \left[2t^{bc,(x)}_{jk} - t^{cb,(x)}_{jk} \right] \left[2(kc|ia) - (ic|ka) \right] \\
\sigma^{J,(x)}_{ai} & = & \sum_{b} \bar{t}_{bi} \bar{F}^{(x)}_{ba} - \sum_{j} \bar{t}_{aj} \bar{F}^{(x)}_{ij} + \sum_{bj} \bar{t}_{bj} \left[2(bj\hat{|}ia)^{(x)} - (ij\hat{|}ba)^{(x)} \right] \\
 & & \\
\bar{F}^{(x)}_{ab} & = & - \sum_{j} t^{(x)}_{aj} \hat{F}_{jb} + \sum_{ck} [2(ab|kc) - (ac|kb)] t^{(x)}_{ck} \\
\bar{F}^{(x)}_{ij} & = & \sum_{b} \hat{F}_{jb} t^{(x)}_{bi} + \sum_{ck} [2(ij|kc) - (ic|kj)] t^{(x)}_{ck}
\end{array}
$$

Tabelle A.7.: In Tabelle A.4 verwendete Zwischengrößen. Die hier verwendeten Intermediate sind in Tabelle A.9 definiert.

$$
\begin{aligned}
\tilde{\bar{Y}}^{Q,\eta}_{pj} &= \sum_a \left(\bar{Y}^Q_{aj} + \sum_c \hat{B}^Q_{ac} t^{(y)}_{cj}\right) \breve{\lambda}^h_{pa} + \sum_a \Delta^{\eta,(y),Q}_{ja} \lambda^h_{pa} \\
&\quad - \sum_i \left[2 \sum_c \bar{t}_{ci} t^{(y)}_{cj} \hat{i}^Q - \sum_k \hat{I}^Q_{kj} \sum_c \bar{t}_{ci} t^{(y)}_{ck}\right] \lambda^h_{pi} \\
Y^{*,Q,\eta}_{pj} &= \sum_b \left(\bar{Y}^Q_{bj} - \sum_k t^{(y)}_{bk} \hat{B}^Q_{kj} - \sum_k t_{bk} \bar{I}_{kj}\right) \lambda^h_{pb} + 2\lambda^h_{pj} \bar{i}^Q + 2\bar{\lambda}^h_{pj} \hat{i}^Q \\
\\
\Delta^{Q,(y),\eta}_{ja} &= 2\bar{Y}^Q_{aj} + 4\hat{i}^Q t^{(y)}_{aj} - 2\sum_i \bar{I}^Q_{ij} t_{ai} + 4 t_{aj} \bar{i}^Q - 2\sum_i \hat{I}^Q_{ij} t^{(y)}_{ai} + \\
&\quad 2\bar{C}_{aj} \hat{i}^Q - \sum_i \bar{C}_{ai} \hat{I}^Q_{ij} + 2C_{aj} \bar{i}^Q - \sum_i C_{ai} \bar{I}^Q_{ij} + 2t^{(y)}_{aj} (m^Q + \breve{i}^Q) + 2t_{aj} (\bar{m}^Q + \breve{\bar{i}}^Q) - \\
&\quad \sum_i t^{(y)}_{ai} (M^Q_{ij} + \sum_c t_{cj} \sum_b \bar{t}_{bi} \hat{B}^Q_{bc}) - \sum_i t_{ai} \left(\bar{M}^Q_{ij} - \sum_c t^{(y)}_{ci} \sum_l \bar{t}_{cj} \hat{B}^Q_{jl}\right) + \\
&\quad \tilde{\bar{Y}}^Q_{aj} + \tilde{Y}^Q_{aj}(t^{(y)}) - \sum_k \left(\sum_c \bar{t}_{ck} t^{(y)}_{cj}\right) Y^Q_{ak} - \sum_k t^{(y)}_{ak} \sum_c \bar{t}_{ck} Y^Q_{cj}
\end{aligned}
$$

Tabelle A.8.: Definition der verwendeten Y-Intermediate und anderer Zwischengrößen aus Tabelle A.5. Für den Index y ist je nach Verwendung des Intermediates entweder $U^{(y)}$ oder $[y]$ einzusetzen.

$$
\begin{aligned}
\tilde{\bar{Y}}^Q_{ai} &= Y^Q_{ai} + \sum_c \hat{B}^Q_{ac} t_{ci} + \Delta^Q_{ia} \\
\tilde{\bar{Y}}^{Q,y}_{ai} &= Y^{Q,y}_{ai} + \sum_c \hat{B}^{Q,y}_{ac} t_{ci} + \Delta^{Q,y}_{ia} \\
\Delta^Q_{ia} &= Y^Q_{ai} + \tilde{Y}^Q_{ai} + 2t_{ai} \left(2\hat{i}^Q + m^Q\right) - \sum_j t_{aj} \left(2\hat{I}^Q_{ij} + \hat{M}^Q_{ij}\right) + 2C_{ai}\, \hat{i}^Q \\
&\quad - \sum_j C_{aj}\, \hat{I}^Q_{ij} + 2t_{ai} \breve{i}^Q \\
\Delta^{Q,y}_{ia} &= Y^{Q,y}_{ai} + \tilde{Y}^{Q,y}_{ai} + 2t_{ai} \left(2\hat{i}^{Q,y} + m^{Q,y}\right) - \sum_j t_{aj} \left(2\hat{I}^{Q,y}_{ij} + \hat{M}^{Q,y}_{ij}\right) + 2C_{ai}\, \hat{i}^{Q,y} \\
&\quad - \sum_j C_{aj}\, \hat{I}^{Q,y}_{ij} + 2t_{ai} \breve{i}^{Q,y} \\
\\
Y^{*,Q,y}_{ai} &= Y^{Q,y}_{bj} - \sum_k t_{bk} \hat{B}^{Q,y}_{kj} + 2\hat{i}^{Q,y} t_{bj} \\
Y^{*,Q}_{ai} &= Y^Q_{bj} - \sum_k t_{bk} \hat{B}^Q_{kj} + 2\hat{i}^Q t_{bj} \\
Y^{Q,y}_{ai} &= \sum_{bj} (2t^{ab}_{ij} - t^{ab}_{ji}) B^{Q,y}_{ia} \\
\tilde{Y}^Q_{ai} &= \sum_{bj} 2t^{ab}_{ij} \breve{B}^Q_{bj} \\
\tilde{Y}^{Q,y}_{ai} &= \sum_{bj} 2t^{ab}_{ij} \breve{B}^{Q,y}_{bj}
\end{aligned}
$$

Tabelle A.10.: Matrizen aus der Definition der kubischen Responsefunktion und ihres Residuums. Die Frequenzabhängigkeiten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Alle Matrizen sind Ableitungen der Coupled Cluster-Lagrange-Funktion $\mathcal{L}$.

$\eta^{(xy)}$	=	$\bar{\xi}^{(xy)} - \mathbf{F}t^{(xy)}$
$\bar{\xi}^{(xy)}$	=	$\mathbf{F}t^{(xy)} + \hat{P}^{(xy)} \left\{ \frac{1}{2}\mathbf{G}t^{(x)}t^{(y)} + \mathbf{F}^{(x)}t^{(y)} + \bar{t}^{(y)}\mathbf{B}t^{(x)} + \bar{t}^{(y)}\mathbf{A}^{(x)} \right\}_0$
$\mathbf{F}^{(x)}_{\mu\nu}$	=	$\left(\frac{\partial^3 \mathcal{L}}{\partial t_\mu \partial t_\nu \partial \epsilon_x} \right)_0$
$\mathbf{G}_{\lambda\mu\nu}$	=	$\left(\frac{\partial^3 \mathcal{L}}{\partial t_\lambda \partial t_\mu \partial t_\nu} \right)_0$
$\mathbf{H}_{\kappa\lambda\mu\nu}$	=	$\left(\frac{\partial^4 \mathcal{L}}{\partial t_\kappa \partial t_\lambda \partial t_\mu \partial t_\nu} \right)_0$
$\mathbf{A}^{(x)}_{\mu\nu}$	=	$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \bar{t}_\mu \partial t_\nu \partial \epsilon_) x} \right)_0$
$\mathbf{B}_{\lambda\mu\nu}$	=	$\left(\frac{\partial^4 \mathcal{L}}{\partial \bar{t}_\lambda t_\mu \partial t_\nu} \right)_0$
$\mathbf{B}^{(x)}_{\lambda\mu\nu}$	=	$\left(\frac{\partial^4 \mathcal{L}}{\partial \bar{t}_\lambda t_\mu \partial t_\nu \partial \epsilon_x} \right)_0$
$\mathbf{C}_{\kappa\lambda\nu\nu}$	=	$\left(\frac{\partial^4 \mathcal{L}}{\partial \bar{t}_\kappa \partial t_\kappa \partial t_\mu \partial t_\nu} \right)_0$

Tabelle A.9.: Zwischengrößen aus den Tabellen A.7, A.5 und A.8. Die entsprechenden Intermediate, die die auf gestörten Integralen vom Typ $B^{Q,x}$ basieren, können aus den hier gelisteten Größen erhalten werden indem man das zugrunde liegende Intermediat B^Q_{pq} durch sein gestörtes Analogon $B^{Q,U}_{pq}$ bzw. $B^{Q,[x]}_{pq}$ ersetzt.

C_{ai}	=	$\sum_{bj}(2t^{ab}_{ij} - t^{ab}_{ji})\bar{t}_{bj}$	$\bar{C}_{ai}$	=	$\sum_{bj}(2t^{ab,(x)}_{ij} - t^{ab,(x)}_{ji})\bar{t}_{bj}$
$\hat{i}^Q$	=	$\sum_{ia} t_{ai} B^Q_{ia}$	$\bar{i}^Q$	=	$\sum_{ia} t^{(x)}_{ai} B^Q_{ia}$
$\hat{I}^Q_{ij}$	=	$\sum_a t_{aj} B^Q_{ia}$	$\bar{I}^Q_{ij}$	=	$\sum_a t^{(x)}_{aj} B^Q_{ia}$
$\breve{i}^Q$	=	$\sum_{ai} \bar{t}_{ai} \hat{B}^Q_{ai}$	$\breve{\bar{i}}^Q$	=	$\sum_{ai} \bar{t}_{ai} \bar{B}^Q_{ai}$
m^Q	=	$\sum_{ai} C_{ai} B^Q_{ia}$	$\bar{m}^Q$	=	$\sum_{ai} \bar{C}_{ai} B^Q_{ia}$
M^Q_{ij}	=	$\sum_a C_{aj} B^Q_{ia}$	$\bar{M}^Q_{ij}$	=	$\sum_a \bar{C}_{aj} B^Q_{ia}$
Y^Q_{ai}	=	$\sum_{bj}(2t^{ab}_{ij} - t^{ab}_{ji}) B^Q_{jb}$	$\bar{Y}^Q_{ai}$	=	$\sum_{bj}(2t^{ab,(x)}_{ij} - t^{ab,(x)}_{ji}) B^Q_{jb}$
$\breve{Y}^Q_{ai}$	=	$\sum_{jb} \bar{t}^{ab}_{ij} B^Q_{bj}$	$\breve{\bar{Y}}^Q_{ai}$	=	$\sum_{jb} \bar{t}^{ab}_{ij} \bar{B}^Q_{bj}$
$\tilde{Y}^Q_{ai}$	=	$(2t^{ab}_{ij} - t^{ab}_{ji}) \breve{B}^Q_{bj}$	$\tilde{\bar{Y}}^Q_{aj}$	=	$\sum_{ib} \left(2t^{ab}_{ji} - t^{ab}_{ij}\right) \breve{\bar{B}}^Q_{bi}$
$\tilde{Y}^Q_{ai}(t^{(x)})$	=	$(2t^{ab,(x)}_{ij} - t^{ab,(x)}_{ji}) \breve{B}^Q_{bj}$			

B. Integralableitungen

B.1. Ableitungen der Integrale in der RI-Näherung

Unter Verwendung der RI-Näherung können die Zweielektronenintegrale in der AO-Basis wie folgt angenähert werden:

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) \approx (\alpha\beta|P)V_{PQ}^{-1}(Q|\gamma\delta). \tag{B.1}$$

Das Zustandekommen dieses Ausdrucks wird im Kapitel 3 näher erläutert.
Leitet man diesen Ausdruck zunächst nach einer Störung ϵ_x unter Verwendung der Produktregel ab, so erhält man:

$$\begin{aligned}\frac{d(\alpha\beta|\gamma\delta)}{d\epsilon_x} \approx &(\alpha\beta|P)^{[x]}V_{PQ}^{-1}(Q|\gamma\delta) + (\alpha\beta|P)\left[V_{PQ}^{-1}\right]^{[x]}(Q|\gamma\delta) \\ &+ (\alpha\beta|P)V_{PQ}^{-1}(Q|\gamma\delta)^{[x]}.\end{aligned} \tag{B.2}$$

Der Index $[x]$ steht dabei für eine Ableitung der AO-Integrale nach der Störung ϵ_x.
Die zweite Ableitung dieses Ausdrucks ergibt sich dementsprechend als:

$$\begin{aligned}\frac{d^2(\alpha\beta|\gamma\delta)}{d\epsilon_x d\epsilon_y} \approx &(\alpha\beta|P)^{[xy]}V_{PQ}^{-1}(Q|\gamma\delta) + (\alpha\beta|P)^{[x]}\left[V_{PQ}^{-1}\right]^{[y]}(Q|\gamma\delta) \\ &+ (\alpha\beta|P)^{[x]}V_{PQ}^{-1}(Q|\gamma\delta)^{[y]} + (\alpha\beta|P)^{[y]}\left[V_{PQ}^{-1}\right]^{[x]}(Q|\gamma\delta) \\ &+ (\alpha\beta|P)\left[V_{PQ}^{-1}\right]^{[xy]}(Q|\gamma\delta) + (\alpha\beta|P)\left[V_{PQ}^{-1}\right]^{[x]}(Q|\gamma\delta)^{[y]} \\ &+ (\alpha\beta|P)^{[y]}V_{PQ}^{-1}(\alpha\beta|P)^{[x]} + (\alpha\beta|P)\left[V_{PQ}^{-1}\right]^{[y]}(\alpha\beta|P)^{[x]} \\ &+ (\alpha\beta|P)V_{PQ}^{-1}(\alpha\beta|P)^{[xy]}.\end{aligned} \tag{B.3}$$

Es ergibt sich also ein Ausdruck, der nicht nur von zweiten, sondern auch von ersten Ableitungen der AO-Integrale abhängig ist. Die Ableitungen der 2-Index-Zweielektronenintegrale werden im Folgenden ausgewertet.

B.1.1. Ableitungen der 2-Index-Zweielektronenintegrale

In Gl. (B.2) und (B.3) sind erste und zweite Ableitungen der Matrix V_{PQ}^{-1} enthalten. Um diese Ableitungen zu erhalten, geht man von der Defintion der inversen Matrix aus. Man

betrachtet dabei die Matrix $\mathbf{V}$ als Funktion von ϵ_x an der Stelle $\epsilon_x = 0$:

$$\left(\mathbf{V} \cdot \mathbf{V}^{-1}\right)_{\epsilon_x=0} = \mathbf{1}. \tag{B.4}$$

Dieser Ausdruck wird nun nach ϵ_x abgeleitet:

$$\frac{d\left(\mathbf{V} \cdot \mathbf{V}^{-1}\right)}{d\epsilon_x} = \frac{d\mathbf{1}}{d\epsilon_x} = 0. \tag{B.5}$$

Mit der Produktregel folgt daraus:

$$\mathbf{V}^{[x]}\mathbf{V}^{-1} + \mathbf{V}\left[\mathbf{V}^{-1}\right]^{[x]} = 0. \tag{B.6}$$

Dieser Ausdruck kann nach der Ableitung von $\mathbf{V}^{-1}$ aufgelöst werden:

$$\left[\mathbf{V}^{-1}\right]^{[x]} = -\mathbf{V}^{-1}\mathbf{V}^{[x]}\mathbf{V}^{-1}. \tag{B.7}$$

Auf diese Weise wird der in der vorliegenden Arbeit verwendete Ausdruck für die 1. Ableitung von V_{PQ}^{-1} erhalten.

Das Vorgehen für die zweite Ableitung baut auf Gl. (B.6) auf:

$$\frac{d^2\left(\mathbf{V} \cdot \mathbf{V}^{-1}\right)}{d\epsilon_x d\epsilon_y} = \frac{d^2\mathbf{1}}{d\epsilon_x d\epsilon_y} = 0. \tag{B.8}$$

Durch Auswertung dieses Ausdrucks erhält man:

$$\frac{d^2\left(\mathbf{V} \cdot \mathbf{V}^{-1}\right)}{d\epsilon_x d\epsilon_y} = \mathbf{V}^{[xy]}\mathbf{V}^{-1} + \mathbf{V}^{[x]}\left[\mathbf{V}^{-1}\right]^{[y]} + \mathbf{V}^{[y]}\left[\mathbf{V}^{-1}\right]^{[x]} + \mathbf{V}\left[\mathbf{V}^{-1}\right]^{[xy]} = 0. \tag{B.9}$$

Dieser Ausdruck wird nun vereinfacht inden man Gl. (B.7) einsetzt:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\left(\mathbf{V} \cdot \mathbf{V}^{-1}\right)}{d\epsilon_x d\epsilon_y} =& \mathbf{V}^{[xy]}\mathbf{V}^{-1} - \mathbf{V}^{[x]}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{V}^{[y]}\mathbf{V}^{-1} - \mathbf{V}^{[y]}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{V}^{[x]}\mathbf{V}^{-1} \\ &+ \mathbf{V}\left[\mathbf{V}^{-1}\right]^{[xy]} = 0\end{aligned} \tag{B.10}$$

Einen Ausdruck für die zweite Ableitung von $\mathbf{V}^{-1}$ erhält man dann wiederum durch Auflösen:

$$\left[\mathbf{V}^{-1}\right]^{[xy]} = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{V}^{[xy]}\mathbf{V}^{-1} - \mathbf{V}^{-1}\mathbf{V}^{[x]}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{V}^{[y]}\mathbf{V}^{-1} - \mathbf{V}^{-1}\mathbf{V}^{[y]}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{V}^{[x]}\mathbf{V}^{-1}. \tag{B.11}$$

Auch hier enthält der Ausdruck für die zweite Ableitung also Anteile der ersten Ableitung.

B.2. Einindextransformierte Integrale

Die Relaxation der Orbitale wird über Einindextransformationen von der Ein- und Zweielektronenintegrale mit der Matrix U beschrieben. Diese Einindextransformationen sind für Einelektronenintegrale definiert als:[147]

$$\left(U^{(x)}, h\right)_{pq} = \sum_t \left(U^{(x)}_{pt} h_{tq} + h_{pt} U^{(x)}_{qt}\right). \tag{B.12}$$

Für Zweielektronenintegrale erhält man:

$$\left(U^{(x)}, g\right)_{pqrs} = \sum_t \left(U^{(x)}_{pt} g_{tqrs} + g_{ptrs} U^{(x)}_{qt} + U^{(x)}_{rt} g_{pqts} + g_{pqrt} U^{(x)}_{st}\right) \tag{B.13}$$

Diese Einindextransformationen spielen für die Berücksichtigung der Orbitalrelaxation eine wichtige Rolle.

C. Tabellen

Tabelle C.2.: Testsatz, der zur Ermittlung der RI- und Basissatzfehler der Polarisierbarkeiten verwendet wurde.

Moleküle mit Elementen der 2. Periode
B_2H_6 $B_3N_3H_6$ B_4H_4 BF_3 BH_3 BH_3CO BH_3NH_3 C_2H_2 C_2H_3N C_2H_4 C_2H_6 C_4H_4 C_6H_6 CF_4 CH_2O CH_3N CH_3OH CH_4 CO CO_2 F_2 H_2 H_20 H_2CO_3 H_2O H_2O_2 HCN HF HNC HNO N_2 N_2H_2 N_2H_4 N_4 Ne_2 NF_3 NH_3 NH_4F
Moleküle mit Elementen der 3. Periode
Al_2S_3 $AlCl_3$ AlF_3 AlH_3 Ar_2 Cl_2 ClF ClF_3 CS_2 H_2SO_4 H_3PO_4 HCl HSH HSSH P_2 PF_3 PF_5 S_5 SF_2 SF_4 SF_6 $SiCl_4$ SiF_4 SiH_4 SiS_2

Tabelle C.1.: Relative Fehler der Polarisierbarkeit durch Lösung des Responsegleichungen und numerische LAPLACE- Transformation. Der Maximalfehler wurde anhand von Gl. (6.5) bestimmt.

Molekül	$T_{\mathrm{LRE}} = 10^{-4}$ $\Delta\alpha_{\max} = 2 \cdot 10^{-4}$	$T_{\mathrm{LRE}} = 10^{-3}$ $\Delta\alpha_{\max} = 2 \cdot 10^{-3}$
Naphthacen	3.27E-005	2.07E-005
Anthracen	3.04E-006	3.15E-005
Hexafluorobenzol	2.25E-005	1.22E-004
Fluorobenzol	2.45E-006	2.05E-004
Cyclohexan	3.13E-006	3.46E-004
CF_3Br	1.42E-006	1.84E-005
CH_3Cl	9.73E-006	4.28E-004

Tabelle C.3.: Rechenzeiten für die Polarisierbarkeiten einiger Kohlenwasserstoffe und des Fullerens C_{60}. Mit Ausnahme von C_{60} wurde jeweils der volle Tensor in der Basis aug-cc-pVTZ berechnet. N_m ist die Zahl der Stützstellen für die numerische Laplace-Transformation.

Molekül	Methode	Sym.	Anzahl Funktionen		N_m	Anzahl Threads	Rechenzeit [min]	CPU
			Basis	Aux. Basis				
C_6H_6	CC2, unrel.	D_{2h}	414	912	4	1	13	[a]
C_6H_6	MP2, rel.	D_{2h}	414	912	4	1	15	[a]
$C_{10}H_8$	CC2, unrel.	C_1	644	1428	4	1	171	[b]
$C_{10}H_8$	CC2, unrel.	D_{2h}	644	1428	4	1	49	[b]
$C_{10}H_8$	MP2, rel.	D_{2h}	644	1428	[c]	1	59	[a]
$C_{18}H_{12}$	CC2, unrel.	C_1	1104	2460	4	1	7381	[b]
$C_{18}H_{12}$	CC2, unrel.	D_{2h}	1104	2460	4	1	316	[a]
$C_{18}H_{12}$	MP2, rel.	D_{2h}	1104	2460	4	1	363	[a]
C_{60}	CC2, unrel.	D_{2h}	2760	6360	3	1	5493	[b]
C_{60}	MP2, rel.	D_{2h}	2760	6360	6	12	582	[d]

[a] Intel(R) Xeon(R) E 5345, 2.33 GHz
[b] Intel(R) Xeon(R) E 5345, 2.66 GHz
[c] Berechnung ohne Laplace-Transformation mit diagonalem $F[\hat{J}^x]$ (Gl. (5.12))
[d] Intel(R) Xeon(R) X5670, 2.93 GHz

Tabelle C.4.: Effizienz der OpenMP-Paralleleisierung für statische, unrelaxierte CC2-Polarisierbarkeiten.

Anzahl Threads	Rechenzeit [min]	Beschleunigung
C_{60}, D_{2h}		
2	2845	1.93
4	1619	3.39
$C_{18}H_{12}$, C_1		
2	3866	1.91
4	2067	3.57
6	1564	4.72
8	1343	5.50
$C_{18}H_{12}$, D_{2h}		
2	178	1.77
4	109	2.89
6	93	3.40
8	85	3.72
$C_{10}H_8$, C_1		
2	91	1.86
4	52	3.31
6	41	4.18
8	36	4.79
$C_{10}H_8$, D_{2h}		
2	28	1.72
4	19	2.54
6	17	2.81
8	16	2.99

Tabelle C.5.: Berechnete und experimentelle statische Polarisierbarkeiten. Alle Angaben in atomaren Einheiten.

Molekül	Nr.	CC2 unrelaxed	MP2 relaxed	CC2 relaxed	Expt.
Ethan	1	28.9	28.2	28.4	29.7[148]
Propan	2	41.3	40.2	40.5	39.96[149]
Butan	3	53.8	52.3	52.7	51.88[149]
Pentan	4	66.4	64.5	65.0	64.64[149]
Hexan	5	79.1	77.8	77.5	77.25[149]
Heptan	6	91.9	89.2	90.0	89.67[149]
Oktan	7	104.7	101.6	102.7	100.7[149]
Ethen	8	27.9	27.2	27.4	27.6[148]
Allen	9	41.7	40.0	40.5	40.5[150]
But-2-in	10	50.0	48.9	49.2	50.5[151]
Cyclopropan	11	37.2	36.1	36.4	38.1[152]
Cyclohexan	12	72.6	70.1	70.8	72.54[148]
CH_3F	13	17.4	16.7	17.0	17.7[153]
CH_3Cl	14	29.9	29.1	29.3	30.0[153]
CCl_4	15	72.3	69.1	70.0	67.5[149]
CH_3Br	16	37.3	36.2	36.3	37.5[153]
CF_3Br	17	40.0	37.9	38.7	38.1[154]
Methanol	18	21.9	21.0	21.4	20.79[149]
Formaldehyd	19	18.6	17.6	18.0	18.69[149]
Acetaldehyd	20	31.6	30.0	30.7	28.87[149]
Aceton	21	43.6	41.6	42.4	41.14[149]
Dimethylamin	22	39.2	37.8	38.4	36.76[149]
Trimethylamin	23	53.0	50.5	51.8	47.75[149]
Methylamin	24	26.4	25.6	25.9	25.33[149]
Benzol	25	71.4	69.1	69.4	67.2[153]
Fluorbenzol	26	71.9	68.9	69.7	66.5[155]
Hexaflurobenzol	27	76.9	71.5	73.6	66.3[156]
Naphthalen	28	124.3	118.7	120.8	117.4[157]
C_{60}	29	623.7	559.6	571.9	516.2[158]

Tabelle C.6.: Gegenüberstellung der Resultate von unrelaxiertem CC2 sowie relaxiertem MP2 jeweils mit und ohne SOS.

Molekül	Nr.	CC2 unrelaxed		MP2 relaxed	
		ohne SOS	mit SOS	ohne SOS	mit SOS
Ethan	1	28.9	28.3	28.2	27.8
Propan	2	41.3	40.3	40.2	39.5
Butan	3	53.8	52.4	52.3	51.3
Pentan	4	66.4	64.5	64.5	63.2
Hexan	5	79.1	76.8	76.8	75.2
Heptan	6	91.9	89	89.2	87.3
Oktan	7	104.7	101.4	101.6	99.4
Ethen	8	27.9	27.4	27.2	26.8
Allen	9	41.7	40.5	40	39.4
But-2-in	10	50.0	48.9	48.9	48.2
Cyclopropan	11	37.2	36.3	36.1	35.5
Cyclohexan	12	72.6	70.5	70.1	68.7
CH_3F	13	17.4	17	16.7	16.5
CH_3Cl	14	29.9	29.6	29.1	28.9
CCl_4	15	72.3	71.1	69.1	68.3
CH_3Br	16	37.3	37	36.2	36.0
CF_3Br	17	40.0	39.2	37.9	37.5
Methanol	18	21.9	21.3	21.0	20.7
Formaldehyd	19	18.6	18.1	17.6	17.4
Acetaldehyd	20	31.6	30.5	30.0	29.5
Aceton	21	43.6	42.1	41.6	40.9
Dimethylamin	22	39.2	38	37.8	37.0
Trimethylamin	23	53.0	50.9	50.5	49.3
Methylamin	24	26.4	25.8	25.6	25.2
Benzol	25	71.4	71.1	69.1	68.5
Fluorbenzol	26	71.9	71.4	68.9	68.4
Hexaflurobenzol	27	76.9	75.5	71.5	70.8
Naphthalen	28	124.3	123.0	118.7	117.3

Tabelle C.7.: Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte (σ) und Anregungsenergien für *p*-Nitroanilin. Die Reihenfolge der Zustände richtet sich nach der Reihenfolge in CC2. Die entsprechenden Zustandsnummern in DFT finden sich in der Spalte „Nr.". Wurden Ergebnisse weggelassen, konnte kein entsprechender Zustand in den DFT-Resultaten gefunden werden.

CC2				CAM-B3LYP			B3LYP			BP86		
Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Charakter des Zustandes	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]
1	3.95	0.0	lokal	1	3.97	0.0	1	3.83	0.0	2	3.53	0.00
2	4.52	57	lokal	2	4.38	106	2	3.92	99	1	3.50	73
3	4.54	1	lokal	3	4.43	0.3	3	4.31	0.0	4	4.06	0.0
4	4.64	0.0	lokal	4	4.74	0.1	5	4.97	0.0	5	4.54	0.1
5	5.25	3	CT	6	5.48	10	6	5.10	11	15	5.87	4.9
6	5.66	0.2	lokal	5	5.47	0.4	4	4.38	0.1	3	3.98	0.00
7	6.05	0.1	CT	8	6.29	0.4	7	5.87	0.5			
8	6.1	7	lokal	10	6.45	1	10	6.01	17			
9	6.31	0.0	CT	8	6.32	0.6	9	6.00	0.1	11	5.50	0.0
10	6.34	45	lokal	7	6.20	94	8	5.89	57			

Tabelle C.8.: Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte (σ) und Anregungsenergien für p-Amino-nitrostilben. Die Reihenfolge der Zustände richtet sich nach der Reihenfolge in CC2. Die entsprechenden Zustandsnummern in DFT finden sich in der Spalte „Nr.". Wurden Ergebnisse weggelassen, konnte kein entsprechender Zustand in den DFT-Resultaten gefunden werden.

CC2				CAM-B3LYP			B3LYP			BP86		
Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Charakter des Zustandes	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]
1	3.73	430	lokal	1	3.55	858	1	2.95	1308	1	2.43	1022
2	4.00	0.0	CT	2	3.93	0.0	2	3.73	0.0	2	3.2	0.0
3	4.52	26	CT	4	4.62	205	9	4.61	18	9	4.01	6
4	4.59	0.0	CT	3	4.42	0.0	5	4.24	0.0	6	3.76	0.0
5	4.64	12	CT	5	4.67	8.3	4	4.20	319			
6	5.12	31	lokal	6	4.92	705	3	4.04	987	3	3.5	178
7	5.44	3257	lokal	7	5.21	7059	7	4.37	271	7	3.78	19
8	5.64	254	CT	8	5.45	842	8	4.55	26	5	3.64	4.5
9	5.78	41	CT	9	5.66	41	6	4.26	303	4	3.59	0.2
10	6.29	6	lokal	10	6.06	22	10	5.29	81			

Tabelle C.9.: Zweiphotonen-Absorptionquerschnitte (σ) und Anregungsenergien für *p*-Amino-nitrophenylvinylstilben. Die Reihenfolge der Zustände richtet sich nach der Reihenfolge in CC2. Die entsprechenden Zustandsnummern in DFT finden sich in der Spalte „Nr.". Wurden Ergebnisse weggelassen, konnte kein entsprechender Zustand in den DFT-Resultaten gefunden werden.

CC2				CAM-B3LYP			B3LYP			BP86		
Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Charakter des Zustandes	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]	Zustand Nr.	Energie [eV]	σ [GM]
1	3.50	820	lokal	1	3.31	1802	1	2.51	5708	1	1.82	5353
2	4.00	0.4	CT	2	3.92	0.0	4	3.73	1	4	3.16	2
3	4.38	26	lokal	3	4.20	395	3	3.48	324	2	2.75	1654
4	4.44	109	lokal	6	4.59	3499	5	4.01	5			
5	4.52	18	CT	4	4.34	1	8	4.15	335			
6	4.53	182	lokal	7	4.63	1247						
7	4.62	44.5	lokal	8	4.64	742	10	4.29	1			
8	4.73	6791	lokal	5	4.53	18276	2	3.33	3967	3	2.78	134
9	5.23	430	lokal	9	5.04	142	7	4.11	694			
10	5.57	14	lokal	10	5.37	1836	6	4.04	294	5	3.22	82

Tabelle C.10.: Berechnete Schwingungsfrequenzen für 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol (BTFP) mit verschiedenen Methoden. Die B3LYP, MP2- und SCS-MP2-Resultate wurden mit den Faktoren aus Tabelle 8.9 skaliert, die CC2-Resultate wurden nicht verändert.

Nr.	MP2 cc-pVTZ		SCS-MP2 cc-pVTZ		CC2 cc-pVTZ		B3LYP cc-pVTZ	
	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
1	10	0.05	8	0.06	4.98	0.07	17	0.14
2	23	0.15	22	0.13	23.05	0.11	23	0.08
3	91	0.75	91	0.81	90.16	0.71	91	0.85
4	108	2.09	109	2.08	107.59	1.99	111	2.12
5	173	0.54	175	0.51	171.80	0.50	175	0.47
6	209	1.29	211	1.27	208.67	1.27	214	1.19
7	267	0.45	267	0.47	266.30	0.48	266	0.51
8	361	0.26	361	0.23	357.52	0.25	359	0.39
9	394	1.19	394	1.20	390.16	1.21	392	1.43
10	426	2.28	427	2.51	422.77	2.24	425	2.45
11	430	0.72	431	0.50	425.22	0.47	429	0.55
12	474	16.01	473	15.67	470.48	15.42	471	15.65
13	547	2.19	546	3.96	540.80	4.32	543	2.07
14	568	1.40	562	3.81	554.16	5.30	563	3.64
15	580	0.80	579	0.94	573.75	0.49	573	0.26
16	604	1.88	604	2.02	597.78	2.94	599	2.29
17	630	39.52	616	38.46	606.66	34.47	614	43.62
18	717	21.04	718	19.99	713.24	19.25	726	15.36
19	746	1.03	745	1.05	736.02	0.98	741	1.05
20	748	2.96	747	2.37	742.47	1.83	757	1.67
21	766	18.81	765	18.64	756.38	16.35	762	14.83
22	852	39.05	855	39.16	843.42	39.19	871	42.31
23	970	24.97	973	26.89	962.25	28.96	990	41.88
24	956	86.01	957	79.67	987.41	89.29	969	93.00
25	1036	40.42	1042	48.34	1072.26	45.64	1046	64.27
26	1128	52.37	1124	57.63	1147.71	87.67	1101	249.13
27	1141	241.30	1145	245.58	1164.00	213.86	1119	116.91
28	1154	217.87	1154	189.22	1179.05	191.59	1121	199.93

Berechnete Schwingungsfrequenzen für 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol (BTFP) mit verschiedenen Methoden (fortgesetzt).

Nr.	MP2 cc-pVTZ		SCS-MP2 cc-pVTZ		CC2 cc-pVTZ		B3LYP cc-pVTZ	
	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
29	1161	345.03	1163	327.60	1186.00	340.87	1127	309.79
30	1172	80.32	1173	90.74	1195.61	79.71	1138	142.03
31	1199	194.68	1200	170.22	1227.88	129.16	1189	68.83
32	1241	359.95	1239	399.54	1269.50	385.70	1228	518.50
33	1308	214.86	1301	190.21	1339.61	235.37	1292	98.18
34	1382	21.49	1384	36.66	1424.31	26.13	1399	36.42
35	1449	2.81	1448	2.61	1476.66	1.54	1431	0.40
36	1493	17.10	1487	20.95	1535.93	22.92	1460	22.18
37	1536	63.30	1544	48.51	1591.15	58.12	1556	23.34
38	3177	6.92	3174	5.13	3312.82	5.87	3176	4.01
39	3493	144.94	3506	141.12	3641.18	138.83	3523	125.69

Tabelle C.11.: Berechnete Schwingungsfrequenzen für Perfluor(isopropyl)-trifluoracetylperoxid (PTAP) mit cc-pVTZ und B3LYP für beide Konformere und als gewichtete Summe. Die Frequenzen wurden mit den Faktoren aus Tabelle 8.9 skaliert. Die Nomenklatur der Konformere folgt Abb. 8.16.

Nr.	Konformer a)		Konformer b)		gewichtete Summe	
	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
1	10	0.04	21	0.03	16	0.03
2	22	0.40	26	0.17	24	0.28
3	31	0.02	38	0.45	35	0.24
4	43	0.03	51	0.04	47	0.04
5	52	0.04	56	0.06	54	0.05
6	70	0.00	71	0.11	70	0.06
7	142	0.01	138	0.17	140	0.10
8	160	0.70	161	1.07	160	0.89
9	175	0.12	162	0.80	168	0.48
10	196	3.01	216	2.19	207	2.58
11	253	0.37	239	3.01	246	1.77
12	271	4.50	263	3.12	267	3.77
13	282	1.98	282	2.41	282	2.21
14	300	1.79	296	0.33	298	1.02
15	307	3.53	309	1.88	308	2.66
16	317	0.74	322	0.81	320	0.78
17	342	0.29	343	0.36	343	0.32
18	395	0.08	388	0.14	391	0.11
19	408	1.22	399	0.76	403	0.98
20	440	4.50	444	2.54	442	3.46
21	474	5.76	466	3.73	470	4.68
22	522	5.51	524	5.20	524	5.35
23	538	4.61	539	4.34	538	4.46
24	555	2.92	550	7.80	553	5.51
25	564	1.63	564	1.27	564	1.44
26	584	2.59	584	1.51	584	2.02
27	613	0.90	612	1.08	613	0.99
28	686	20.86	676	22.96	681	21.97
29	743	58.40	740	57.56	741	57.95

Berechnete Schwingungsfrequenzen für Perfluor(isopropyl)-trifluoracetylperoxid (PTAP) mit cc-pVTZ und B3LYP (fortgesetzt).

Nr.	Konformer a)		Konformer b)		gewichtete Summe	
	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
30	745	6.86	748	6.79	747	6.82
31	766	12.92	765	13.56	765	13.26
32	785	5.85	786	4.25	785	5.00
33	885	21.53	895	24.14	890	22.92
34	924	9.16	924	16.37	924	12.98
35	989	142.78	996	131.25	993	136.67
36	1036	571.91	1046	591.14	1041	582.10
37	1075	148.01	1076	155.08	1076	151.76
38	1106	125.77	1105	127.72	1106	126.81
39	1140	28.97	1139	23.62	1139	26.13
40	1147	235.17	1147	287.36	1147	262.83
41	1164	12.54	1162	4.97	1163	8.53
42	1189	361.97	1188	258.97	1189	307.38
43	1203	350.85	1199	356.22	1201	353.70
44	1209	274.00	1208	330.80	1208	304.10
45	1235	58.15	1240	69.55	1238	64.20
46	1247	212.32	1249	220.93	1248	216.88
47	1262	122.10	1262	110.63	1262	116.02
48	1840	243.61	1838	253.94	1839	249.09

Tabelle C.12.: Mit cc-pVTZ und MP2 sowie CC2 berechnete Schwingungsfrequenzen für Perfluor(isopropyl)-trifluoracetylperoxid (PTAP). Die Frequenzen aus den MP2-Rechnungen wurden mit den Faktoren aus Tabelle 8.9 skaliert. Für MP2 wurden Rechnungen an beiden Konformeren durchgeführt, für CC2 nur an Konformer b). Die Nomenklatur der Konformere folgt Abb. 8.16.

Nr.	CC2 Konf. b)		MP2 Konf. a)		MP2 Konf. b)		MP2 gew. Summe	
	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
1	6	0.05	13	0.03	11	0.04	12	0.03
2	34	0.03	33	0.10	34	0.02	34	0.07
3	42	0.29	41	0.03	43	0.30	42	0.13
4	52	0.06	56	0.30	53	0.07	55	0.22
5	69	0.09	61	0.02	69	0.08	64	0.04
6	78	0.05	81	0.05	78	0.07	80	0.06
7	140	0.17	143	0.09	142	0.17	143	0.12
8	164	0.50	162	0.85	165	0.55	163	0.75
9	174	1.10	180	0.11	175	1.16	178	0.48
10	219	1.82	197	2.77	224	2.46	207	2.66
11	235	4.15	252	0.50	238	3.62	247	1.59
12	263	2.69	277	4.18	266	2.64	274	3.64
13	283	1.85	286	2.66	286	2.08	286	2.46
14	303	0.92	308	1.08	304	0.81	307	0.98
15	312	1.68	320	3.51	315	1.73	318	2.89
16	325	0.59	326	1.38	329	0.75	327	1.16
17	345	0.23	349	0.29	349	0.24	349	0.27
18	389	0.11	404	0.25	394	0.17	400	0.22
19	405	0.87	418	1.35	411	1.10	416	1.26
20	447	2.77	447	4.27	453	3.12	449	3.87
21	464	2.69	478	5.13	470	3.06	475	4.40
22	522	5.01	528	6.19	528	5.86	528	6.07
23	539	4.94	545	5.38	545	5.46	545	5.40
24	550	9.51	562	4.05	557	10.59	560	6.34
25	564	1.44	571	2.19	571	1.31	571	1.88
26	582	1.89	591	4.00	591	2.05	591	3.32
27	613	1.13	621	0.70	621	1.26	621	0.90
28	671	18.00	692	18.67	682	18.80	688	18.71

Mit cc-pVTZ und MP2 sowie CC2 berechnete Schwingungsfrequenzen für Perfluor(isopropyl)-trifluoracetylperoxid (PTAP) (fortgesetzt)

Mode	CC2) Konf. b)		MP2 Konf. a)		MP2 Konf. b)		MP2 gew. Summe	
	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
29	735	52.46	747	3.58	746	59.43	747	23.13
30	738	8.42	751	61.21	752	6.81	752	42.17
31	750	9.81	766	12.14	765	11.34	765	11.86
32	780	4.02	792	4.42	792	3.99	792	4.27
33	856	3.90	873	13.87	885	22.37	877	16.84
34	861	19.45	924	4.63	921	3.96	923	4.39
35	1024	109.56	997	170.18	1002	158.80	999	166.20
36	1055	482.92	1043	514.12	1053	531.80	1047	520.31
37	1118	146.32	1097	113.26	1097	123.17	1097	116.73
38	1158	124.39	1142	109.22	1147	119.22	1144	112.72
39	1194	66.21	1169	64.47	1171	62.11	1170	63.64
40	1203	274.73	1179	224.65	1179	282.89	1179	245.03
41	1218	14.64	1198	18.32	1193	13.11	1196	16.50
42	1245	157.92	1222	352.96	1221	149.14	1222	281.62
43	1257	424.06	1234	383.94	1230	461.69	1233	411.15
44	1268	344.22	1239	293.83	1239	347.83	1239	312.73
45	1305	86.64	1280	42.84	1283	62.62	1281	49.76
46	1333	185.33	1302	192.66	1302	206.65	1302	197.56
47	1341	114.21	1306	93.11	1306	80.06	1306	88.54
48	1812	172.13	1801	174.48	1799	181.79	1801	177.04

Tabelle C.13.: Berechnete Schwingungsfrequenzen für [2.2]Paracylophan mit MP2 und B3LYP. Die B3LYP und MP2-Resultate wurden mit den Faktoren aus Tabelle 8.9 skaliert.

Nr.	MP2, cc-pVDZ			MP2, cc-pVTZ			B3LYP		
	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
1	b2	48	0.02	b2	47	0.02	a	15	0.00
2	a	69	0.00	a	66	0.00	b2	73	0.00
3	b3	133	0.03	b3	135	0.04	b3	155	0.31
4	b3	168	0.48	b3	166	0.39	b3	158	0.00
5	b2	232	0.07	b2	230	0.04	b2	215	0.00
6	a	242	0.00	a	241	0.00	a	234	0.00
7	b1	292	0.12	b3	293	0.13	b3	300	0.28
8	b3	294	0.09	b1	296	0.17	a	309	0.00
9	a	313	0.00	a	312	0.00	b1	319	0.16
10	b1	356	0.15	b1	357	0.16	b1	359	0.00
11	b2	379	0.90	b2	381	1.09	b2	384	0.89
12	a	394	0.00	a	403	0.00	a	434	0.00
13	b1	425	0.00	b1	430	0.01	b1	453	0.00
14	a	456	0.00	a	457	0.00	a	466	0.00
15	b1	496	20.42	b1	503	22.11	b1	528	22.93
16	b3	500	0.00	b3	519	0.01	b3	539	0.00
17	a	557	0.00	a	565	0.00	a	576	0.00
18	b1	615	23.00	b1	617	30.44	b1	647	37.08
19	a	626	0.00	a	628	0.00	a	652	0.00
20	b1	636	3.30	b1	638	4.13	b1	657	0.00
21	b2	638	21.49	b2	691	9.87	b2	683	1.11
22	b3	647	0.03	b3	708	0.01	b3	745	0.00
23	b2	697	0.24	b2	711	15.93	b2	750	37.03
24	b3	749	0.01	b3	751	0.01	b3	784	0.34
25	b1	784	32.27	b1	791	21.00	a	789	0.00
26	a	794	0.00	a	797	0.00	b1	806	0.01
27	b2	802	0.00	b2	807	0.01	b2	809	0.00
28	b1	808	19.50	b1	814	28.41	b3	827	0.01
29	b3	822	3.68	b3	828	4.30	b1	834	34.21
30	a	826	0.00	a	837	0.00	b3	837	4.12

Berechnete Schwingungsfrequenzen für [2.2]Paracylophan mit MP2 und B3LYP (fortgesetzt).

Nr.	MP2, cc-pVDZ			MP2, cc-pVTZ			B3LYP		
	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
31	b3	841	0.56	b3	847	0.98	a	857	0.00
32	b1	892	10.31	b1	902	19.91	b2	879	4.90
33	b3	897	0.01	b2	911	7.23	a	899	0.00
34	b2	907	22.44	b3	919	0.01	b1	917	29.42
35	a	910	0.00	a	920	0.00	b2	966	9.52
36	b1	925	0.00	a	924	0.00	b2	972	0.01
37	b2	928	0.00	b2	926	12.93	b3	976	0.00
38	a	933	0.00	b1	939	0.00	a	977	0.00
39	b2	968	2.09	b2	967	2.53	b1	985	0.00
40	a	992	0.00	a	993	0.00	a	1003	0.00
41	b3	975	0.00	b3	986	0.00	b3	1003	0.00
42	b2	977	0.13	b2	988	0.14	b2	1005	0.00
43	b3	1050	6.62	b3	1054	6.70	b3	1076	5.42
44	b2	1069	0.54	b2	1075	0.77	b2	1098	0.00
45	b1	1113	0.02	b1	1122	0.00	b3	1138	1.68
46	b3	1119	1.64	b3	1129	1.34	b1	1141	0.00
47	b1	1132	1.70	b1	1140	1.54	a	1161	0.00
48	a	1135	0.00	a	1143	0.00	b1	1161	0.08
49	b2	1148	3.70	b2	1152	4.84	b1	1168	5.58
50	a	1150	0.00	a	1153	0.00	a	1170	0.00
51	b3	1159	0.01	b1	1164	2.34	b2	1176	0.14
52	b1	1164	2.99	b3	1167	0.00	b3	1180	0.00
53	b2	1180	2.52	a	1184	0.00	b2	1192	0.01
54	a	1187	0.00	b2	1186	3.51	a	1200	0.00
55	a	1219	0.00	a	1225	0.00	b2	1232	9.48
56	b2	1227	0.05	b2	1230	0.65	a	1235	0.00
57	b1	1260	0.00	b1	1274	0.00	b2	1274	0.00
58	a	1267	0.00	a	1279	0.00	b3	1283	0.14
59	b3	1280	0.03	b3	1286	0.01	b3	1305	0.00
60	b1	1283	0.62	b1	1287	0.00	a	1306	0.00
61	b2	1362	0.23	b2	1367	0.38	b1	1306	0.27
62	b3	1367	10.61	b3	1373	11.24	b1	1309	0.00

Berechnete Schwingungsfrequenzen für [2.2]Paracylophan mit MP2 und B3LYP (fortgesetzt).

Nr.	MP2, cc-pVDZ			MP2, cc-pVTZ			B3LYP		
	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
63	b1	1394	1.57	b1	1414	1.94	b2	1398	0.00
64	b3	1395	7.85	b3	1415	6.74	b3	1404	12.10
65	a	1414	0.00	b3	1419	0.09	b3	1433	0.00
66	b2	1414	2.86	b2	1424	0.00	b1	1434	1.60
67	b3	1426	0.19	a	1433	0.00	b2	1455	4.53
68	b2	1433	0.55	b2	1434	4.53	a	1455	0.00
69	b2	1460	14.45	b3	1462	0.05	b3	1490	0.00
70	b3	1461	0.00	b2	1462	15.52	b2	1490	16.35
71	a	1531	0.00	a	1526	0.00	a	1545	0.00
72	b1	1535	0.00	b1	1531	0.00	b1	1550	0.00
73	b1	1569	7.05	b1	1561	8.41	b1	1586	11.54
74	a	1570	0.00	a	1563	0.00	a	1589	0.00
75	b3	2932	4.80	b3	2938	4.23	b3	2934	0.00
76	b1	2932	23.94	b1	2938	20.56	b1	2934	33.40
77	b2	2942	136.22	b2	2947	129.26	b2	2947	171.40
78	a	2943	0.00	a	2947	0.00	a	2948	0.00
79	a	2987	0.00	a	2987	0.00	a	2966	0.00
80	b2	2987	4.34	b2	2987	3.50	b2	2966	0.00
81	b1	3006	1.42	b1	3006	1.02	b1	2989	0.00
82	b3	3006	40.48	b3	3006	37.63	b3	2990	60.23
83	b3	3041	0.01	b3	3038	0.03	b3	3040	0.00
84	a	3042	0.00	a	3039	0.00	a	3040	0.00
85	b2	3044	26.44	b2	3042	22.76	b2	3042	35.56
86	b1	3045	0.04	b1	3043	0.04	b1	3043	0.00
87	b2	3058	0.00	b2	3056	0.03	b2	3056	0.00
88	b3	3061	47.28	b1	3059	1.10	b3	3059	68.18
89	b1	3061	1.60	b3	3060	41.78	b1	3060	2.14
90	a	3063	0.00	a	3062	0.00	a	3062	0.00

Tabelle C.14.: Berechnete Schwingungsfrequenzen für [2.2]Paracylophan mit CC2 und SCS-MP2 und cc-pVTZ als Basis. Die SCS-MP2-Resultate wurden mit den Faktoren aus Tabelle 8.9 skaliert, die CC2-Resultate wurden nicht verändert

Nr.	CC2			SCS-MP2		
	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
1	b2	47	0.03	b2	55	0.01
2	a	70	0.00	a	63	0.00
3	b3	134	0.04	b3	140	0.04
4	b3	165	0.42	b3	165	0.38
5	b2	232	0.10	b2	228	0.04
6	a	239	0.00	a	238	0.00
7	b3	293	0.09	b3	294	0.13
8	b1	294	0.17	b1	299	0.24
9	a	313	0.00	a	312	0.00
10	b1	356	0.18	b1	358	0.08
11	b2	379	1.09	b2	382	1.03
12	a	401	0.00	a	409	0.00
13	b1	428	0.00	b1	434	0.00
14	a	456	0.00	a	458	0.00
15	b1	502	22.45	b1	506	20.88
16	b3	518	0.01	b3	520	0.01
17	a	563	0.00	a	567	0.00
18	b1	614	30.17	b1	623	29.06
19	a	627	0.00	a	631	0.00
20	b1	637	4.00	b1	640	5.01
21	b2	690	9.78	b2	688	6.04
22	b3	697	0.02	b3	707	0.01
23	b2	705	17.59	b2	711	22.75
24	b3	749	0.00	b3	753	0.01
25	b1	791	23.81	b1	794	16.35
26	a	796	0.00	a	796	0.00
27	b2	801	0.04	b2	800	0.01
28	b1	813	25.39	b1	816	32.05
29	b3	825	5.27	b3	825	4.71
30	a	835	0.00	a	842	0.00

Berechnete Schwingungsfrequenzen für [2.2]Paracylophan mit CC2 und SCS-MP2 und cc-pVTZ als Basis (fortgesetzt).

Nr.	CC2			SCS-MP2		
	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
31	b3	847	0.61	b3	847	0.66
32	b1	901	19.54	b1	905	21.33
33	b2	910	6.32	b2	911	3.34
34	b3	915	0.01	a	918	0.00
35	a	918	0.00	b3	927	0.01
36	a	921	0.00	b2	932	16.03
37	b2	922	13.64	a	937	0.00
38	b1	935	0.00	b1	951	0.00
39	b2	968	2.64	b2	972	1.88
40	a	995	0.00	a	960	0.00
41	b3	1020	0.00	b3	988	0.00
42	b2	1023	0.00	b2	990	0.05
43	b3	1095	6.60	b3	1059	5.71
44	b2	1118	0.94	b2	1079	0.48
45	b1	1167	0.00	b1	1128	0.01
46	b3	1174	1.42	b3	1128	0.93
47	b1	1186	1.54	b1	1147	1.19
48	a	1189	0.00	a	1150	0.00
49	b2	1197	5.65	b1	1163	2.84
50	a	1199	0.00	a	1164	0.00
51	b1	1211	2.82	b2	1165	2.93
52	b3	1215	0.01	b3	1171	0.00
53	a	1232	0.00	a	1185	0.00
54	b2	1234	3.49	b2	1189	4.12
55	a	1277	0.00	b2	1236	0.68
56	b2	1282	0.30	a	1236	0.00
57	b1	1326	0.00	b1	1286	0.00
58	a	1332	0.00	a	1290	0.00
59	b3	1338	0.01	b3	1297	0.01
60	b1	1340	0.03	b1	1299	0.22
61	b2	1418	0.74	b2	1313	0.41
62	b3	1425	10.88	b3	1319	0.02

Berechnete Schwingungsfrequenzen für [2.2]Paracylophan mit CC2 und SCS-MP2 und cc-pVTZ als Basis (fortgesetzt).

Nr.	CC2			SCS-MP2		
	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	Sym.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
63	b2	1430	0.06	b2	1377	0.24
64	b3	1432	1.06	b3	1382	11.35
65	b1	1475	1.69	b1	1428	1.55
66	b3	1475	6.91	b3	1428	5.06
67	a	1494	0.00	a	1447	0.00
68	b2	1494	3.37	b2	1447	2.85
69	b3	1518	0.09	b3	1473	0.04
70	b2	1518	16.33	b2	1473	15.07
71	a	1582	0.00	a	1532	0.00
72	b1	1588	0.00	b1	1537	0.00
73	b1	1616	8.92	b1	1570	8.78
74	a	1618	0.00	a	1571	0.00
75	b3	3060	5.13	b3	2931	3.65
76	b1	3060	20.41	b1	2932	25.14
77	b2	3070	136.47	b2	2942	145.48
78	a	3070	0.00	a	2942	0.00
79	a	3109	0.00	a	2976	0.00
80	b2	3109	5.27	b2	2976	3.42
81	b1	3130	1.29	b1	2996	1.14
82	b3	3130	40.01	b3	2996	46.85
83	b3	3166	0.02	b3	3036	0.06
84	a	3167	0.00	a	3036	0.00
85	b2	3170	23.05	b2	3039	27.44
86	b1	3171	0.03	b1	3040	0.04
87	b2	3184	0.03	b2	3054	0.05
88	b1	3188	1.14	b1	3057	1.23
89	b3	3189	46.65	b3	3058	53.14
90	a	3191	0.00	a	3060	0.00

Tabelle C.15.: Berechnete Schwingungsfrequenzen für Lanosterol mit cc-pVDZ und MP2, SCS-MP2 sowie B3LYP. Die Resultate wurden mit den Faktoren aus Tabelle 8.9 skaliert.

	MP2		SCS-MP2		B3LYP	
Nr.	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	I
	[cm^{-1}]		[cm^{-1}]		[cm^{-1}]	
1	12	0.01	12	0.01	12	0.01
2	19	0.02	18	0.02	20	0.02
3	26	0.02	23	0.02	27	0.05
4	33	0.04	32	0.05	33	0.03
5	43	0.07	42	0.07	45	0.11
6	80	0.05	78	0.04	75	0.11
7	84	0.12	84	0.11	85	0.07
8	99	0.25	98	0.21	103	0.04
9	111	0.32	111	0.35	111	0.48
10	128	0.19	128	0.15	121	0.38
11	131	0.17	129	0.16	130	0.06
12	144	0.45	143	0.35	136	0.27
13	146	0.06	144	0.09	146	0.04
14	158	1.12	155	1.16	156	1.86
15	182	0.37	181	0.33	178	0.51
16	190	0.25	190	0.23	189	0.24
17	196	0.19	193	0.18	200	0.40
18	208	0.40	207	0.33	205	0.73
19	216	0.60	214	0.55	213	0.33
20	223	0.20	223	0.19	228	0.31
21	234	0.30	234	0.23	235	0.97
22	255	2.11	254	2.26	248	2.79
23	264	0.06	263	0.09	261	0.15
24	275	0.41	275	0.28	265	0.75
25	282	0.07	281	0.36	273	2.38
26	287	0.06	286	0.21	278	0.38
27	289	0.59	288	0.58	280	0.48
28	294	0.07	292	0.07	286	0.62
29	302	0.42	302	0.16	289	0.07
30	306	0.03	306	0.15	296	0.12

Berechnete Schwingungsfrequenzen für Lanosterol (fortgesetzt).

	MP2		SCS-MP2		B3LYP	
Nr.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
31	308	7.06	307	7.45	302	0.43
32	312	5.45	310	5.90	303	74.23
33	315	38.48	313	1.96	307	0.75
34	316	0.42	315	32.49	308	2.15
35	322	26.62	321	14.86	315	14.62
36	326	23.87	324	39.80	319	20.71
37	332	9.70	331	4.88	327	7.02
38	354	2.74	354	1.84	355	1.07
39	359	4.83	359	3.24	357	5.10
40	362	9.68	363	10.88	361	2.24
41	382	10.26	383	11.97	383	4.53
42	391	1.38	391	1.25	392	0.22
43	398	0.14	398	0.23	396	0.77
44	402	0.29	402	0.28	415	0.42
45	422	1.90	424	1.86	437	2.12
46	433	1.37	433	1.48	441	2.12
47	441	0.99	442	0.90	447	0.99
48	445	0.62	445	0.48	449	0.35
49	466	1.21	466	1.19	472	1.29
50	478	0.07	480	0.06	494	1.00
51	490	1.66	491	1.68	498	1.00
52	514	1.23	515	1.41	525	2.77
53	523	6.34	523	5.53	530	4.04
54	544	2.73	542	2.63	546	2.77
55	546	0.55	545	0.64	551	1.31
56	558	1.75	558	1.56	567	2.04
57	575	1.90	573	1.60	577	1.45
58	581	0.10	581	0.07	591	0.10
59	593	0.24	592	0.35	600	0.33
60	633	0.95	634	0.79	643	0.69
61	677	3.41	677	3.73	684	4.36
62	685	1.04	685	1.00	689	0.21

Berechnete Schwingungsfrequenzen für Lanosterol (fortgesetzt).

	MP2		SCS-MP2		B3LYP	
Nr.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
63	707	1.16	706	1.07	710	0.90
64	739	0.09	739	0.15	743	0.12
65	759	0.94	759	0.72	765	2.17
66	765	2.51	764	2.72	772	2.35
67	781	2.46	779	2.09	778	2.09
68	808	1.87	806	1.24	804	1.23
69	816	1.53	813	1.05	819	0.98
70	834	9.45	840	3.40	837	0.36
71	838	0.66	840	6.34	844	0.37
72	843	0.16	844	0.19	856	5.20
73	863	1.56	864	1.05	863	0.96
74	872	0.59	871	0.75	871	3.22
75	883	1.86	879	1.36	873	0.99
76	914	1.96	914	2.19	912	2.73
77	917	1.13	918	0.85	915	1.03
78	930	5.11	931	5.40	926	6.90
79	946	2.64	948	1.64	945	1.96
80	950	0.16	952	0.51	949	0.42
81	956	0.71	957	0.88	952	0.83
82	957	0.41	959	0.35	959	1.80
83	960	0.31	964	0.37	963	0.69
84	973	2.81	971	3.04	968	4.33
85	975	5.56	976	4.34	970	5.12
86	978	3.60	978	1.87	974	0.64
87	981	2.65	983	4.12	978	6.58
88	997	10.33	953	10.85	991	11.86
89	955	9.97	956	3.81	998	3.61
90	958	6.87	960	7.33	999	12.37
91	960	4.20	965	3.81	1007	2.04
92	964	2.06	967	0.95	973	2.82
93	967	1.62	968	1.77	975	0.19
94	974	0.40	975	0.28	977	2.64

Berechnete Schwingungsfrequenzen für Lanosterol (fortgesetzt).

	MP2		SCS-MP2		B3LYP	
Nr.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
95	989	3.93	990	5.22	993	6.91
96	996	4.51	997	0.05	1001	14.02
97	997	5.95	999	9.92	1005	1.32
98	1016	3.75	1015	4.00	1013	4.21
99	1023	5.01	1026	3.08	1032	3.06
100	1029	1.30	1031	1.07	1033	2.09
101	1038	7.56	1041	6.99	1042	8.64
102	1041	0.27	1047	2.99	1046	15.14
103	1047	12.23	1048	10.13	1056	26.03
104	1057	27.93	1058	24.19	1058	3.13
105	1061	1.68	1061	3.99	1061	8.66
106	1064	1.13	1067	0.98	1072	1.34
107	1076	4.27	1078	4.95	1078	7.54
108	1083	1.77	1083	1.57	1085	3.52
109	1094	1.47	1094	1.40	1095	1.56
110	1096	7.84	1097	7.28	1099	11.30
111	1113	2.60	1117	1.83	1120	2.48
112	1120	0.51	1122	0.03	1122	0.23
113	1123	1.10	1125	1.36	1127	2.91
114	1130	3.60	1133	2.92	1135	16.82
115	1134	20.90	1139	15.33	1140	2.37
116	1139	2.49	1142	7.16	1145	5.96
117	1142	3.43	1145	4.47	1151	4.53
118	1151	1.33	1157	1.40	1160	4.10
119	1159	1.54	1163	1.53	1164	1.63
120	1171	2.35	1175	3.06	1176	5.75
121	1179	0.85	1185	1.51	1190	8.57
122	1183	9.46	1189	9.49	1193	4.92
123	1190	1.10	1195	1.93	1196	1.30
124	1191	2.49	1196	3.75	1200	8.56
125	1194	3.87	1199	2.87	1205	1.03
126	1200	1.04	1206	1.50	1210	2.00

Berechnete Schwingungsfrequenzen für Lanosterol (fortgesetzt).

	MP2		SCS-MP2		B3LYP	
Nr.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
127	1206	2.11	1214	0.99	1223	4.93
128	1211	2.60	1218	3.41	1231	3.58
129	1221	2.65	1228	2.86	1231	0.51
130	1230	4.09	1238	4.24	1243	5.13
131	1236	1.25	1242	2.41	1246	3.45
132	1242	3.63	1250	1.09	1257	17.71
133	1245	17.72	1252	19.46	1260	4.39
134	1250	1.71	1257	1.18	1265	1.24
135	1263	5.14	1273	4.61	1280	4.41
136	1264	0.48	1274	0.15	1287	0.16
137	1269	0.05	1280	0.66	1288	1.21
138	1270	1.50	1281	0.62	1292	0.33
139	1288	1.96	1300	1.89	1307	1.50
140	1290	3.15	1302	3.81	1313	5.27
141	1293	1.63	1305	1.88	1318	1.41
142	1294	0.18	1306	0.14	1321	0.33
143	1299	1.28	1311	1.36	1324	4.82
144	1303	4.68	1316	3.35	1329	2.48
145	1309	1.17	1321	1.50	1332	6.59
146	1312	2.43	1324	2.79	1334	1.15
147	1321	8.76	1335	13.78	1340	15.15
148	1322	0.87	1335	3.55	1342	1.51
149	1323	10.96	1337	2.15	1346	0.44
150	1325	3.82	1338	2.95	1349	2.66
151	1327	13.13	1342	9.84	1353	6.77
152	1331	5.65	1343	1.16	1354	2.46
153	1332	4.86	1344	4.53	1356	6.70
154	1333	2.83	1347	5.34	1357	2.19
155	1344	0.48	1354	1.29	1359	12.38
156	1344	16.23	1357	14.29	1363	2.69
157	1347	5.66	1359	2.44	1365	16.83
158	1349	3.96	1360	4.21	1366	3.41

Berechnete Schwingungsfrequenzen für Lanosterol (fortgesetzt).

	MP2		SCS-MP2		B3LYP	
Nr.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
159	1368	4.63	1377	3.96	1378	2.53
160	1390	0.29	1403	0.32	1399	0.52
161	1394	3.70	1406	2.43	1402	0.44
162	1397	1.51	1407	0.64	1406	0.90
163	1398	0.89	1409	1.34	1406	2.87
164	1400	2.77	1411	2.27	1412	1.37
165	1401	1.25	1414	1.31	1415	1.43
166	1406	0.57	1418	0.42	1415	1.76
167	1408	2.66	1418	1.69	1416	0.43
168	1410	0.56	1420	0.46	1418	0.28
169	1411	3.30	1423	2.93	1419	9.83
170	1413	5.52	1424	4.96	1424	6.19
171	1415	2.32	1425	6.23	1426	1.12
172	1415	13.52	1426	5.02	1426	0.92
173	1418	1.77	1428	4.02	1427	1.25
174	1419	0.42	1429	2.46	1430	4.07
175	1420	6.36	1430	1.38	1430	3.67
176	1423	4.01	1433	3.39	1432	1.93
177	1426	4.88	1437	2.68	1434	4.55
178	1427	4.18	1437	5.17	1435	7.71
179	1430	3.71	1440	3.83	1437	3.98
180	1431	1.22	1441	1.80	1439	2.60
181	1431	5.07	1442	2.46	1442	2.49
182	1437	7.96	1445	7.04	1443	6.03
183	1438	2.39	1448	2.14	1452	1.78
184	1442	0.63	1453	0.42	1454	0.72
185	1450	4.78	1460	4.19	1458	4.18
186	1586	0.24	1597	0.20	1641	0.22
187	1653	0.35	1660	0.29	1693	1.08
188	2872	43.01	2870	43.56	2880	65.06
189	2873	37.64	2871	35.74	2891	24.38
190	2896	23.67	2891	25.80	2897	20.29

Berechnete Schwingungsfrequenzen für Lanosterol (fortgesetzt).

	MP2		SCS-MP2		B3LYP	
Nr.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
191	2902	8.23	2896	6.48	2901	3.07
192	2912	27.30	2904	30.48	2906	31.89
193	2919	58.86	2911	38.01	2917	35.06
194	2919	3.07	2913	25.88	2920	45.85
195	2920	21.22	2914	35.06	2925	54.08
196	2923	29.61	2916	36.63	2928	21.91
197	2924	28.14	2917	32.30	2928	29.18
198	2925	25.56	2921	10.08	2935	24.09
199	2928	22.32	2922	35.91	2942	14.59
200	2932	6.40	2924	6.78	2942	59.98
201	2933	26.30	2925	35.29	2944	44.44
202	2934	27.22	2926	18.67	2947	36.43
203	2934	45.41	2929	38.64	2950	17.30
204	2937	48.01	2931	58.60	2953	23.71
205	2944	23.86	2936	13.21	2954	6.27
206	2944	16.09	2939	34.71	2956	48.18
207	2946	23.46	2942	17.01	2957	29.77
208	2950	29.83	2943	27.98	2959	7.00
209	2958	16.25	2951	16.91	2960	13.03
210	2960	33.76	2952	21.00	2963	62.84
211	2963	17.86	2954	40.51	2963	14.20
212	2974	15.64	2966	19.20	2968	32.48
213	2987	9.28	2976	4.52	2969	14.43
214	2989	19.58	2980	18.87	2972	24.74
215	2994	18.16	2980	13.61	2982	15.68
216	2994	43.91	2983	37.68	2982	37.28
217	2995	7.84	2984	28.43	2985	45.88
218	2996	24.54	2985	24.06	2992	14.13
219	2997	9.04	2989	22.81	2994	14.23
220	3005	22.26	2993	25.95	2999	4.12
221	3008	14.22	2995	13.82	2999	73.62
222	3009	38.90	2998	57.97	3001	21.48

Berechnete Schwingungsfrequenzen für Lanosterol (fortgesetzt).

	MP2		SCS-MP2		B3LYP	
Nr.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	I
223	3013	37.92	3000	29.36	3003	54.04
224	3014	41.77	3000	54.75	3009	42.35
225	3019	4.94	3008	15.56	3011	31.56
226	3021	20.02	3010	26.68	3014	39.62
227	3022	33.40	3011	26.30	3015	36.12
228	3023	25.79	3012	38.18	3017	2.24
229	3027	14.70	3014	6.75	3023	62.28
230	3034	32.67	3021	47.52	3025	23.74
231	3036	16.05	3025	22.32	3035	45.22
232	3037	38.77	3026	48.43	3037	28.09
233	3043	27.20	3033	12.39	3041	34.26
234	3044	15.01	3034	34.86	3043	15.58
235	3057	10.29	3045	13.99	3049	13.92
236	3079	1.40	3073	2.63	3067	1.66
237	3660	32.89	3658	29.16	3680	25.72

Tabelle C.16.: Berechnete optische Rotationen aus dem Testsatz OR45. Sämtliche DFT-Daten aus Ref. 45. Alle Angaben in $\frac{^\circ}{\mathrm{dm(g/cm^{-3})}}$

Nr.	Exp.	Ref.	B3LYP	CAM-B3LYP	CC2		
			[a]	[b]	[b]	[c]	[d]
1	−10.9	159	−9.9	−13.0	−27.4	−20.9	−21.2
2	42.4	160	54.8	50.7	83.9	74.8	76.0
3	38	161	40.5	56.3	42.6	28.2	28.5
4	113.7	162	145.7	156.4	151.5	124.1	123.7
5	29	163	41.0	37.8	28.7	30.9	28.9
6	47.3	164	9.7	11.1	−0.3	−15.1	0.8
7	72.3	165	72.6	67.1	89.1	77.5	77.1
8	−17.7	165	−26.4	−46.3	−25.8	−31.2	−18.1
9	−2	165	−15.1	−38.7	−24.2	−30.5	−25.9
10	71.6	166	73.9	59.6	64.9	64.8	56.7
11	−94.6	166	−123.4	−130	−107.5	−111.6	−86.9
12	−34.9	167	−13.4	−24.1	−0.7	−4.1	−3.9
13	−42.7	167	−97.3	−101.5	−94.1	−98.9	−97.1
14	−119.6	168	−114.5	−106.4	−98.3	−97.6	−95.5
15	−24.2	169	−47.4	−48.7	−54.7	−35.9	−45.5
16	−25	170	−48.8	−53.3	−31.3	−31.7	−35.8
17	55.2	171	89.3	84.0	70.2	76.5	82.8
18	2.4	172	2.8	3.5	3.8	6.5	3.9
19	−30	173	9.3	4.6	4.0	4.1	5.0
20	−1239	174	−1291	−980.8	−866.6	−883.7	−962.5
21	90	175	88.8	57.4	85.8	85.5	85.7
22	−78.0	176	−100.6	−88.5	−95.3	−92.6	−84.8
23	131.3	177	107.3	97.3	108.3	104.9	107.6
24	138.6	178	147.4	126	147.7	137.0	137.2
25	121	178	107	100.9	116.3	119.1	122.4
26	123	178	112	98.6	96.6	92.5	87.1
27	94.7	178	62.0	61.9	59.3	63.0	64.8
28	80.9	178	41.4	43.1	42.5	40.8	44.3
29	204.1	179	174	147.5	171.9	161.4	152.7
30	181.2	179	144.9	122.8	146.4	134.2	124.1
31	70.3	180	63.5	73.8	49.3	63.3	56.1
32	31.5	181	−34.8	−5.4	33.7	29.1	26.5

Berechnete optische Rotationen aus dem Testsatz OR45 (fortgesetzt).

Nr.	Exp.	Ref.	B3LYP	CAM-B3LYP	CC2		
			[a]	[b]	[b]	[c]	[d]
33	−270	175	−381.1	310.8	−367.4	−379.5	−410.4
34	10	175	−13.8	−14.6	−8.8	−7.9	−9.8
35	458	182	449.5	425.7	207.9	200.0	223.7
36	−718	183	−866.7	−538.4	−706.2	−710.1	−765.2
37	324	184	247.8	254.4	211.0	230.0	193.3
38	−6012	185	−8109	−6436	−6148.4	−6420.3	−6358.9
39	−11 954	186	−15 824	−11 559	−11 221.2	−11 807.3	−8949.5
40	−11 042	187	−22 417	−15 625	−14 799.6	−15 576.7	−13 610.5
41	−14 500	188	−19 634	−14 029	−13 713.8	−14 510.6	−12 553.9
42	−23 465	189	−26 478	−18 079	−18 226.8	−19 243.4	−15 568.8

[a] Dipoloperator in der Längendarstellung, GIAOs, aug-cc-pVDZ, Struktur aus Ref. 45,
[b] Dipoloperator in der Geschwindigkeitsdarstellung, AOs, aug-cc-pVDZ, Struktur aus Ref. 45,
[c] Dipoloperator in der Geschwindigkeitsdarstellung, AOs, aug-cc-pVTZ, Struktur aus Ref. 45,
[d] Dipoloperator in der Geschwindigkeitsdarstellung, AOs, aug-cc-pVTZ, mit MP2 und cc-pVTZ optimierte Struktur.

D. Testsatz OR45

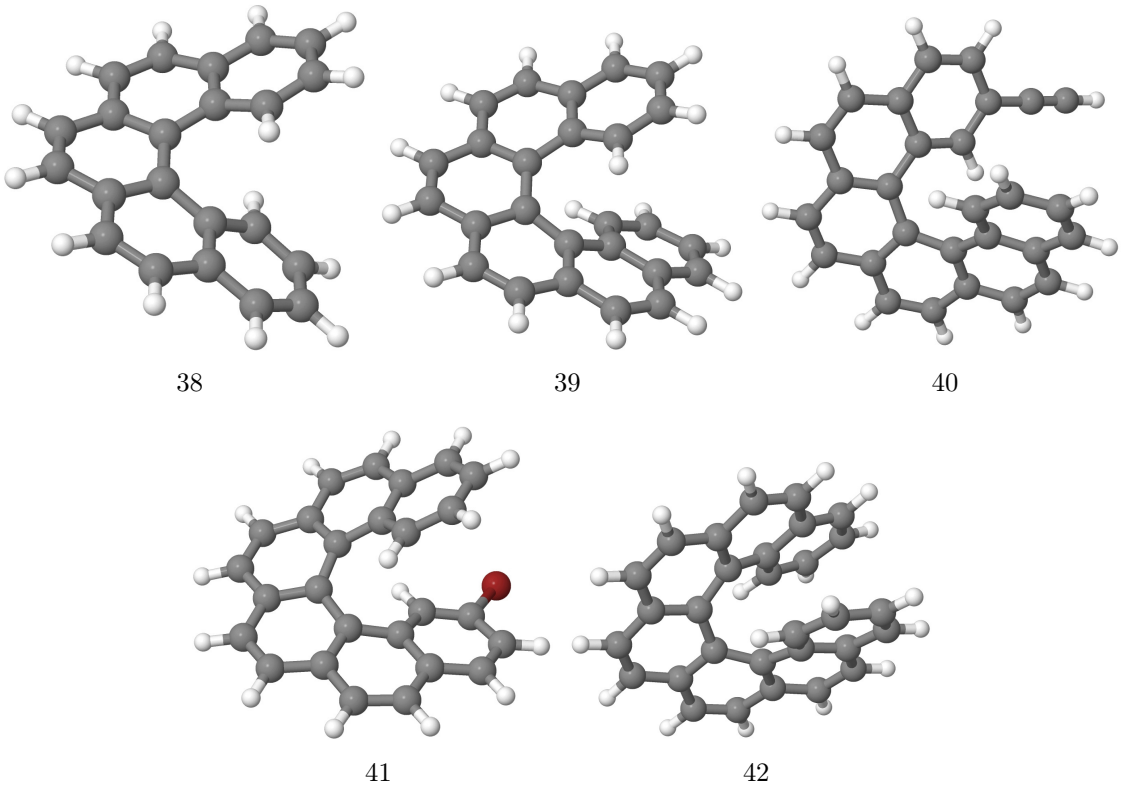


Abbildung D.1.: Moleküle Nr. 38 bis 42 des OR45-Testsatzes. Molekül Nr. 41 enthält ein Bromatom. An den Molekülen Nr. 38, 49 und 42 wurden auch Polarisierbarkeiten berechnet.

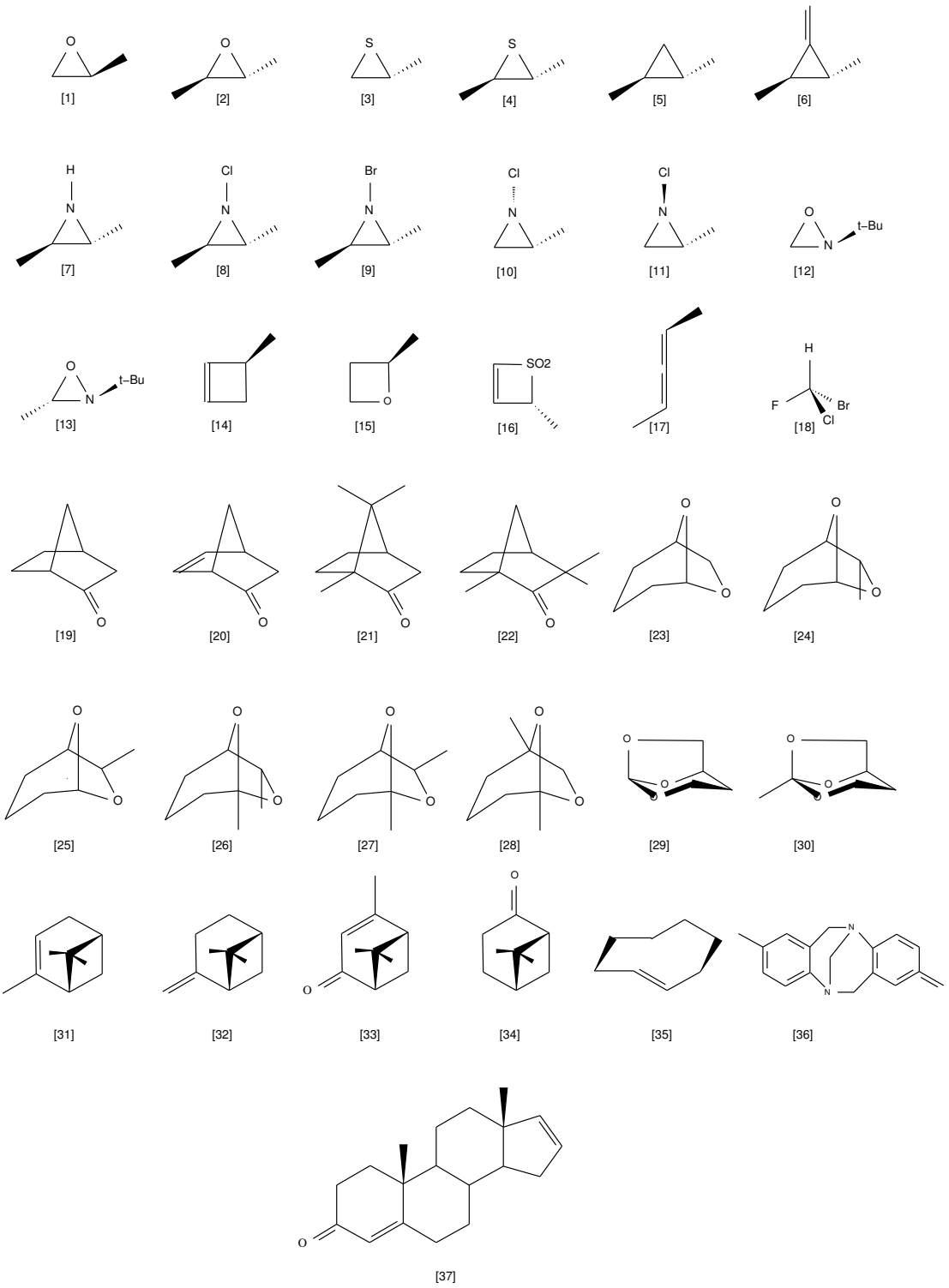


Abbildung D.2.: Moleküle Nr. 1 bis 37 des OR45-Testsatzes

Literaturverzeichnis

[1] R. Chelli und P. Procacci, A transferable polarizable electrostatic force field for molecular mechanics based on the chemical potential equalization principle, The Journal of Chemical Physics **117**, 9175 (2002).

[2] T. Verstraelen, V. V. Speybroeck und M. Waroquier, The electronegativity equalization method and the split charge equilibration applied to organic systems: Parametrization, validation, and comparison, The Journal of Chemical Physics **131**, 044127 (2009).

[3] A. P. Scott und L. Radom, Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, The Journal of Physical Chemistry **100**, 16502 (1996).

[4] J. P. Merrick, D. Moran und L. Radom, An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors, The Journal of Physical Chemistry A **111**, 11683 (2007).

[5] C. Hättig, O. Christiansen und P. Jørgensen, Multiphoton transition moments and absorption cross sections in coupled cluster response theory employing variational transition moment functionals, The Journal of Chemical Physics **108**, 8331 (1998).

[6] D. M. Bishop und M. Randič, Ab Initio Calculation of Harmonic Force Constants, The Journal of Chemical Physics **44**, 2480 (1966).

[7] P. Pulay, Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules, Molecular Physics **17**, 197 (1969).

[8] J. F. Stanton und J. Gauss, Analytic second derivatives in high-order many-body perturbation and coupled-cluster theories: Computational considerations and applications, International Reviews in Physical Chemistry **19**, 61 (2000).

[9] M. P. Andersson und P. Uvdal, New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies using the B3LYP Density Functional Method with the Triple-ζ Basis Set 6-311+G(d,p), The Journal of Physical Chemistry A **109**, 2937 (2005).

[10] K. K. Irikura, R. D. Johnson und R. N. Kacker, Uncertainties in Scaling Factors for ab Initio Vibrational Frequencies, The Journal of Physical Chemistry A **109**, 8430 (2005).

[11] P. Sinha, S. E. Boesch, C. Gu, R. A. Wheeler und A. K. Wilson, Harmonic Vibrational Frequencies: Scaling Factors for HF, B3LYP, and MP2 Methods in Combination with Correlation Consistent Basis Sets, The Journal of Physical Chemistry A **108**, 9213 (2004).

[12] E. R. Johnson und G. A. DiLabio, Structure and binding energies in van der Waals dimers: Comparison between density functional theory and correlated ab initio methods, Chemical Physics Letters **419**, 333 (2006).

[13] E. Cristina Stanca-Kaposta, D. P. Gamblin, J. Screen, B. Liu, L. C. Snoek, B. G. Davis und J. P. Simons, Carbohydrate molecular recognition: a spectroscopic investigation of carbohydrate-aromatic interactions, Physical Chemistry Chemical Physics **9**, 4444 (2007).

[14] N. C. Handy, R. Amos, J. Gaw, J. Rice und E. Simandiras, The elimination of singularities in derivative calculations, Chemical Physics Letters **120**, 151 (1985).

[15] R. J. Harrison, G. B. Fitzgerald, W. D. Laidig und R. J. Bartlett, Analytic MBPT(2) second derivatives, Chemical Physics Letters **124**, 291 (1986).

[16] N. C. Handy und H. F. Schaefer III, On the evaluation of analytic energy derivatives for correlated wave functions, The Journal of Chemical Physics **81**, 5031 (1984).

[17] M. Head-Gordon und T. Head-Gordon, Analytic MP2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer, Chemical Physics Letters **220**, 122 (1994).

[18] H. Koch, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, T. Helgaker, G. E. Scuseria und H. F. Schaefer III, Coupled cluster energy derivatives. Analytic Hessian for the closed-shell coupled cluster singles and doubles wave function: Theory and applications, The Journal of Chemical Physics **92**, 4924 (1990).

[19] J. Gauss und J. F. Stanton, Perturbative treatment of triple excitations in coupled-cluster calculations of nuclear magnetic shielding constants, The Journal of Chemical Physics **104**, 2574 (1996).

[20] J. Gauss und J. F. Stanton, Analytic CCSD(T) second derivatives, Chemical Physics Letters **276**, 70 (1997).

[21] J. Gauss und J. F. Stanton, Analytic first and second derivatives for the CCSDT-n (n=1-3) models: a first step towards the efficient calculation of CCSDT properties, Physical Chemistry Chemical Physics **2**, 2047 (2000).

[22] M. E. Harding, T. Metzroth, J. Gauss und A. A. Auer, Parallel Calculation of CCSD and CCSD(T) Analytic First and Second Derivatives, Journal of Chemical Theory and Computation **4**, 64 (2008).

[23] F. Wang und J. Gauss, Analytic second derivatives in closed-shell coupled-cluster theory with spin-orbit coupling, The Journal of Chemical Physics **131**, 164113 (2009).

[24] M. Kállay und J. Gauss, Analytic second derivatives for general coupled-cluster and configuration-interaction models, The Journal of Chemical Physics **120**, 6841 (2004).

[25] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders und E. J. Baerends, A density functional theory study of frequency-dependent polarizabilities and Van der Waals dispersion coefficients for polyatomic molecules, The Journal of Chemical Physics **103**, 9347 (1995).

[26] S. A. C. McDowell, R. D. Amos und N. C. Handy, Molecular polarisabilities - a comparison of density functional theory with standard ab initio methods, Chemical Physics Letters **235**, 1 (1995).

[27] B. Champagne, E. A. Perpète, S. J. A. van Gisbergen, E.-J. Baerends, J. G. Snijders, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins und B. Kirtman, Assessment of conventional density functional schemes for computing the polarizabilities and hyperpolarizabilities of conjugated oligomers: An ab initio investigation of polyacetylene chains, The Journal of Chemical Physics **109**, 10489 (1998).

[28] N. Handy, R. Amos, J. Gaw, J. Rice und E. Simandiras, The elimination of singularities in derivative calculations, Chemical Physics Letters **120**, 151 (1985).

[29] E. Simandiras, R. Amos und N. Handy, The analytic evaluation of second-order Møller-Plesset (MP2) dipole moment derivatives, Chemical Physics **114**, 9 (1987).

[30] J. E. Rice und N. C. Handy, The calculation of frequency-dependent polarizabilities as pseudo-energy derivatives, The Journal of Chemical Physics **94**, 4959 (1991).

[31] C. Hättig und B. A. Heß, Correlated frequency-dependent polarizabilities and dispersion coefficients in the time-dependent second-order Møller-Plesset approximation, Chemical Physics Letters **233**, 359 (1995).

[32] O. Christiansen, A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen und T. Helgaker, Integral-direct coupled cluster calculations of frequency-dependent polarizabilities, transition probabilities and excited-state properties, The Journal of Chemical Physics **108**, 2801 (1998).

[33] T. Korona, XCC2-a new coupled cluster model for the second-order polarization propagator, Physical Chemistry Chemical Physics **12**, 14977 (2010).

[34] T. B. Pedersen, A. M. J. S. Sánchez de Meras und H. Koch, Polarizability and optical rotation calculated from the approximate coupled cluster singles and doubles CC2 linear response theory using Cholesky decompositions, The Journal of Chemical Physics **120**, 8887 (2004).

[35] K. Ruud und T. Helgaker, Optical rotation studied by density-functional and coupled-cluster methods, Chemical Physics Letters **352**, 533 (2002).

[36] J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin und P. J. Stephens, Hartree-Fock and Density Functional Theory ab Initio Calculation of Optical Rotation Using GIAOs: Basis Set Dependence, The Journal of Physical Chemistry A **104**, 1039 (2000).

[37] T. J. Mach und T. D. Crawford, Basis Set Dependence of Coupled Cluster Optical Rotation Computations, The Journal of Physical Chemistry A **115**, 10045 (2011).

[38] K. Ruud, P. J. Stephens, F. J. Devlin, P. R. Taylor, J. R. Cheeseman und M. J. Frisch, Coupled-cluster calculations of optical rotation, Chemical Physics Letters **373**, 606 (2003).

[39] T. B. Pedersen, H. Koch, L. Boman und A. M. Sánchez de Meras, Origin invariant calculation of optical rotation without recourse to London orbitals, Chemical Physics Letters **393**, 319 (2004).

[40] T. D. Crawford, C. D. Sherrill, E. F. Valeev, J. T. Fermann, R. A. King, M. L. Leininger, S. T. Brown, C. L. Janssen, E. T. Seidl, J. P. Kenny und W. D. Allen, PSI3: An open-source Ab Initio electronic structure package, Journal of Computational Chemistry **28**, 1610 (2007).

[41] T. D. Crawford, M. C. Tam und M. L. Abrams, The problematic case of (S)-methylthiirane: electronic circular dichroism spectra and optical rotatory dispersion, Molecular Physics **105**, 2607 (2007).

[42] M. C. Tam, M. L. Abrams und T. D. Crawford, Chiroptical Properties of (R)-3-Chloro-1-butene and (R)-2-Chlorobutane, The Journal of Physical Chemistry A **111**, 11232 (2007).

[43] T. B. Pedersen, J. Kongsted und T. D. Crawford, Gas phase optical rotation calculated from coupled cluster theory with zero-point vibrational corrections from density functional theory, Chirality **21**, E68 (2009).

[44] T. D. Crawford und P. J. Stephens, Comparison of Time-Dependent Density-Functional Theory and Coupled Cluster Theory for the Calculation of the Optical Rotations of Chiral Molecules, The Journal of Physical Chemistry A **112**, 1339 (2008).

[45] M. Srebro, N. Govind, W. A. de Jong und J. Autschbach, Optical Rotation Calculated with Time-Dependent Density Functional Theory: The OR45 Benchmark, The Journal of Physical Chemistry A **115**, 10930 (2011).

[46] A. Dreuw, J. L. Weisman und M. Head-Gordon, Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange, The Journal of Chemical Physics **119**, 2943 (2003).

[47] D. J. Tozer, R. D. Amos, N. C. Handy, B. O. Roos und L. Serrano-Andres, Does density functional theory contribute to the understanding of excited states of unsaturated organic compounds?, Molecular Physics **97**, 859 (1999).

[48] A. Dreuw, G. R. Fleming und M. Head-Gordon, Chlorophyll fluorescence quenching by xanthophylls, Physical Chemistry Chemical Physics **5**, 3247 (2003).

[49] C. Hättig, O. Christiansen und P. Jørgensen, Coupled cluster response calculations of two-photon transition probability rate constants for helium, neon and argon, The Journal of Chemical Physics **108**, 8355 (1998).

[50] M. J. Paterson, O. Christiansen, F. Pawłowski, P. Jørgensen, C. Hättig, T. Helgaker und P. Sałek, Benchmarking two-photon absorption with CC3 quadratic response theory, and comparison with density-functional response theory, The Journal of Chemical Physics **124**, 054322 (2006).

[51] T. Yanai, D. P. Tew und N. C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), Chemical Physics Letters **393**, 51 (2004).

[52] F. Weigend und M. Häser, RI-MP2: first derivatives and global consistency, Theoretical Chemistry Accounts **97**, 331 (1997).

[53] C. Hättig und F. Weigend, CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation, The Journal of Chemical Physics **113**, 5154 (2000).

[54] C. Hättig und A. Köhn, Transition moments and excited-state first-order properties in the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation, The Journal of Chemical Physics **117**, 6939 (2002).

[55] C. Hättig, Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation, The Journal of Chemical Physics **118**, 7751 (2003).

[56] A. Köhn und C. Hättig, Analytic gradients for excited states in the coupled-cluster model CC2 employing the resolution-of-the-identity approximation, The Journal of Chemical Physics **119**, 5021 (2003).

[57] M. Schütz, H.-J. Werner, R. Lindh und F. R. Manby, Analytical energy gradients for local second-order Møller-Plesset perturbation theory using density fitting approximations, The Journal of Chemical Physics **121**, 737 (2004).

[58] D. Kats, T. Korona und M. Schütz, Local CC2 electronic excitation energies for large molecules with density fitting, The Journal of Chemical Physics **125**, 104106 (2006).

[59] D. Kats, T. Korona und M. Schütz, Transition strengths and first-order properties of excited states from local coupled cluster CC2 response theory with density fitting, The Journal of Chemical Physics **127**, 064107 (2007).

[60] J. Almlöf, Elimination of energy denominators in Møller-Plesset perturbation theory by a Laplace transform approach, Chemical Physics Letters **181**, 319 (1991).

[61] M. Häser und J. Almlöf, Laplace transform techniques in Møller-Plesset perturbation theory, The Journal of Chemical Physics **96**, 489 (1992).

[62] M. Häser, Møller-Plesset (MP2) perturbation theory for large molecules, Theoretical Chemistry Accounts **87**, 147 (1993).

[63] D. S. Lambrecht, B. Doser und C. Ochsenfeld, Rigorous integral screening for electron correlation methods, The Journal of Chemical Physics **123**, 184102 (2005).

[64] S. Schweizer, B. Doser und C. Ochsenfeld, An atomic orbital-based reformulation of energy gradients in second-order Møller–Plesset perturbation theory, The Journal of Chemical Physics **128**, 154101 (2008).

[65] D. Kats, D. Usvyat und M. Schütz, On the use of the Laplace transform in local correlation methods, Physical Chemistry Chemical Physics **10**, 3430 (2008).

[66] A. Takatsuka, S. Ten-no und W. Hackbusch, Minimax approximation for the decomposition of energy denominators in Laplace-transformed Møller-Plesset perturbation theories, The Journal of Chemical Physics **129**, 044112 (2008).

[67] D. Kats, D. Usvyat, S. Loibl, T. Merz und M. Schütz, Comment on "Minimax approximation for the decomposition of energy denominators in Laplace-transformed Møller-Plesset perturbation theories" [J. Chem. Phys. **129**, 044112 (2008)], The Journal of Chemical Physics **130**, 127101 (2009).

[68] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory* (J. Wiley and Sons, 2000).

[69] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (J. Wiley and Sons, 2007).

[70] O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2, Chemical Physics Letters **243**, 409 (1995).

[71] O. Christiansen, P. Jørgensen und C. Hättig, Response functions from Fourier component variational perturbation theory applied to a time-averaged quasienergy, International Journal of Quantum Chemistry **68**, 1 (1998).

[72] T. Helgaker und P. Jørgensen, Configuration-interaction energy derivatives in a fully variational formulation, Theoretical Chemistry Accounts **75**, 111 (1989).

[73] P. Jørgensen und T. Helgaker, Møller-Plesset energy derivatives, The Journal of Chemical Physics **89**, 1560 (1988).

[74] M. Feyereisen, G. Fitzgerald und A. Komornicki, Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations, Chemical Physics Letters **208**, 359 (1993).

[75] J. L. Whitten, Coulombic potential energy integrals and approximations, The Journal of Chemical Physics **58**, 4496 (1973).

[76] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly und J. R. Sabin, On some approximations in applications of X alpha theory, The Journal of Chemical Physics **71**, 3396 (1979).

[77] O. Vahtras, J. Almlöf und M. Feyereisen, Integral approximations for LCAO-SCF calculations, Chemical Physics Letters **213**, 514 (1993).

[78] N. H. F. Beebe und J. Linderberg, Simplifications in the generation and transformation of two-electron integrals in molecular calculations, International Journal of Quantum Chemistry **12**, 683 (1977).

[79] P. Pulay, Second and third derivatives of variational energy expressions: Application to multiconfigurational self-consistent field wave functions, The Journal of Chemical Physics **78**, 5043 (1983).

[80] T. Helgaker und P. Jørgensen, Analytical Calculation of Geometrical Derivatives in Molecular Electronic Structure Theory, Advances in Quantum Chemistry **19**, 183 (1988).

[81] T. Helgaker, P. Poul Jørgensen und N. C. Handy, A numerically stable procedure for calculating Møller-Plesset energy derivatives, derived using the theory of Lagrangians, Theoretical Chemistry Accounts **76**, 227 (1989).

[82] P. Jørgensen und J. Simons, Ab initio analytical molecular gradients and Hessians, The Journal of Chemical Physics **79**, 334 (1983).

[83] J. Gerratt und I. M. Mills, Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree–Fock Calculations. I, The Journal of Chemical Physics **49**, 1719 (1968).

[84] Y. Osamura, Y. Yamaguchi und H. F. Schaefer III, Second-order coupled perturbed Hartree-Fock equations for closed-shell and open-shell self-consistent-field wavefunctions, Chemical Physics **103**, 227 (1986).

[85] P. Deglmann, F. Furche und R. Ahlrichs, An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods, Chemical Physics Letters **362**, 511 (2002).

[86] T. B. Pedersen, H. Koch und K. Ruud, Coupled cluster response calculation of natural chiroptical spectra, The Journal of Chemical Physics **110**, 2883 (1999).

[87] J. Olsen und P. Jørgensen, Linear and nonlinear response functions for an exact state and for an MCSCF state, The Journal of Chemical Physics **82**, 3235 (1985).

[88] H. Koch und P. Jørgensen, Coupled cluster response functions, The Journal of Chemical Physics **93**, 3333 (1990).

[89] D. Jonsson, P. Norman und H. Ågren, Cubic response functions in the multiconfiguration self-consistent field approximation, The Journal of Chemical Physics **105**, 6401 (1996).

[90] R. R. Birge und B. M. Pierce, A theoretical analysis of the two-photon properties of linear polyenes and the visual chromophores, The Journal of Chemical Physics **70**, 165 (1979).

[91] N. O. C. Winter, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2012.

[92] C. Hättig, A. Hellweg und A. Köhn, Distributed memory parallel implementation of energies and gradients for second-order Møller-Plesset perturbation theory with

the resolution-of-the-identity approximation, Physical Chemistry Chemical Physics **8**, 1159 (2006).

[93] A. Köhn, Dissertation, Technische Universität Karlsruhe, 2003.

[94] N. O. C. Winter und C. Hättig, Quartic scaling analytical gradients of scaled opposite-spin CC2, Chemical Physics **401**, 217 (2012).

[95] N. O. C. Winter und C. Hättig, Scaled opposite-spin CC2 for ground and excited states with fourth order scaling computational costs, The Journal of Chemical Physics **134**, 184101 (2011).

[96] T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, The Journal of Chemical Physics **90**, 1007 (1989).

[97] D. E. Woon und T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon, The Journal of Chemical Physics **98**, 1358 (1993).

[98] F. Weigend, A. Köhn und C. Hättig, Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations, The Journal of Chemical Physics **116**, 3175 (2002).

[99] C. Hättig, Optimization of auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations: Core-valence and quintuple-ζ basis sets for H to Ar and QZVPP basis sets for Li to Kr, Physical Chemistry Chemical Physics **7**, 59 (2005).

[100] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch und J. Noga, Basis set convergence of correlated calculations on water, The Journal of Chemical Physics **106**, 9639 (1997).

[101] CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package by J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay with contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, Y.J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W.J. Lauderdale, D.A. Matthews, T. Metzroth, L.A. Mück, D.P. O'Neill, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, S. Stopkowicz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see http://www.cfour.de.

[102] O. Christiansen, A. Halkier und P. Poul Jørgensen, Coupled cluster calculations of the polarizability of furan, Chemical Physics Letters **281**, 438 (1997).

[103] O. Christiansen, C. Hättig und P. Jørgensen, Ground and excited state polarizabilities and dipole transition properties of benzene from coupled cluster response theory, Spectrochimica Acta Part A **55**, 509 (1999).

[104] O. Christiansen, C. Hättig und J. Gauss, Polarizabilities of CO, N_2, HF, Ne, BH, and CH^+ from ab initio calculations: Systematic studies of electron correlation, basis set errors, and vibrational contributions, The Journal of Chemical Physics **109**, 4745 (1998).

[105] K. Kowalski, J. R. Hammond, W. A. de Jong und A. J. Sadlej, Coupled cluster calculations for static and dynamic polarizabilities of C_{60}, The Journal of Chemical Physics **129**, 226101 (2008).

[106] C. Hättig und P. Jørgensen, Coupled cluster calculations of the frequency-dependent second hyperpolarizabilities of Ne, Ar, N_2, and CH_4, The Journal of Chemical Physics **109**, 2762 (1998).

[107] M. P. Bogaard, A. D. Buckingham, R. K. Pierens und A. H. White, Rayleigh scattering depolarization ratio and molecular polarizability anisotropy for gases, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 **74**, 3008 (1978).

[108] A. Ballard, K. Bonin und J. Louderback, Absolute measurement of the optical polarizability of C_{60}, The Journal of Chemical Physics **113**, 5732 (2000).

[109] S. Grimme, Improved second-order Møller–Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies, The Journal of Chemical Physics **118**, 9095 (2003).

[110] Y. Jung, R. C. Lochan, A. D. Dutoi und M. Head-Gordon, Scaled opposite-spin second order Møller–Plesset correlation energy: An economical electronic structure method, The Journal of Chemical Physics **121**, 9793 (2004).

[111] D. L. Silva, P. Krawczyk, W. Bartkowiak und C. R. Mendonça, Theoretical study of one- and two-photon absorption spectra of azoaromatic compounds, The Journal of Chemical Physics **131**, 244516 (2009).

[112] E. Rudberg, P. Sałek, T. Helgaker und H. Ågren, Calculations of two-photon charge-transfer excitations using Coulomb-attenuated density-functional theory, The Journal of Chemical Physics **123**, 184108 (2005).

[113] P. A. M. Dirac, Quantum Mechanics of Many-Electron Systems, Proceedings of the Royal Society A **123**, 714 (1929).

[114] J. C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, Physical Reviews **81**, 385 (1951).

[115] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Canadian Journal of Physics **58**, 1200 (1980).

[116] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Physical Reviews A **38**, 3098 (1988).

[117] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physical Reviews B **37**, 785 (1988).

[118] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, Physical Reviews B **33**, 8822 (1986).

[119] TURBOMOLE *Entwicklerversion*, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, 2007; verfügbar unter
`http://www.turbomole.com`.

[120] DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html.

[121] L. D. Boni, L. Misoguti, S. C. Zílio und C. R. Mendonça, Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds, ChemPhysChem **6**, 1121 (2005).

[122] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel und P. v. Ragué Schleyer, Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F, Journal of Computational Chemistry **4**, 294 (1983).

[123] R. Kannan, G. S. He, L. Yuan, F. Xu, P. N. Prasad, A. G. Dombroskie, B. A. Reinhardt, J. W. Baur, R. A. Vaia und L.-S. Tan, Diphenylaminofluorene-Based Two-Photon-Absorbing Chromophores with Various π-Electron Acceptors, Chemistry of Materials **13**, 1896 (2001).

[124] P. N. Day, K. A. Nguyen und R. Pachter, TDDFT Study of One- and Two-Photon Absorption Properties: Donor-π-Acceptor Chromophores, **109**, 1803 (2005).

[125] J. E. Rogers, J. E. Slagle, D. G. McLean, R. L. Sutherland, M. C. Brant, J. Heinrichs, R. Jakubiak, R. Kannan, L.-S. Tan und P. A. Fleitz, Insight into the Nonlinear Absorbance of Two Related Series of Two-Photon Absorbing Chromophores, The Journal of Physical Chemistry A **111**, 1899 (2007).

[126] P. C. Hariharan und J. A. Pople, The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta) **28**, 213 (1973).

[127] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees und J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-article basis set for second-row elements, The Journal of Chemical Physics **77**, 3654 (1982).

[128] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency, Chemical Physics Letters **294**, 143 (1998).

[129] S. Chakrabarti und K. Ruud, Large two-photon absorption cross section: molecular tweezer as a new promising class of compounds for nonlinear optics, Physical Chemistry Chemical Physics **11**, 2592 (2009).

[130] S. Grimme, On the Importance of Electron Correlation Effects for the π-π Interactions in Cyclophanes, Chemistry - A European Journal **10**, 3423 (2004).

[131] R. Minkwitz und S. Reinemann, Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Perfluor(isopropyl)trifluoracetylperoxid (CF3)2C(F)OOC(O)CF3, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **624**, 1695 (1998).

[132] I. Alkorta, J. Elguero, B. Donnadieu, M. Etienne, J. Jaffart, D. Schagen und H.-H. Limbach, The structure of 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazole in the gas phase and in the solid state, New Journal of Chemistry **23**, 1231 (1999).

[133] D. J. Cram und H. Steinberg, Macro Rings. I. Preparation and Spectra of the Paracyclophanes, Journal of the American Chemical Society **73**, 5691 (1951).

[134] V. Schettino, M. Marzocchi und G. Sbrana, Vibrational crystal spectrum of (2,2')paracyclophane, Journal of Molecular Structure **2**, 39 (1968).

[135] P. H. Scudder, V. Boekelheide, D. Cornutt und H. Hopf, The Raman spectra of the cylophanes, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy **37**, 425 (1981).

[136] A. Ron, M. Noble und E. K. Lee, The excitation spectrum of (2,2)paracyclophane in a free jet, Chemical Physics **83**, 215 (1984).

[137] S. E. Walden und D. T. Glatzhofer, Distinctive Normal Harmonic Vibrations of [2.2]Paracyclophane, The Journal of Physical Chemistry A **101**, 8233 (1997).

[138] D. Henseler und G. Hohlneicher, Theoretical Study on the Molecular Distortions in [2.2]Paracyclophane and Cyclobutane, The Journal of Physical Chemistry A **102**, 10828 (1998).

[139] The NIST Chemistry Webbook, NIST/EPA Gas-Phase Infrared Database, verfügbar unter http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1633223&Units=SI&Mask=80#IR-Spec, abgerufen am 28. September 2012.

[140] H. Hope, J. Bernstein und K. Trueblood, The crystal and molecular structure of 1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro-[2,2]paracyclophane and a reinvestigation of the structure of [2,2]paracyclophane, Acta Crystallographica B **28**, 1733 (1972).

[141] R. Huenerbein, B. Schirmer, J. Moellmann und S. Grimme, Effects of London dispersion on the isomerization reactions of large organic molecules: a density functional benchmark study, Physical Chemistry Chemical Physics **12**, 6940 (2010).

[142] Dr. Ioana Stănculescu (Universität Bukarest), private Mitteilung.

[143] R. K. Raju, A. Ramraj, I. H. Hillier, M. A. Vincent und N. A. Burton, Carbohydrate-aromatic π-interactions: a test of density functionals and the DFT-D method, Physical Chemistry Chemical Physics **11**, 3411 (2009).

[144] T. B. Freedman, X. Cao, R. K. Dukor und L. A. Nafie, Absolute configuration determination of chiral molecules in the solution state using vibrational circular dichroism, Chirality **15**, 743 (2003).

[145] S. Grimme, F. Furche und R. Ahlrichs, An improved method for density functional calculations of the frequency-dependent optical rotation, Chemical Physics Letters **361**, 321 (2002).

[146] K. B. Wiberg, Y. Wang, S. M. Wilson, P. H. Vaccaro und J. R. Cheeseman, Sum-over-States Calculation of the Specific Rotations of Some Substituted Oxiranes, Chloropropionitrile, Ethane, and Norbornenone, The Journal of Physical Chemistry A **110**, 13995 (2006).

[147] J. Simons, P. Jørgensen und T. Helgaker, Higher molecular-deformation derivatives of the configuration-interaction energy, Chemical Physics **86**, 413 (1984).

[148] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, VI. Auflage, I. Band, 3. Teil* (Springer Berlin, 1951).

[149] T. N. Olney, N. Cann, G. Cooper und C. Brion, Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules, Chemical Physics **223**, 59 (1997).

[150] H. E. Watson und K. L. Ramaswamy, The Refractive Index Dispersion and Polarization of Gases, Proceedings of the Royal Society A **156**, 144 (1936).

[151] M. Bogaard, A. Buckingham, R. Pierens und A. White, Rayleigh scattering depolarization ratio and molecular polarizability anisotropy for gases, Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions **74**, 3008 (1978).

[152] M. Bogaard und B. Orr, in *Molecular Structure and Properties*, herausgegeben von A. D. Buckingham (1975)

[153] C. G. Le Fevre und R. J. W. Le Fevre, Molecular polarisability. Its anisotropy in aliphatic and aromatic structures, Journal of the Chemical Society (1954).

[154] E. W. Rothe und R. B. Bernstein, Total Collision Cross Sections for the Interaction of Atomic Beams of Alkali Metals with Gases, The Journal of Chemical Physics **31**, 1619 (1959).

[155] K. J. Miller, Calculation of the molecular polarizability tensor, Journal of the American Chemical Society **112**, 8543 (1990).

[156] M. J. Aroney, G. Cleaver, R. K. Pierens und R. J. W. Le Fevre, Molecular polarisability. The anisotropy of the Car-F group, Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2 (1974).

[157] S. Heitz, D. Weidauer, B. Rosenow und A. Hese, Measurement of static polarizabilities on $C_{10}H_8$ and $C_{10}D_8$, The Journal of Chemical Physics **96**, 976 (1992).

[158] R. Antoine, P. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon und C. Guet, Direct measurement of the electric polarizability of isolated C_{60} molecules, The Journal of Chemical Physics **110**, 9771 (1999).

[159] Y. Kumata, J. Furukawa und T. Fueno, The Effect of Solvents on the Optical Rotation of Propylene Oxide, Bulletin of the Chemical Society of Japan **43**, 3920 (1970).

[160] V. Schurig, B. Koppenhoefer und W. Buerkle, Preparation and determination of configurationally pure trans-(2S,3S)-2,3-epoxybutane, The Journal of Organic Chemistry **45**, 538 (1980).

[161] T. Tsunetsugu, J. Furukawa und T. Fueno, Optical rotatory properties of synthetic polymers. I. Optical inversion of poly(propylene oxide), Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry **9**, 3529 (1971).

[162] G. Helmkamp und N. Schnautz, Stereochemistry of the lithium aluminum deuteride reduction of the thiirane ring, Tetrahedron **2**, 304 (1958).

[163] W. R. Moore, H. W. Anderson, S. D. Clark und T. M. Ozretich, Absolute configuration of (+)-1,2-cyclononadiene, Journal of the American Chemical Society **93**, 4932 (1971).

[164] J. J. Gajewski, Hydrocarbon thermal degenerate rearrangements. IV. Stereochemistry of the methylenecyclopropane self-interconversion. Chiral and achiral intermediates, Journal of the American Chemical Society **93**, 4450 (1971).

[165] G. V. Shustov, A. V. Kachanov, V. A. Korneev, R. G. Kostyanovsky und A. Rauk, Chiroptical properties of C2-symmetric N-haloaziridines. Chiral rules for the N-haloaziridine chromophore, Journal of the American Chemical Society **115**, 10267 (1993).

[166] G. V. Shustov, G. K. Kadorkina, R. G. Kostyanovskii und A. Rauk, Asymmetric nitrogen. 67. Geminal systems. 41. Chiroptical properties of N-chloro and N-bromo derivatives of three-membered nitrogen heterocycles: aziridines and diaziridines, Journal of the American Chemical Society **110**, 1719 (1988).

[167] W. H. Pirkle und P. L. Rinaldi, Nuclear magnetic resonance determination of enantiomeric compositions of oxaziridines using chiral solvating agents, The Journal of Organic Chemistry **42**, 3217 (1977).

[168] R. Rossi und P. Diversi, Synthesis, absolute configuration, optical purity and spectral properties of optically active 3-methylcyclobutene, Tetrahedron **26**, 5033 (1970).

[169] M. Segi, M. Takebe, S. Masuda, T. Nakajima und S. Suga, Stereochemistry of Friedel-Crafts Reaction of Benzene with Optically Active 2-Methyloxetane, Bulletin of the Chemical Society of Japan **55**, 167 (1982).

[170] L. A. Paquette und J. P. Freeman, Mechanism of thietane formation from the reaction of 1,3-dioxan-2-ones with thiocyanate ion. Stereochemical investigation, The Journal of Organic Chemistry **35**, 2249 (1970).

[171] D. J. Pasto und K. D. Sugi, On the maximum rotation and the solvobromination and -mercuration of enantioenriched 1,3-dimethylallene, The Journal of Organic Chemistry **56**, 4157 (1991).

[172] J. Canceill, L. Lacombe und A. Collet, Analytical optical resolution of bromochlorofluoromethane by enantioselective inclusion into a tailor-made cryptophane and determination of its maximum rotation, Journal of the American Chemical Society **107**, 6993 (1985).

[173] E. Plettner, A. Mohle, M. T. Mwangi, J. Griscti, B. O. Patrick, R. Nair, R. J. Batchelor und F. Einstein, 2-Chlorobicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxamide and 2-chlorobicyclo[2.2.1]heptane-2-carboxamide as precursors of bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-one and bicyclo[2.2.1]heptan-2-one: resolution, absolute configuration and hydrogen-bonding properties, Tetrahedron: Asymmetry **16**, 2754 (2005).

[174] D. A. Lightner, J. K. Gawronski und T. D. Bouman, Electronic structure of symmetric homoconjugated dienes. Circular dichroism of (1S)-2-deuterio- and 2-methylnorbornadiene and (1S)-2-deuterio- and 2-methylbicyclo[2.2.2]octadiene, Journal of the American Chemical Society **102**, 5749 (1980).

[175] E. Giorgio, R. G. Viglione, R. Zanasi und C. Rosini, Ab Initio Calculation of Optical Rotatory Dispersion (ORD) Curves: A Simple and Reliable Approach to the Assignment of the Molecular Absolute Configuration, Journal of the American Chemical Society **126**, 12968 (2004).

[176] W. M. D. Wijekoon, E. Bunnenberg, R. Records und D. A. Lightner, Natural and magnetic circular dichroism spectra of selenofenchone. Evidence for a singlet-triplet component of the $n \rightarrow \pi$ transition of selenoketones, The Journal of Physical Chemistry **87**, 3034 (1983).

[177] J. Pecka und M. Cerny, Syntheses with anhydro sugars. XV. Syntheses of 1,6-anhydro-2,3,4-trideoxy-β-D-glycero-hexopyranose and its unsaturated derivatives as model substances for studying optical rotation of sugars, Collection of Czechoslovak Chemical Communications **38**, 132 (1973).

[178] N. Ibrahim, T. Eggimann, E. Dixon und H. Wieser, The absolute configuration of 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octane and several methyl substituted derivatives, Tetrahedron **46**, 1503 (1990).

[179] A. E. Wroblewski, J. Applequist, A. Takaya, R. Honzatko, S. S. Kim, R. A. Jacobson, B. H. Reitsma, E. S. Yeung und J. G. Verkade, Experimental and theoretical study of the structures and optical rotations of chiral bicyclic ortho esters, Journal of the American Chemical Society **110**, 4144 (1988).

[180] W. S. Johnson, B. Frei und A. S. Gopalan, Improved asymmetric total synthesis of corticoids via biomimetic polyene cyclization methodology, The Journal of Organic Chemistry **46**, 1512 (1981).

[181] H. C. Brown, M. Zaidlewicz und K. S. Bhat, Hydroboration of terpenes. 10. An improved procedure for the conversion of α-pinene into β-pinene in high chemical and optical yield using a combination of the Schlosser allylic metalation of α-pinene and allylborane chemistry, The Journal of Organic Chemistry **54**, 1764 (1989).

[182] M. G. Mason und O. Schnepp, Absorption and circular dichroism spectra of ethylenic chromophores-trans-cyclooctene, α- and β-pinene, The Journal of Chemical Physics **59**, 1092 (1973).

[183] S. H. Wilen, J. Z. Qi und P. G. Williard, Resolution, asymmetric transformation, and configuration of Troeger's base. Application of Troeger's base as a chiral solvating agent, The Journal of Organic Chemistry **56**, 485 (1991).

[184] H. B. Henbest und W. R. Jackson, 178. The use of aprotic solvents for nucleophilic substitution reactions at C(3) and C(17) in steroids, Journal of the Chemical Society (1962).

[185] H. J. Bestmann und W. Both, Moleküle mit Helixstruktur, II. Synthese und absolute Konfiguration des (+)-3H-Cyclohepta[2,1-a:3,4-a']dinaphthalins, Chemische Berichte **107**, 2926 (1974).

[186] M. S. Newman, W. B. Lutz und D. Lednicer, A new reagent for resolution by complex formation: The resolution of phenantro-[3,4-c]phenantrene, Journal of the American Chemical Society **77**, 3420 (1955).

[187] E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, S. Rigaut, C. Roussel, J. Autschbach, J. Crassous und R. Réau, Ruthenium-Vinylhelicenes: Remote Metal-Based Enhancement and Redox Switching of the Chiroptical Properties of a Helicene Core, Journal of the American Chemical Society **134**, 15628–15631 (2012).

[188] D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank und K. N. Trueblood, Hexahelicene. Absolute configuration, Journal of the American Chemical Society **94**, 3492 (1972).

[189] R. Martin, M. Flammang-Barbieux, J. Cosyn und M. Gelbcke, 1-Synthesis of octa- and nonahelicenes. 2-New syntheses of hexa- and heptahelicenes. 3-Optical rotation and O.R.D. of heptahelicene., Tetrahedron Letters **9**, 3507 (1968).