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

RUB

Effiziente Implementierung von SOS-CC2 für elektronisch angeregte Zustände großer Moleküle

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

von

Nina Olivia Caroline Winter

Falls Gott die Welt geschaffen hat, war seine Hauptsorge sicher nicht, sie so zu machen, dass wir sie verstehen können.

Albert Einstein

An dieser Stelle möchte ich Prof. Dr. Christof Hättig für seine intensive Betreuung danken, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Weiterhin danke ich Prof. Dr. Volker Staemmler für die Übernahme des Koreferants für diese Dissertation.

Ich danke allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Theoretische Chemie und insbesondere der Arbeitsgruppe Quantenchemie für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ein besonderer Dank geht an Daniel Friese, der mir bei vielen Fragen zur Programmierung im `ricc2` und dem zugehörigen theoretischen Hintergrund weitergeholfen hat. Dorothee Stodt danke ich für das freundschaftliche Klima in unserer Bürogemeinschaft. Einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit hat auch Nora Graf geleistet, die an der Entwicklung des Testsatzes für 0-0-Anregungsenergien beteiligt war.

Bei wissenschaftlichen wie persönlichen Problemen stand mir Dr. Arnim Hellweg jederzeit mit seinem Rat zur Seite. Dr. Holger Langer danke ich für die Hilfe bei der Umsetzung meiner Ergebnisse in LaTeX. Bei Jessicca Schätze bedanke ich mich für das Korrekturlesen der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikationen. Darüber hinaus danke ich allen, die mit ihren Korrekturen zu dieser Dissertation beigetragen haben.

Nicht zuletzt danke ich meinem Freund, Daniel Sobanski, der mich mit seiner Gelassenheit und seinem Humor bei der Bewältigung mancher Krise unterstützt hat.

Bochum, Dezember 2011

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Coupled-Cluster-Antworttheorie **5**
2.1 Der Coupled-Cluster-Ansatz 5
2.2 Zeitabhängige Coupled-Cluster-Theorie 7
2.3 Antwortfunktionen und Wellenfunktionsparameter 8
2.4 Anregungsenergien und Übergangsmomente 11
2.5 Erwartungswerte angeregter Zustände 13
2.6 Gradienten 13

3 Das CC2-Modell und der Nutzen der RI-Näherung **15**
3.1 Das CC2-Modell 15
3.2 Vereinfachte Ansätze: CIS(D_∞), CIS(D) und ADC(2) 16
3.3 Resolution-of-the-Identity-Näherung 17
3.4 Grundzustand und Anregungsenergien 19
3.5 Lagrangefunktionale und -multiplikatoren für CC2 21
3.6 Dichten 24
3.7 Gradienten 27
3.8 Übergangsmomente 28

4 Spin-skalierte Ansätze **31**
4.1 Die Idee der Spin-Skalierung 31
4.2 Das SOS-CC2-Modell 32
4.3 SOS-CC2-Gradienten 35

5 Implementierung **39**
5.1 Laplace-Transformation 39
5.2 Energien für Grund- und angeregte Zustände 41
5.3 Grundzustandsgradienten 44
5.4 Gradienten angeregter Zustände und Übergangsmomente 48
5.5 Implementierte Funktionalitäten und Parallelisierung 52

6 Genauigkeit und Effizienz der numerischen Laplace-Transformation 55
6.1 Diagnosekriterium für den Laplace-Fehler 55
6.2 Genauigkeit für vertikale Anregungen und Übergangsmomente 57
6.3 Genauigkeit für 0-0-Anregungen und Gleichgewichtsstrukturen 60
6.4 Ansätze zur Reduktion der Anzahl an Stützstellen 62
6.5 Demonstration der Effizienz für große Systeme 65
6.6 Zusammenfassung 70

7 Genauigkeit von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) 71
7.1 Vertikale Anregungsenergien und Übergangsmomente 71
7.2 0-0-Anregungsenergien 73
7.3 Gleichgewichtsstrukturen und Schwingungsfrequenzen 76
7.4 Zusammenfassung 79

8 Entwicklung eines Testsatzes für 0-0-Anregungen 81
8.1 Zuordnung der experimentellen Daten zu den Konformeren 81
8.2 Genauigkeit von DFT, ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 86
8.3 Zusammenfassung 90

9 Anwendungen an großen Molekülen 91
9.1 Organische Farbstoffe 91
9.2 Chlorophyll 95
9.3 Ditopisches bis(Terpyridin) 98
9.4 Zusammenfassung 101

10 Zusammenfassung und Ausblick 103

A Intermediate 107

B Tabellen 113

C Abkürzungen 135

Abbildungsverzeichnis

5.1 Algorithmus zur Berechnung von Anregungsenergien 43
5.2 Auftragung von g_{ij}^z in Abhängigkeit der Orbitalenergien ϵ_i und ϵ_j. 46
5.3 Algorithmus zur Berechnung der Einteilchendichte $D^{F,A}(\bar{E}, E)$ 51

6.1 Laplace-Fehler im Grundzustand 58
6.2 Rechenzeiten für Energien von Grund- und angeregten Zuständen 67
6.3 Rechenzeiten für Dichten des Grund- und angeregten Zustands 69

8.1 Konformere von Zn-Tetraphenylporphyrin 82
8.2 Struktur von Catechol 84
8.3 Konformere von Resorcinol 84
8.4 Struktur von ortho-Methoxyphenol 85
8.5 Konformere von meta-Methoxyphenol 86
8.6 Struktur von Zn-Tetraphenylporphyrin 88

9.1 Strukturen der betrachteten Farbstoffe. 92
9.2 Struktur von D5 im Grundzustand 93
9.3 Grenzorbitale von D5 94
9.4 Struktur von Chlorophyll 96
9.5 Struktur des Zwischenstücks von T13 98
9.6 Struktur des ditopischen 2,2':6',2"-bis(Terpyridins) T13 99
9.7 Natürliche Übergangsorbitale von T13 100

Tabellenverzeichnis

3.1 Relaxierte Einteilchendichten 26
3.2 Unrelaxierte Einteilchendichten 29

5.1 Übersicht über die implementierten Funktionalitäten 53

6.1 Intervallgrenzen für die numerische Laplace-Transformation 56
6.2 Laplace-Fehler für vertikale Anregungsenergien 59
6.3 Laplace-Fehler für 0-0-Anregungsenergien 61
6.4 Laplace-Fehler für verschiedene Intervalle zur Bestimmung der Stützstellen 64

7.1 Methodenfehler für vertikale Anregungsenergien 73
7.2 Methodenfehler für 0-0-Anregungsenergien 74
7.3 Methodenfehler für Anregungsenergien von Aldehyden, Ketonen und Amiden 75
7.4 Bindungslängen von CO- und CS-Bindungen 76
7.5 Harmonische Schwingungsfrequenzen von CO- und CS-Streckschwingungen 77
7.6 Dipolmomente 78

8.1 0-0-Anregungsenergien von TPP und Zn-TPP 83
8.2 0-0-Anregungsenergien Resorcinol 85
8.3 Fehler der 0-0-Anregungsenergien mit B3LYP-Schwingungskorrektur 87
8.4 Fehler der 0-0-Anregungsenergien mit methodenkonsistenter Schwingungskorrektur 89
8.5 Fehler der 0-0-Anregungsenergien mit aug-cc-pVTZ-Energiekorrektur . . . 89

9.1 Vertikale Anregungsenergien von Chlorophyll 96

A.1 Transformationsmatrizen 107
A.2 RI-Dreiindex-Intermediate 107
A.3 Vierindex-Integrale 108
A.4 Fockmatrizen 108
A.5 Doppelanregungsamplituden 109
A.6 Y- und C-Intermediate 110
A.7 Transformation eines Vektors mit der effektiven Jacobimatrix 111
A.8 B-Matrix-Transformation 112

B.1 Vertikale Anregungsenergien von Singulett-Zuständen 113
B.2 Vertikale Anregungsenergien von Triplett-Zuständen 116
B.3 Oszillatorstärken 119
B.4 Laplace-Fehler für Strukturparameter 120
B.5 Strukturparameter im angeregten Zustand 121
B.6 Harmonische Schwingungsfrequenzen 122
B.7 Symmetrien der Moleküle aus Tab. B.8 123
B.8 0-0-Anregungsenergien mit B3LYP-Schwingungskorrektur 125
B.9 0-0-Anregungsenergien mit methodenkonsistenter Schwingungskorrektur . . 128
B.10 0-0-Anregungsenergien mit aug-cc-pVTZ-Energiekorrektur 131

1 Einleitung

Zur Beschreibung molekularer Systeme und ihrer Eigenschaften steht gegenwärtig eine Vielzahl quantenchemischer Methoden zur Verfügung. Allerdings sind Methoden, die sehr genaue Ergebnisse liefern, meist auch sehr rechenaufwändig und können daher nur für kleine Moleküle angewendet werden. Bei der Wahl einer geeigneten Methode für große Systeme muss in der Regel ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand eingegangen werden.
Eine gute quantenchemische Beschreibung bieten wellenfunktionsbasierte Methoden, die den Effekt der Elektronenkorrelation berücksichtigen. Die einfachste, wellenfunktionsbasierte Methode für elektronische Grundzustände ist Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) [1]. Die Beschreibung elektronisch angeregter Zustände kann z. B. mit dem Konfigurations-Wechselwirkungsverfahren (CI) erfolgen. CI-Verfahren haben allerdings den Nachteil, dass sie bei Vernachlässigung höherer Anregungsklassen (*truncated* CI) nicht mehr größenkonsistent sind. Der *Coupled-Cluster*(CC)-Ansatz stellt eine Hierarchie von Methoden bereit, die größenkonsistent sind und mit denen elektronisch angeregte Zustände z. B. im Rahmen der Antworttheorie beschrieben werden können. CI mit Einfachanregungen (CIS) entspricht für Anregungsenergien dem CC-Verfahren mit Einfachanregungen (CCS) und liefert nur schlechte Ergebnisse, die nicht wirklich Elektronenkorrelation berücksichtigen. Das einfachste, korrelierte Verfahren, das elektronisch angeregte Zustände beschreiben kann und Doppelanregungen zumindest in einer störungstheoretisch angenäherten Form enthält, ist CI mit Einfach- und angenäherten Doppelanregungen, CIS(D) [2]. Das einfachste CC-Verfahren, das noch approximierte Doppelanregungen mit einbezieht, ist CC2 [3]. Einen allgemeinen Überblick über die Hierarchie von CI- und CC-Methoden erhält man z. B. in den Referenzen [4, 5].
Selbst für die relativ einfachen, korrelierten Methoden wie MP2, CIS(D) und CC2 skaliert der erforderliche Rechenaufwand immer noch mit der fünften Potenz der Systemgröße. Man kann sie daher standardmäßig nicht für Moleküle mit mehr als 100 Atomen anwenden. Für solche Systeme ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) heutzutage die Methode der Wahl. Sie hat aber einige entscheidende Nachteile. So scheitert DFT mit semilokalen Funktionalen und gängigen Hybridfunktionalen, wie z. B. B3LYP, bei der Beschreibung von dispersiven Wechselwirkungen sowie elektronisch angeregten *Charge-Transfer*- und Rydberg-Zuständen. [6]
In der Vergangenheit wurden zahlreiche Bestrebungen unternommen, den Rechenaufwand der oben genannten, wellenfunktionsbasierten Methoden zu verringern. Dazu gibt es verschiedene Ansätze. Eine Herangehensweise sind lokale Ansätze, bei denen die Elektronen-

korrelation zwischen weit voneinander entfernten Elektronen vernachlässigt wird. Dazu können kanonische Molekülorbitale lokalisiert und anhand eines Abstandskriteriums in Domänen unterteilt werden, wobei Anregungen nur noch innerhalb der Domänen stattfinden können. Dieser Ansatz von Pulay [7–9] wurde von Werner, Schütz und anderen weiter verfolgt, die damit für MP2 und CC-Methoden mit Einfach-, Doppel- und approximierten Dreifach-Anregungsoperatoren, wie z. B. CCSD(T) [10], eine niedrige Skalierung des Rechenaufwands mit der Molekülgröße erreichten. [11–13] Eine weitere Möglichkeit zur lokalen Behandlung der Elektronenkorrelation ist die Formulierung in Atomorbitalen. Häser und Almlöf stellten diesen Ansatz für MP2 vor, wobei sie eine numerische Laplace-Transformation zur Beschreibung der Orbitalenergienenner verwendeten. [14–16] Mit diesem Ansatz wurde von Ayala und Scuseria ebenfalls eine niedrige Skalierung des Rechenaufwands von MP2 und CC-Methoden für Modellsysteme, wie z. B. lineare Ketten mit kleinen Basissätzen, erreicht. [17, 18] Kats, Schütz *et al.* stellten erstmals ein niedrig skalierendes CC2 vor, mit der auch die Beschreibung angeregter Zustände möglich ist. [19–23] Allerdings sind die Einsparungen an Rechenkosten bei der Beschreibung angeregter Zustände geringer als im Grundzustand, da angeregte Zustände oftmals keinen lokalen Charakter besitzen.

Ein anderer Ansatz zur Reduktion der Rechenkosten von MP2 und CC2 ist die Verwendung der *Resolution-of-the-identity*(RI)-Näherung, die in der Literatur teilweise auch als *density fitting* bezeichnet wird. Dabei werden die Zweielektronen-Vierindex-Integrale mit Hilfe einer Hilfsbasis zerlegt. Diese Näherung wurde für MP2 erstmals von Feyereisen *et al.* [24] und für CC2 von Hättig und Weigend [25] vorgestellt. Durch die Verwendung der RI-Näherung für MP2, CC2 und ähnliche Methoden, die die Elektronenkorrelation in zweiter Ordnung berücksichtigen, werden die Rechenkosten um einen Vorfaktor reduziert. Die Skalierung der Rechenkosten mit der Molekülgröße wird allerdings nicht verändert.

Eine neue Strategie zur Reduzierung der Rechenkosten wird durch die Verwendung spinskalierter Ansätze eröffnet. Die Skalierung unterschiedlicher Spinbeiträge zur MP2-Korrelationsenergie wurde erstmals von Grimme vorgeschlagen. [26] Dabei zielte seine Idee allerdings nicht auf eine Reduktion der Rechenkosten, sondern darauf, die Abweichung der Ergebnisse von genauen Referenzdaten zu minimieren. Schnell wurde der Ansatz, parallele und antiparallele Spinbeiträge zur Korrelationsenergie separat zu skalieren, auf die Beschreibung angeregter Zustände im Rahmen von CIS(D) übertragen. [27] Diese Vorgehensweise wird als *spin component scaling* (SCS) bezeichnet. Die Idee der Spinskalierung wurde von Jung *et al.* aufgegriffen. Da der Skalierungsfaktor für die parallelen Spinbeiträge im SCS deutlich kleiner ist als der der antiparallelen Spinbeiträge, wurde vorgeschlagen die parallelen Spinbeiträge komplett zu vernachlässigen und nur die antiparallelen Spinbeiträge zu skalieren. Dieser Ansatz wurde als *scaled opposite-spin* (SOS) bezeichnet und erstmals auf MP2 angewendet. [28] Dabei konnte man ausnutzen, dass durch die Vernachlässigung der parallelen Spinbeiträge der Austauschbeitrag zur Korrelationsenergie wegfällt und man unter Anwendung der RI-Näherung sowie einer numerischen Laplace-Transformation für

die Orbitalenergienenner ein reduziertes Skalierungsverhalten erhält. Während die Rechenkosten für konventionelles MP2 mit der fünften Potenz der Systemgröße skalieren, kann die Skalierung für SOS-MP2 auf nur die vierte Potenz der Systemgröße heruntergebracht werden. Auch der SOS-Ansatz wurde auf die Beschreibung von elektronisch angeregten Zuständen im Rahmen von CIS(D) übertragen. [29] Aus dem CIS(D)-Ansatz können allerdings nicht ohne Weiteres Gleichungen für Übergangsmomente erhalten werden. Zudem liefert CIS(D) in der Umgebung konischer Durchschneidungen und vermiedener Kreuzungen qualitativ falsche Potentialkurven. Letzteres Problem kann durch die Verwendung von $CIS(D_0)$ [30] umgangen werden. Mit $CIS(D_0)$ werden jedoch – aufgrund der Vernachlässigung der Anregungsfrequenz in den Energienennern – hochliegende Anregungen schlechter beschrieben als tiefliegende.

Um Gleichgewichtsstrukturen zu bestimmen, werden Gradienten der Energie benötigt. Diese können numerisch bestimmt werden, was aber für größere Moleküle unverhältnismäßig hohe Rechenkosten verursacht und zudem numerische Probleme mit sich bringen kann. Daher ist die Implementierung von analytischen Gradienten ein wichtiges Ziel. Ist die Gleichgewichtsstruktur bekannt, kann durch numerische Ableitung der Gradienten ein Schwingungsspektrum erhalten werden. Durch Geometrieoptimierungen in elektronisch angeregten Zuständen und Frequenzberechnungen im Rahmen der harmonischen Näherung werden adiabatische Anregungsenergien und 0-0-Übergängen zugänglich. Zusätzlich können angeregte Zustände durch die Berechnung von Übergangsmomenten und Eigenschaften, wie Dipol- und Quadrupolmomenten, näher charakterisiert werden.

Für CC2 können Gradienten für Grund- und angeregte Zustände sowie Eigenschaften und Übergangsmomente angeregter Zustände aus dem Formalismus der Antworttheorie erhalten werden. [31–34] Bei lokalen Methoden hängt die Lokalisierung der Orbitale von der Molekülgeometrie ab, woraus Komplikationen bei der Gradientenberechnung entstehen. Niedrig skalierende MP2-Gradienten wurden erstmal von Schweizer *et al.* vorgestellt. [35] Für SOS-Methoden mit numerischer Laplace-Transformation gibt es dagegen keine Einschränkungen bei der Entwicklung analytischer Gradienten. Entsprechend wurden analytische Gradienten für SOS-MP2 und eine SOS-Variante von $CIS(D_0)$, $SOS\text{-}CIS(D_0)$ [36], durch Lochan *et al.* bzw. Rhee *et al.* vorgestellt, deren Rechenkosten nur mit der vierten Ordnung der Systemgröße skalieren. [37,38]

In einer vorangegangenen Studie konnte gezeigt werden, dass SOS-CC2 vielversprechende Ergebnisse für die Beschreibung von Bindungsabständen in Grund- und angeregten Zuständen sowie 0-0-Anregungsenergien liefert. [39] Ziel dieser Arbeit ist es, einen Algorithmus für SOS-CC2 zu implementieren und zu testen, der mit der vierten Potenz der Systemgröße skaliert. Dabei werden Energien, Eigenschaften und analytische Gradienten für den Grundzustand und angeregte Zustände sowie Übergangsmomente vom Grundzustand in angeregte Zustände betrachtet. Als Vereinfachung der SOS-CC2-Implementierung ergibt sich eine SOS-Variante der Algebraischen Diagrammatischen Konstruktion zweiter Ordnung, ADC(2) [40], die ebenfalls in dieser Arbeit beschrieben wird.

Die Beziehungen zwischen dem approximierten *Coupled-Cluster*-Verfahren CC2 und der Algebraischen Diagrammatischen Konstruktion zweiter Ordnung, ADC(2), werden in Kapitel 3 dieser Arbeit erläutert. Elektronisch angeregte Zustände für diese beiden Methoden werden dabei im Rahmen der Antworttheorie beschrieben, deren Grundlagen in Kapitel 2 eingeführt werden. Das SOS-CC2-Modell wird in Kapitel 4 vorgestellt. Dabei wird die physikalische Motivation beschrieben, die zur Entwicklung von spin-skalierten Ansätzen geführt hat, und erläutert, wie der SOS-Ansatz so implementiert werden kann, dass die Rechenkosten nur noch der vierten Ordnung der Systemgröße skalieren. In Kapitel 5 wird die Implementierung von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) mit einer numerischen Laplace-Transformation zur Zerlegung der Orbitalenergienenner beschrieben. Der Fehler, der durch diese numerische Näherung entsteht, wird in Kapitel 6 untersucht. Zudem wird das Skalierungsverhalten des implementierten Algorithmus demonstriert. In Kapitel 7 wird die Genauigkeit von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) für vertikale und 0-0-Anregungsenergien, Übergangsmomente, Gleichgewichtsstrukturen, harmonische Schwingungsfrequenzen und Dipolmomente in angeregten Zuständen evaluiert. In Kapitel 8 wird die Entwicklung eines Testsatzes für 0-0-Anregungsenergien beschrieben, für den experimentelle Referenzdaten aus hochaufgelösten Gasphasenmessungen vorliegen. Anhand dieses Testsatzes wird die Genauigkeit von ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 evaluiert und mit der von DFT mit dem Funktional B3LYP verglichen. Schließlich werden in Kapitel 9 Anwendungen des implementierten Algorithmus an großen Molekülen beschrieben und die Zeitersparnis gegenüber konventionellem CC2 aufgezeigt. Es wird demonstriert, dass der implementierte Algorithmus die Anwendbarkeit einer CC2-Methode auf deutlich größere Systeme ausdehnt als bisher mit konventionellem CC2 beschrieben werden konnten.

2 Coupled-Cluster-Antworttheorie

Im Rahmen des *Coupled-Cluster*-Ansatzes können elektronische Anregungen auf unterschiedliche Art und Weise erhalten werden. Eine Möglichkeit ist der *equation-of-motion* (EOM)-Ansatz, der für CC z. B. in Ref. [41] dargestellt ist. In dieser Arbeit werden elektronische Anregungen mit Hilfe der Antworttheorie beschrieben. Beide Ansätze führen auch für *truncated* CC zu identischen Ergebnissen für Anregungsenergien. EOM-CC liefert in diesem Fall allerdings keine größenkonsistenten Ergebnisse für Eigenschaften wie z. B. Übergangsmomente. [42] In der Antworttheorie wird elektromagnetische Strahlung mit Hilfe von Störungstheorie behandelt. Erste Ansätze dazu wurden z. B. von Adnan *et al.* in Ref. [43] vorgeschlagen. Heutzutage werden in der Regel Ansätze verfolgt, die elektromagnetische Strahlung als zeitabhängige Störung eines zeitunabhängigen Systems betrachten. Ein allgemeiner, zeitabhängiger Ansatz wurde von Pedersen und Koch [44] vorgeschlagen. Die Ideen dieser Arbeit basieren auf Referenz [45], in der Anregungsenergien und molekulare Eigenschaften aus einer zeitgemittelten Größe erhalten werden. Weitere verwendete Literatur findet sich in den Referenzen [46–48].
In diesem Kapitel sollen die Grundzüge der Antworttheorie für den *Coupled-Cluster*-Ansatz beschrieben werden. Dazu wird in Abschnitt 2.1 zunächst der zeitunabhängige CC-Ansatz vorgestellt, auf den in Abschnitt 2.2 eine zeitabhängige Störung angewendet wird. In Abschnitt 2.3 wird erläutert, wie man Erwartungswerte und Wellenfunktionsparameter der zeitabhängigen Wellenfunktion aus den Größen der Antworttheorie bestimmt. Im Fokus steht in diesem Kapitel die Berechnung angeregter Zustände und deren Eigenschaften sowie Gradienten für den CC-Ansatz, was in den Abschnitten 2.4–2.6 ausgeführt wird. In Referenz [45] wird zunächst die Antworttheorie für exakte Zustände vorgestellt und anschließend auf variationelle und schließlich auf nicht-variationelle Verfahren, wie *Coupled-Cluster*, erweitert. An dieser Stelle wird keine umfassende Einführung in die Antworttheorie exakter Zustände und variationeller Verfahren gegeben. Es wird nur am Rande erwähnt, welche Beziehungen die Gleichungen für CC zu denen exakter Zustände haben und welche Erweiterungen des Formalismus man vornehmen muss, um nicht-variationelle Verfahren, wie CC, zu beschreiben.

2.1 Der Coupled-Cluster-Ansatz

In der *Coupled-Cluster*-Theorie wird die Wellenfunktion

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

durch einen exponentiellen Ansatz aus der Referenzwellenfunktion $|\mathrm{HF}\rangle$ generiert, die in der Regel ein Hartree-Fock(HF)-Grundzustand ist. Der Clusteroperator $\hat{T}$ ist dabei durch

$$\hat{T} = \sum_i \sum_{\mu_i} t_{\mu_i} \hat{\tau}_{\mu_i} \tag{2.2}$$

gegeben, wobei die $\hat{\tau}_{\mu_i}$ die Anregungsoperatoren der i-ten Anregungsklasse und t_{μ_i} die entsprechenden Clusteramplituden sind. Die Anregungsoperatoren $\hat{\tau}_{\mu_i}$ erzeugen aus der Referenzdeterminante i-fach angeregte Determinanten:

$$\hat{\tau}_{\mu_i}|\mathrm{HF}\rangle = |\mu_i\rangle \ . \tag{2.3}$$

Die vollständige CC-Wellenfunktion erfüllt die Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\mathrm{CC}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\mathrm{CC}\rangle \tag{2.4}$$

mit dem Hamiltonoperator $\hat{H}$ und der Gesamtenergie E_{CC}. Die Bestimmung der CC-Wellenfunktion aus dem Variationsverfahren ist schwierig und rechenaufwändig, da sich Ausdrücke ergeben, die hohe Potenzen der Clusteramplituden enthalten. Um die Clusteramplituden und die CC-Energie zu bestimmen, wird daher Gl. (2.4) von links mit dem Operator $e^{-\hat{T}}$ multipliziert:

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle = E\,|\mathrm{HF}\rangle. \tag{2.5}$$

Um eine Gleichung für die Energie zu erhalten, projiziert man anschließend Gl. (2.5) auf die HF-Determinante:

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

Durch Projektion von Gl. (2.5) auf angeregte Determinanten μ_i

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

ergeben sich Gleichungen zur Bestimmung der Clusteramplituden (Clustergleichungen). Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Baker-Campbell-Hausdorf-Entwicklung von $e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}$ nach dem Vierfach-Kommutator abbricht und somit nur Ausdrücke auftreten können, die maximal vierten Grades in den Clusteramplituden sind.
Schließt man alle möglichen Anregungsklassen im Clusteroperator aus Gl. (2.2) mit ein, erhält man das gleiche Ergebnis wie beim vollständigen CI-Verfahren. *Truncated* CI-Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass sie nicht mehr größenkonsistent sind. Damit wird mit zunehmender Systemgröße ein immer geringerer Teil der Korrelationsenergie erfasst. *Truncated* CC-Verfahren sind dagegen größenkonsistent. Das bedeutet, dass die CC-Energie und die aus ihr abgeleiteten Größen das richtige Verhalten in Bezug auf die Systemgröße zeigen. Einen ausführlichen Überblick über *Coupled-Cluster*-Theorie geben z. B. die Referenzen [49, 50].

2.2 Zeitabhängige Coupled-Cluster-Theorie

Im Rahmen der Antworttheorie wird das oszillierende, elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung als zeitabhängige Störung

$$\hat{V}(t,\epsilon) = \sum_j \hat{X}_j \, \epsilon_j(\omega_j) \exp(-i\omega_j t) \tag{2.8}$$

dargestellt, die sich aus einer Summe von Fourier- oder Frequenz-Komponenten zusammensetzt. Dabei sind ϵ_j die von den Frequenzen ω_j abhängigen Feldstärken und $\hat{X}_j$ sind hermitische Einelektronen-Operatoren, die unabhängig von der Zeit und der Feldstärke ϵ_j sind. Das ungestörte System wird durch den zeitunabhängigen Hamilton-Operator $\hat{H}^{(0)}$ repräsentiert, so dass sich das Gesamtsystem durch

$$\hat{H}(t,\epsilon) = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}(t,\epsilon) \tag{2.9}$$

beschreiben lässt. Die zeitabhängige Grundzustandswellenfunktion des Systems

$$|\Psi(t,\epsilon)\rangle = \exp\left(-i\int_{t_0}^{t} \mathcal{W}(t',\epsilon)dt'\right)|\tilde{\Psi}(t,\epsilon)\rangle \tag{2.10}$$

wird als Produkt aus einem komplexen, oszillierenden Phasenfaktor und der phasenisolierten Wellenfunktion $\tilde{\Psi}(t,\epsilon)$ angesetzt. Der Phasenfaktor hängt dabei von der sog. zeitabhängigen Quasienergie $\mathcal{W}(t,\epsilon)$ ab. Im Limit $\omega_j \to 0$ für alle j geht $\mathcal{W}(t,\epsilon)$ in die zeitunabhängige Energie E_0 des Systems über und $\tilde{\Psi}$ wird zeitunabhängig, während $\Psi = \exp\left(-i\,E_0\,(t-t_0)\right)\tilde{\Psi}$ zeitabhängig bleibt.
Dem Ansatz aus Gl. (2.10) entsprechend wird die *Coupled-Cluster*-Wellenfunktion des Grundzustands als

$$|\mathrm{CC}(t,\epsilon)\rangle = \exp\left(-i\int_{t_0}^{t} \mathcal{W}(t',\epsilon)dt'\right)\exp\left(\hat{T}(t,\epsilon)\right)|\mathrm{HF}\rangle \tag{2.11}$$

mit dem zeitabhängigen Clusteroperator

$$\hat{T}(t,\epsilon) = \sum_i \sum_{\mu_i} t_{\mu_i}(t,\epsilon)\,\hat{\tau}_{\mu_i} \tag{2.12}$$

und der zeitunabhängigen Referenzwellenfunktion $|\mathrm{HF}\rangle$ angesetzt. Die Propagation des Systems über die Zeit wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}(t,\epsilon)|\Psi(t,\epsilon)\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t,\epsilon)\rangle \tag{2.13}$$

beschrieben. Der Ansatz aus Gl. (2.11) wird in die zeitabhängige Schrödingergleichung aus Gl. (2.13) eingesetzt und auf die HF-Determinante projiziert, um eine Gleichung für die zeitabhängige Quasienergie zu erhalten:

$$\mathcal{W}(t,\epsilon) = \langle \mathrm{HF}|\hat{H}(t,\epsilon)\,e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle, \tag{2.14}$$

bzw. auf die Bra-Zustände $\langle\mu_i|e^{-\hat{T}}$ projiziert, um Gleichungen für die Clusteramplituden zu erhalten:

$$\langle\mu_i|e^{-\hat{T}}\,\hat{H}(t,\epsilon)\,e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle - i\frac{\partial}{\partial t}t_\mu = 0. \tag{2.15}$$

Dabei ist die zeitabhängige Vektorfunktion durch

$$\Omega_\mu(t,\epsilon) = \langle\mu_i|e^{-\hat{T}}\,\hat{H}(t,\epsilon)\,e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle \tag{2.16}$$

gegeben und die Gleichungen in (2.15) werden als zeitabhängige Clustergleichungen bezeichnet.
Aufgrund der Periodizität der Störung ist der zeitliche Mittelwert $\{\mathcal{W}\}_T$ für exakte Wellenfunktionen reell und – analog zur Energie für zeitunabhängige Zustände – eine Erhaltungsgröße. Daher wird $\{\mathcal{W}\}_T$ auch als (zeitunabhängige) Quasienergie bezeichnet. Während für ein zeitunabhängiges System verschiedene Eigenschaften aus den Ableitungen der Energie bestimmt werden können, werden im periodischen, zeitabhängigen Fall Antwortfunktionen aus den Ableitungen der Quasienergie erhalten. Bei genäherten Methoden wird nur der Realteil der Quasienergie $\mathrm{Re}\{\mathcal{W}\}_T$ betrachtet, um Artefakte von zeitabhängigen Änderungen der Norm von $|\Psi(t,\epsilon)\rangle$ auszuschließen.
Da *Coupled-Cluster* keine variationelle Methode ist, wird der Lagrange-Formalismus benutzt, um die Ableitungen der Quasienergie $\mathcal{W}(t,\epsilon)$ zu bestimmen:

$$L(t,\epsilon) = \mathcal{W}(t,\epsilon) + \sum_\mu \bar{t}_\mu \left(\Omega_\mu(t,\epsilon) - i\frac{\partial}{\partial t}t_\mu\right) \ . \tag{2.17}$$

Dabei werden die zeitabhängigen Clustergleichungen aus Gl. (2.15) als Randbedingung durch die Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}_\mu$ berücksichtigt. Die Zeitableitung in Gl. (2.17) kann durch Zeitmittelung eliminiert werden. Die zeitgemittelte Lagrangefunktion $\{L(t,\epsilon)\}_T$ ist stationär bezüglich einer Variation der Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}_\mu$ und der Clusteramplituden t_μ:

$$\delta\{L(t,\epsilon)\}_T = 0 \ . \tag{2.18}$$

Im Rahmen des CC-Ansatzes kann der Realteil dieses Lagrange-Funktionals $\mathrm{Re}\{L(t,\epsilon)\}_T$ analog zur Quasienergie $\{\mathcal{W}\}_T$ für exakte Zustände verwendet werden. [45]

2.3 Antwortfunktionen und Wellenfunktionsparameter

Der zeitabhängige Erwartungswert eines Operators kann nach Potenzen der Störungen entwickelt werden:

$$\langle\mathcal{A}\rangle(t) = \langle 0|\mathcal{A}|0\rangle + \sum_i \langle\langle\mathcal{A};X_i\rangle\rangle_{\omega_i}\epsilon_i(\omega_i)e^{-i\omega_i t} + \frac{1}{2}\sum_{ij}\langle\langle\mathcal{A};X_i;X_j\rangle\rangle_{\omega_i\omega_j}\epsilon_i(\omega_i)\epsilon_j(\omega_j)e^{-i(\omega_i+\omega_j)t} + \ldots \tag{2.19}$$

Die Entwicklungskoeffizienten des Störfeldes sind dabei die Antwortfunktionen. $\langle\langle \mathcal{A}; X_i \rangle\rangle_{\omega_i}$ ist die lineare, $\langle\langle \mathcal{A}; X_i; X_j \rangle\rangle_{\omega_i\omega_j}$ die quadratische Antwortfunktion usw. Für variationelle Methoden (und damit auch für exakte Zustände) lassen sich Erwartungswerte von Operatoren entsprechend dem Hellmann-Feynman-Theorem als totale Ableitungen der Energie nach einer zugehörigen stationären Störung

$$\left.\frac{dE(\epsilon)}{d\epsilon_i}\right|_{\epsilon=0} = \left\langle 0 \middle| \frac{\partial \hat{H}(\epsilon)}{\partial \epsilon_i} \middle| 0 \right\rangle \Bigg|_{\epsilon=0} = \langle 0|X_i|0\rangle \tag{2.20}$$

berechnen. Dabei ist $|0\rangle$ die tiefste Eigenfunktion des ungestörten Hamiltonoperators $\hat{H}^{(0)}$. Im Fall nicht-variationeller Theorien, wie der CC-Theorie, wird die Energie in Gl. (2.20) durch den Realteil des Quasienergie-Lagrangefunktionals ersetzt. Antwortfunktionen erhält man im Rahmen des CC-Ansatzes entsprechend als Ableitungen des Quasienergie-Lagrangefunktionals nach den Feldstärken ϵ_i:

$$\langle\langle X_1; X_2, ..., X_n \rangle\rangle_{\omega_2,...,\omega_n} = \frac{1}{2}\hat{C}^{\pm\omega} \left.\frac{d^n \mathrm{Re}\{L(t,\epsilon)\}_T}{d\epsilon_1(\omega_1) d\epsilon_2(\omega_2) \cdots d\epsilon_n(\omega_n)}\right|_{\epsilon=0}, \tag{2.21}$$

wobei der Operator $\hat{C}^{\pm\omega}$ eine Symmetrisierung bezüglich der Frequenzen

$$\hat{C}^{\pm\omega} f(\omega_1, ..., \omega_n) = f(\omega_1, ..., \omega_n) + f^*(-\omega_1, ..., -\omega_n) \tag{2.22}$$

vornimmt. Der Erwartungswert eines Operators $\mathcal{A}$ kann damit als

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \left.\frac{d\mathrm{Re}\{L(t,\epsilon)\}_T}{d\epsilon_{\mathcal{A}}(\omega_{\mathcal{A}})}\right|_{\epsilon=0} = \langle \mathrm{HF}|\mathcal{A}\, e^{T^{(0)}}|\mathrm{HF}\rangle + \bar{t}^{(0)}\xi^{\mathcal{A}} \tag{2.23}$$

mit

$$\xi_\mu^{X_1} = \left.\frac{\partial^2 L}{\partial \epsilon_1(\omega_1)\partial \bar{t}_\mu}\right|_{\epsilon=0} \tag{2.24}$$

erhalten werden. Durch die Formulierung über ein stationäres Lagrangefunktional $\{L(t,\epsilon)\}_T$ erhält man für dessen Ableitungen $2n$+1-Regeln für die Clusteramplituden und $2n$+2-Regeln für die Lagrangemultiplikatoren. [51] Dementsprechend lassen sich Erwartungswerte nur aus Parametern nullter Ordnung berechnen.
Eine wichtige Rolle spielt in den weiteren Betrachtungen die lineare Antwortfunktion, die ihm Rahmen von *Coupled-Cluster* als

$$\langle\langle X_1; X_2 \rangle\rangle_{\omega_2} = \frac{d^2 \mathrm{Re}\{L(t,\epsilon)\}_T}{d\epsilon_A(\omega_A) d\epsilon_{X_1}(\omega_1)} = \frac{1}{2}\hat{C}^{\pm\omega} P^{X_1X_2}\left(\eta^{X_1} + \frac{1}{2}\mathbf{F}t^{X_1}(\omega_1)\right)t^{X_2}(\omega_2) \tag{2.25}$$

mit den Intermediaten

$$\eta_\mu^{X_1} = \left.\frac{\partial^2 L}{\partial \epsilon_1(\omega_1)\partial t_\mu}\right|_{\epsilon=0} \tag{2.26}$$

und

$$F_{\mu\nu} = \sum_{\nu} \left. \frac{\partial^2 L}{\partial t_\mu \partial t_\nu} \right|_{\epsilon=0} \tag{2.27}$$

ausgedrückt werden kann. Der Operator $P^{X_1X_2}$ vertauscht dabei die zu den Störungen gehörigen Frequenzen entsprechend

$$P^{X_1X_2} f^{X_1X_2}(\omega_1, \omega_2) = f^{X_1X_2}(\omega_1, \omega_2) + f^{X_2X_1}(\omega_2, \omega_1) \ . \tag{2.28}$$

In Übereinstimmung mit den $2n$+1- und $2n$+2-Regeln für die Clusteramplituden und Lagrangemultiplikatoren werden zur Berechnung von linearen Antwortfunktionen entsprechend Gl. (2.25) nur Clusteramplituden erster Ordnung t^X und keine gestörten Lagrangemultiplikatoren benötigt. Aus den Polstellen der linearen Antwortfunktion kann man Anregungsenergien und Übergangsmomente bestimmen, wie in Abschnitt 2.4 näher erläutert wird.
Um Erwartungswerte und Antwortfunktionen berechnen zu können, werden Clusteramplituden $t_\mu^{X_1 \ldots X_n}$ und Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}_\mu^{X_1 \ldots X_n}$ bis zu einer bestimmten Ordnung n der Störung benötigt. Um diese zu bestimmen, werden sowohl die Clusteramplituden t_μ als auch die Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}_\mu$ zunächst in Ordnungen der Fourierkomponenten und des Störfeldes entwickelt:

$$t_\mu(t,\epsilon) = t_\mu^{(0)} + \sum_j t_\mu^{X_j}(\omega_j)\epsilon_j(\omega_j)\, e^{-i\omega_j t} + \frac{1}{2}\sum_{jk} t_\mu^{X_jX_k}(\omega_j,\omega_k)\epsilon_j(\omega_j)\epsilon_k(\omega_k)\, e^{-i(\omega_j+\omega_k)t} + \ldots \tag{2.29}$$

$$\bar{t}_\mu(t,\epsilon) = \bar{t}_\mu^{(0)} + \sum_j \bar{t}_\mu^{X_j}(\omega_j)\epsilon_j(\omega_j)\, e^{-i\omega_j t} + \frac{1}{2}\sum_{jk} \bar{t}_\mu^{X_jX_k}(\omega_j,\omega_k)\epsilon_j(\omega_j)\epsilon_k(\omega_k)\, e^{-i(\omega_j+\omega_k)t} + \ldots \tag{2.30}$$

Die Fourierkomponenten der Clusteramplituden und Lagrangemultiplikatoren können aus dem Variationsprinzip aus Gl. (2.18) bestimmt werden. Durch Einsetzen von Gl. (2.29) und (2.30) in Gl. (2.18) werden die Antwortgleichungen für die Clusteramplituden

$$[\mathbf{A} - (\omega_1, \ldots, \omega_n)\mathbf{1}] t^{X_1,\ldots,X_n}(\omega_1, \ldots, \omega_n) = -\xi^{X_1,\ldots,X_n}(\omega_1, \ldots, \omega_n) \tag{2.31}$$

und die Antwortgleichungen für die Lagrangemultiplikatoren

$$\bar{t}^{X_1,\ldots,X_n}(\omega_1, \ldots, \omega_n)[\mathbf{A} + (\omega_1, \ldots, \omega_n)\mathbf{1}] = -\bar{\xi}^{X_1,\ldots,X_n}(\omega_1, \ldots, \omega_n). \tag{2.32}$$

erhalten. Dabei ist $\mathbf{A}$ die CC-Jacobimatrix mit

$$A_{\mu\nu} = \left. \frac{\partial \Omega_\mu}{\partial t_\nu} \right|_{\epsilon=0} = \left. \frac{\partial^2 L}{\partial \bar{t}_\mu \partial t_\nu} \right|_{\epsilon=0} . \tag{2.33}$$

In nullter Ordnung erhält man als Bestimmungsgleichungen für die Clusteramplituden $t^{(0)}$ gerade die Clustergleichungen aus Gl. (2.7). Für die Lagrangemultiplikatoren erhält man

$$\bar{t}^{(0)}\mathbf{A} = \eta^{(0)} \tag{2.34}$$

mit

$$\eta_\nu^{(0)} = \left.\frac{\partial\{\mathcal{W}\}_T}{\partial t_\nu}\right|_{\epsilon=0} . \tag{2.35}$$

In erster Ordnung Störungstheorie sind die rechten Seiten ξ^{X_1} aus Gl. (2.31), die zur Bestimmung der Clusteramplituden benötigt werden, in Gl. (2.24) gegeben und die rechten Seiten aus Gl. (2.32) zur Bestimmung der Lagrangemultiplikatoren lauten

$$\bar{\xi}_\mu^{X_1}(\omega_1) = \eta_\mu^{X_1} + \sum_\nu F_{\mu\nu} t_\nu^{X_1}(\omega_1) , \tag{2.36}$$

wobei $\eta_\mu^{X_1}$ in Gl. (2.26) und $F_{\mu\nu}$ in Gl. (2.27) gegeben sind.

2.4 Anregungsenergien und Übergangsmomente

Aus den Polstellen der linearen Antwortfunktion kann man Anregungsenergien identifizieren. Dazu wird zunächst die lineare Antwortfunktion für exakte Zustände in ihrer Spektraldarstellung

$$\langle\langle \mathcal{A}; X_i \rangle\rangle_\omega = \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|\mathcal{A}|n\rangle\langle n|X|0\rangle}{\omega - \omega_n} - \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|X|n\rangle\langle n|\mathcal{A}|0\rangle}{\omega + \omega_n} \tag{2.37}$$

betrachtet. Die Zustände $|0\rangle$ und $|n\rangle$ sind dabei Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators $\hat{H}^{(0)}$. Man erkennt, dass Gl. (2.37) Polstellen bei den Anregungsenergien ω_n des Zustands $|n\rangle$ aufweist. Im Fall der CC-Theorie lassen sich die Polstellen der linearen Antwortfunktion $\langle\langle X_1; X_2 \rangle\rangle_\omega$ als Eigenwerte der CC-Jacobimatrix identifizieren. Die nicht-symmetrische Jacobimatrix hat verschiedene linke und rechte Eigenvektoren $\bar{E}$ und E mit identischen Eigenwerten. Mit Hilfe der Eigenvektoren kann man die Jacobimatrix diagonalisieren:

$$\bar{E}^i \mathbf{A} E^j = \omega_i \delta_{ij} , \tag{2.38}$$

wobei die Normierungsbedingung $\bar{E}^i E^j = \delta_{ij}$ vorausgesetzt wird. Aus Gl. (2.38) erhält man die Beziehung

$$(\mathbf{A} - \omega\mathbf{1})^{-1} = \sum_i E^i \left(\omega_i - \omega\right)^{-1} \bar{E}^i. \tag{2.39}$$

Aus der linearen Antwortgleichung für die Amplituden

$$(\mathbf{A} - \omega_1\mathbf{1})\, t^{X_1}(\omega_1) + \xi^{X_1} = 0 \tag{2.40}$$

kann man unter Verwendung der Beziehung aus Gl. (2.39) eine Gleichung für die Clusteramplituden in der Basis der Eigenvektoren der Jacobimatrix

$$t^{X_1} = -\left(\mathbf{A} - \omega\mathbf{1}\right)^{-1} \xi^{X_1} = -\sum_i E^i \left(\omega_i - \omega\right)^{-1} \bar{E}^i \xi^{X_1} \tag{2.41}$$

erhalten. Damit kann man die lineare Antwortfunktion aus Gl. (2.25) in ihre Spektraldarstellung

$$\langle\langle X_1; X_2\rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2}\hat{C}^{\pm\omega}P^{X_1X_2}\left(\sum_i \frac{(\eta^{X_1}E^i)(\bar{E}^i\xi^{X_2})}{\omega-\omega_i} + \frac{1}{2}\sum_{ij}\frac{(\mathbf{F}E^iE^j)(\bar{E}^j\xi^{X_1})(\bar{E}^i\xi^{X_2})}{(\omega+\omega_i)(\omega-\omega_j)}\right) \tag{2.42}$$

zerlegen. Dabei sind ξ^{X_1}, η^{X_1} und $\mathbf{F}$ in den Gleichungen (2.24), (2.26) und (2.27) definiert und $P^{X_1X_2}$ ist in Gl. (2.28) gegeben. Man erkennt, dass die lineare CC-Antwortfunktion in Gl. (2.42) Polstellen bei den Eigenwerten $\pm\omega_i$ der Jacobimatrix hat. Damit sind die Eigenwerte der Jacobimatrix als Anregungsenergien identifiziert.
Weiterhin lassen sich die Residuen der Polstellen der linearen Antwortfunktion als Übergangsstärken $S^{0f}_{X_1X_2}$ zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand f identifizieren. Die Übergangsstärken lassen sich damit durch

$$S^{0f}_{X_1X_2} = \lim_{\omega\to\omega_f}(\omega-\omega_f)\langle\langle X_1; X_2\rangle\rangle = \frac{1}{2}\Big(M^{X_1}_{0f}M^{X_2}_{f0} + \big(M^{X_2}_{0f}M^{X_1}_{f0}\big)^*\Big) \tag{2.43}$$

mit den „linken“ und den „rechten“ Übergangsmomenten M^X_{0f} und M^X_{f0} berechnen. Allerdings haben nur die Übergangsstärken eine physikalische Bedeutung. Für exakte Wellenfunktionen gilt $(M^X_{0f})^* = M^X_{f0}$ und die linken und rechten Übergangsmomente sind durch

$$M^X_{0f} = \langle 0|X|f\rangle, \tag{2.44}$$
$$M^X_{f0} = \langle f|X|0\rangle \tag{2.45}$$

gegeben. Im Rahmen von CC-Theorie erhält man die Übergangsmomente über

$$M^X_{0f} = \eta^X E^f + \bar{M}^f(\omega_f)\xi^X, \tag{2.46}$$
$$M^X_{f0} = \bar{E}^f\xi^X. \tag{2.47}$$

Die Intermediate η^X und ξ^X sind dabei in Gl. (2.26) und (2.24) definiert. Die Übergangsmomente können entsprechend Gl. (2.46) und (2.47) allein aus Parametern nullter Ordnung und dem Lagrangemultiplikator $\bar{M}$ berechnet werden. Der Lagrangeparameter für die Übergangsmomente $\bar{M}$ lässt sich aus

$$\bar{M}^f(\omega_f)(\mathbf{A}+\omega_f\mathbf{1}) = -\mathbf{F}E^f(\omega_f) \tag{2.48}$$

mit der Matrix $\mathbf{F}$ aus Gl. (2.27) bestimmen. In der Basis der Eigenvektoren der Jacobimatrix kann man $\bar{M}$ durch

$$\bar{M}^f = -\sum_i E^i\left(\omega_i-\omega\right)^{-1}\bar{E}^i\mathbf{F}E^f \tag{2.49}$$

ausdrücken.

2.5 Erwartungswerte angeregter Zustände

Die Erwartungswerte des Grundzustands lassen sich aus der Lagrangefunktion für die Quasienergie entsprechend Gl. (2.23) gewinnen. Die Residuen der quadratischen Antwortfunktion liefern die Änderung von Erwartungswerten zwischen dem Grund- und angeregten Zustand. Alternativ kann man für statische Störungen eine Lagrangefunktion für die Gesamtenergie des angeregten Zustands f

$$L^f(\epsilon) = E_{\mathrm{CC}} + \bar{t}^f \Omega(\epsilon) + \bar{E}^f \mathbf{A}(\epsilon) E^f + \bar{\omega}^f (\mathbf{1} - \bar{E}^f E^f) \tag{2.50}$$

konstruieren. Dabei ist $\mathbf{A}(\epsilon)$ eine Jacobimatrix, die nicht – wie in Gl. (2.33) – bei $\epsilon = 0$ berechnet wird, sondern noch die explizite Abhängigkeit von der Feldstärke enthält. Durch Ableitung dieser Lagrangefunktion nach der Feldstärke kann man den Erwartungswert eines Operators für den angeregten Zustand f

$$\langle \mathcal{A} \rangle_f = \frac{dL^f}{d\epsilon_A} = \langle \mathrm{HF} | \mathcal{A}\, e^{T^{(0)}} | \mathrm{HF} \rangle + \bar{t}^f \xi^A + \bar{E}^f \frac{\partial \mathbf{A}(\epsilon)}{\partial \epsilon_A} E^f \tag{2.51}$$

erhalten. Der Ausdruck in Gl. (2.51) entspricht der Summe aus dem Residuum der quadratischen Antwortfunktion und dem Ausdruck für die Eigenschaften erster Ordnung im Grundzustand aus Gl. (2.23). [45] Ist $\partial L^f / \partial E^f = 0$ und $\partial L^f / \partial \bar{E}^f = 0$ gegeben, wird der Lagrangemultiplikator $\bar{\omega}^f$ identisch zur Anregungsenergie ω^f. Der Multiplikator $\bar{t}^f$ ist die Summe aus dem Multiplikator für den Grundzustand $\bar{t}$ und einem Multiplikator $\bar{N}^f$ für ein Lagrangefunktional der Anregungsenergie:

$$\Delta L = L^f - L = \bar{N}^f \Omega + \bar{E}^f \mathbf{A}(\epsilon) E^f + \bar{\omega}^f (\mathbf{1} - \bar{E}^f E^f)\ . \tag{2.52}$$

Der Lagrangemultiplikator $\bar{N}^f$ kann dann aus der Variationsbedingung $\partial \Delta L / \partial t = 0$ erhalten werden. Daraus ergibt sich die Antwortgleichung

$$\bar{N}^f \mathbf{A} = \bar{E}^f \mathbf{B} E^f \tag{2.53}$$

mit der verallgemeinerten Matrix $\mathbf{B}$, die durch

$$B_{\mu\nu\gamma} = \frac{\partial^3 L}{\partial \bar{t}_\mu \partial t_\nu \partial t_\gamma} = \frac{\partial A_{\mu\nu}}{\partial t_\gamma} \tag{2.54}$$

definiert ist.

2.6 Gradienten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bei der Berechnung von Erwartungswerten angeregter Zustände der Einfluss der Störung auf die Orbitale vernachlässigt. Man spricht

dann auch von unrelaxierten Eigenschaften. Bei der Berechnung von Gradienten muss die Orbitalrelaxation dagegen explizit berücksichtigt werden, da die Atomorbitale von den Kernpositionen abhängen. Die gestörte Hartree-Fock-Referenzwellenfunktion lässt sich entsprechend

$$|\mathrm{HF}(X)\rangle = e^{\hat{\kappa}(X)}|\mathrm{HF}(0)\rangle \tag{2.55}$$

durch die ungestörte Wellenfunktion $|\mathrm{HF}(0)\rangle$ und den anti-hermitischen Orbitalrelaxationsoperator $\hat{\kappa}(X)$ ausdrücken. Führt man die Lagrangemultiplikatoren $\bar{\kappa}$ ein, kann man als zusätzliche Randbedingung in den Lagrangefunktionen fordern, dass die Hartree-Fock-Gleichungen gelöst sind, z. B.

$$L^{\mathrm{rel}} = E_{\mathrm{CC}} + \bar{t}^{(0)}\Omega + \bar{\kappa}^{(0)}F^z \ . \tag{2.56}$$

Gl. (2.56) gibt die relaxierte Lagrangefunktion für den Grundzustand an. Dabei enthält F^z alle Elemente der Fockmatrix, die nach dem Lösen der HF-Gleichungen gleich Null sind. Ein entsprechendes Lagrangefunktional lässt sich auch für die Gesamtenergie des angeregten Zustands konstruieren:

$$L^{\mathrm{rel},f} = E_{\mathrm{CC}} + \bar{t}^f\Omega + \bar{E}^f\mathbf{A}(\epsilon)E^f + \bar{\omega}^f(\mathbf{1} - \bar{E}^fE^f) + \bar{\kappa}^fF^z \ . \tag{2.57}$$

Die Lagrangemultiplikatoren für die Orbitalrotationen $\bar{\kappa}$ werden aus den *coupled-perturbed* Hartree-Fock(CPHF)-Gleichungen [52]

$$\left.\frac{\partial L^{\mathrm{rel}}}{\partial \kappa_{bj}}\right|_{\kappa=0} = A^{\kappa}_{aibj}\bar{\kappa}_{bj} + \eta^{\kappa}_{ai} = 0 \tag{2.58}$$

mit

$$A^{\kappa}_{aibj} = \frac{\partial F^z_{ia}}{\partial \kappa_{bj}} \tag{2.59}$$

bestimmt, wobei F^z_{ia} Elemente der Fockmatrix sind.
Nach dem Lösen der Gleichungen für $\bar{t}$ und $\bar{\kappa}$ kann der Gradient sowohl für den Grundzustand als auch für angeregte Zustände mit Hilfe effektiver Dichten $D^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta}$, $d^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta\gamma\delta}$ und gestörter Integrale $h^{[x]}_{\alpha\beta}$, $(\alpha\beta|\gamma\delta)^{[x]}$ in der Atomorbital(AO)-Basis als

$$\frac{dL^{\mathrm{rel}}}{dx} = \sum_{\alpha\beta} D^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta}h^{[x]}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} d^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta\gamma\delta}(\alpha\beta|\gamma\delta)^{[x]} - \sum_{\alpha\beta} F^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta}S^{[x]}_{\alpha\beta} \tag{2.60}$$

ausgedrückt werden. Diese Formulierung hat den Vorteil, dass keine gestörten Integrale in die Molekülorbital(MO)-Basis transformiert werden müssen. Dabei ist $F^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta}$ eine effektive Fockmatrix, die aus Dichten und ungestörten Integralen berechnet werden kann. In der Literatur wird $F^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta}$ auch als energiegewichtete Dichtematrix bezeichnet. $S^{[x]}_{\alpha\beta}$ ist eine gestörte Überlappmatrix. Ein Überblick über die Berechnung analytischer Gradienten kann Ref. [51] entnommen werden.

3 Das CC2-Modell und der Nutzen der RI-Näherung

In diesem Kapitel wird zunächst das CC2-Modell als approxierte *Coupled-Cluster*-Methode mit Einfach- und Doppelanregungen vorgestellt. Anschließend wird erläutert, wie weitere wellenfunktionsbasierte Verfahren, wie CIS(D), CIS(D_∞) und ADC(2), als Vereinfachung aus dem CC2-Ansatz erhalten werden können. Mit Hilfe der *Resolution-of-the-identity*(RI)-Näherung, die in Abschnitt 3.3 eingeführt wird, ist es möglich, das Abspeichern der CC2-Doppelanregungsamplituden auf effiziente Art und Weise zu vermeiden und die Rechenkosten für CC2 um einen Vorfaktor zu reduzieren. Die CC2-Gleichungen können mit der RI-Näherung in effektive Gleichungssysteme im Raum der Einfachanregungen zerlegt werden. Dieses Vorgehen wird für die Grundzustandsgleichungen und das Eigenwertproblem in Abschnitt 3.4 erläutert. In den folgenden Abschnitten wird auf die Berechnung von Gradienten und Eigenschaften eingegangen. Dabei liegt das Augenmerk darauf, welches jeweils die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind.

3.1 Das CC2-Modell

Berücksichtigt man alle Anregungsklassen in der Wellenfunktion, ist der CC-Ansatz äquivalent zum CI-Verfahren. Um den Rechenaufwand gering zu halten, wird in der Praxis jedoch meist nach einem bestimmten Anregungsniveau abgebrochen. Eine Berücksichtigung der ersten beiden Anregungsniveaus führt zu *Coupled-Cluster* mit Einfach- und Doppelanregungen (CCSD) [53]. Die Energie wird im Rahmen von *Coupled-Cluster* durch

$$E_{\mathrm{CC}} = \langle \mathrm{HF}|\hat{H}\exp(\hat{T}_1+\hat{T}_2)|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}|\hat{H}(1+\frac{1}{2}\hat{T}_1^2+\hat{T}_2)|\mathrm{HF}\rangle \tag{3.1}$$

bestimmt und die Clusteramplituden aus

$$\langle \mu_i|\exp(-\hat{T}_1-\hat{T}_2)\,\hat{H}\exp(\hat{T}_1+\hat{T}_2)|\mathrm{HF}\rangle = 0 \qquad \text{mit} \quad i=1,2 \tag{3.2}$$

erhalten. Führt man einen Hamiltonoperator ein, der mit den Einfachanregungen ähnlichkeitstransformiert wurde:

$$\tilde{\hat{H}} = e^{-\hat{T}_1}\hat{H}e^{-\hat{T}_1}, \tag{3.3}$$

kann man die CCSD-Clustergleichungen in einer kompakten Form:

$$\langle \mu_1 | \tilde{\hat{H}} + [\tilde{\hat{H}}, \hat{T}_2] | \mathrm{HF} \rangle = 0, \tag{3.4}$$

$$\langle \mu_2 | \tilde{\hat{H}} + [\tilde{\hat{H}}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} \left[[\tilde{\hat{H}}, \hat{T}_2], \hat{T}_2 \right] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \tag{3.5}$$

ausdrücken. Ist die Brillouin-Bedingung erfüllt, kann der Hamiltonoperator in den Fockoperator $\hat{F}$ und das Fluktuationspotential $\hat{U}$ aufgeteilt werden:

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{U}. \tag{3.6}$$

Damit kann man den CCSD-Ansatz einer störungstheoretischen Analyse unterziehen, wobei die Elektronenkorrelation, beschrieben durch das Fluktuationspotential $\hat{U}$, als Störung entsprechend der Møller-Plesset-Störungstheorie aufgefasst wird. Man erkennt, dass die Doppelanregungen in erster Ordnung im Fluktuationspotential zur Wellenfunktion beitragen, während die Einfach- und Dreifachanregungen erst in zweiter Ordnung in die Wellenfunktion und in vierter Ordnung in die Energie eingehen. [54] Damit ist die CCSD-Energie korrekt bis zur dritten Ordnung in der Störung. Um einen Energieausdruck zu erhalten, der bis zur zweiten Ordnung korrekt in der Störung ist, reicht es aus, die Clusteramplituden der Doppelanregungen korrekt bis zur ersten Ordnung in der Störung zu beschreiben. Im Rahmen dieser Näherung wird Gl. (3.5) zu

$$\langle \mu_2 | [\hat{F}, \hat{T}_2] + \tilde{\hat{H}} | \mathrm{HF} \rangle = 0. \tag{3.7}$$

Dabei wurden die Terme in Gl. (3.5) eliminiert, die mit der sechsten Potenz der Systemgröße skalieren. Gl. (3.4) und Gl. (3.7) definieren das CC2-Modell [3] im Rahmen der *Coupled-Cluster*-Hierarchie. CC2 liefert – wie auch MP2 – Energien, welche die dynamische Elektronenkorrelation bis zur zweiten Ordnung korrekt beschreiben. Im Gegensatz zur MP2-Methodik werden bei CC2 keine weiteren Näherungen für die Einfachanregungen gemacht, da diese bei der Berechnung molekularer Eigenschaften und angeregter Zustände im Rahmen von Antworttheorie eine besondere Rolle spielen und als Parameter nullter Ordnung behandelt werden müssen.

3.2 Vereinfachte Ansätze: CIS(D_∞), CIS(D) und ADC(2)

Aus dem CC2-Modell lassen sich vereinfachte Ansätze herleiten, mit denen die Berechnung angeregter Zustände mit verringerten Rechenkosten möglich ist. Der CIS(D_∞)-Ansatz wurde von Head-Gordon *et al.* [30] eingeführt und kann aus den CC2-Gleichungen erhalten werden, indem die Clusteramplituden der Einfachanregungen t_{μ_1} gleich Null gesetzt werden.

Das bedeutet, dass in der Jacobimatrix im CIS(D_∞)-Modell die Ähnlichkeitstransformation des Hamiltonoperators mit t_{μ_1} entfällt. Die Jacobimatrix

$$\mathbf{A}^{\mathrm{CIS}(D_\infty)} = \begin{pmatrix} \langle\mu_1|[(\hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}_2^{(1)}]), \hat{\tau}_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle & \langle\mu_1|[\hat{H}, \hat{\tau}_{\nu_2}]|\mathrm{HF}\rangle \\ \langle\mu_2|[\hat{H}, \hat{\tau}_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle & \langle\mu_2|[\hat{F}, \hat{\tau}_2]|\mathrm{HF}\rangle \end{pmatrix} \tag{3.8}$$

wird aus dem nicht-transformierten Hamiltonoperator $\hat{H}$ ausgerechnet. Aus der CIS(D_∞)-Jacobimatrix und dem CIS-Eigenvektor E^{CIS} können die Anregungsenergien des CIS(D)-Modells über

$$\omega^{\mathrm{CIS(D)}} = \left(E^{\mathrm{CIS}}\right)^\dagger \mathbf{A}^{\mathrm{eff,CIS}(D_\infty)}\left(\omega^{\mathrm{CIS}}\right) E^{\mathrm{CIS}} \tag{3.9}$$

erhalten werden. Dabei ist die effektive Jacobimatrix im Raum der Einfachanregungen durch

$$A^{\mathrm{eff}}_{\mu_1\nu_1}(\omega) = A_{\mu_1\nu_1} - \sum_{\gamma_2} \frac{A_{\mu_1\gamma_2}A_{\gamma_2\nu_1}}{\epsilon_{\gamma_2} - \omega} \tag{3.10}$$

gegeben.
Im Rahmen der Algebraischen Diagrammatischen Konstruktion zweiter Ordnung, ADC(2), [40] werden Anregungsenergien durch die Diagonalisierung der Säkularmatrix $\mathbf{A}^{\mathrm{ADC(2)}}$ erhalten. Die Säkularmatrix für ADC(2) kann aus der Jacobimatrix für CIS(D_∞) durch eine Symmetrisierung erhalten werden:

$$\mathbf{A}^{\mathrm{ADC(2)}} = \frac{1}{2}\left(\mathbf{A}^{\mathrm{CIS}(D_\infty)} + \left(\mathbf{A}^{\mathrm{CIS}\left(D_\infty\right)}\right)^\dagger\right). \tag{3.11}$$

Von dieser Symmetrisierung ist nur der Einfachanregungsblock $A_{\mu_1\nu_1}$ der Jacobimatrix betroffen. Die Rechenkosten werden durch die Symmetrisierung nicht signifikant erhöht. Die Berechnung von Anregungsenergien und die Anwendung der RI-Näherung, wie sie in den nächsten Abschnitten dargestellt wird, ist für ADC(2) analog zu CC2. Ein entscheidender Vorteil des ADC(2)-Modells gegenüber CC2 und CIS(D_∞) ist die Tatsache, dass die ADC(2)-Säkularmatrix symmetrisch ist, so dass kein linkes Eigenwertproblem gelöst werden muss. Außerdem ist die Bestimmung der Clusteramplituden und Lagrangemultiplikatoren für ADC(2) nicht iterativ. Damit erfordert eine Gradientenberechnung mit ADC(2) für große Systeme nur ungefähr ein Drittel bis ein Viertel der Rechenkosten einer entsprechenden CC2-Rechnung. Dabei liefert ADC(2) für Geometrien und 0-0-Anregungsenergien oft ähnlich gute Ergebnisse wie CC2. [55]

3.3 Resolution-of-the-Identity-Näherung

Mit zunehmender Basissatzgröße werden bei der Berechnung der Zweielektronen-Integrale

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \chi_\alpha(\vec{r}_1)\chi_\beta(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_\gamma(\vec{r}_2)\chi_\delta(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 \tag{3.12}$$

die Einelektronen-Produktfunktionen $\chi_\alpha(\vec{r}_1)\chi_\beta(\vec{r}_1)$ nahezu linear voneinander abhängig, so dass sie näherungsweise in einer Hilfsbasis

$$\chi_\alpha(\vec{r}_1)\chi_\beta(\vec{r}_1) \approx \sum_Q Q(\vec{r}_1)c_{Q,\alpha\beta} \tag{3.13}$$

entwickelt werden können, die deutlich kleiner ist als die Anzahl der ursprünglichen Produktfunktionen. Die Entwicklungskoeffizienten der Hilfsbasis $c_{Q,\alpha\beta}$ werden dabei erhalten, indem die mittlere quadratische Abweichung der exakten Zweielektronen-Integrale von den genäherten Zweielektronen-Integralen minimiert wird. Die Entwicklungskoeffizienten $c_{Q,\alpha\beta}$ aus Gl. (3.13) kann man aus der Matrix $V_{PQ} = (P|Q)$ über

$$c_{Q,\alpha\beta} = \sum_P (\alpha\beta|P)[V^{-1}]_{PQ} \tag{3.14}$$

erhalten, so dass sich für die Zweielektronen-Integrale aus Gl. (3.12) die Näherung

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) \approx \sum_{QP} (\alpha\beta|Q)[V^{-1}]_{QP}(P|\gamma\delta) \tag{3.15}$$

ergibt. Ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt aller Methoden, die Elektronenkorrelation in zweiter Ordnung berücksichtigen, ist die Transformation der Zweielektronen-Integrale von der Atomorbitalbasis $(\alpha\beta|\gamma\delta)$ in die Basis der Molekülorbitale:

$$(ai|bj) = \sum_\alpha C_{\alpha a} \sum_\gamma C_{\gamma b} \sum_\beta C_{\beta i} \sum_\delta C_{\delta j}(\alpha\beta|\gamma\delta). \tag{3.16}$$

Die Berechnung der Vierindex-Integrale in der Basis der Atomorbitale und die Vierindex-Transformation aus Gl. (3.16) können durch die Einführung der RI-Näherung in eine Dreiindex-Transformation

$$B_{ai}^P = \sum_Q [V^{-\frac{1}{2}}]_{PQ} \sum_\alpha C_{\alpha a} \sum_\beta C_{\beta i}(Q|\alpha\beta) \tag{3.17}$$

sowie eine Matrixmultiplikation

$$(ai|bj) = \sum_P B_{ai}^P B_{bj}^P \tag{3.18}$$

und die Berechnung von Drei- und Zweiindex-Integralen in der Atomorbitalbasis zerlegt werden. Das führt dazu, dass sich der Rechenaufwand der hier verwendeten Methoden um etwa ein bis zwei Größenordnungen verringert. Damit wird auch die Beschreibung verhältnismäßig großer Moleküle möglich. Der Fehler, der im Rahmen der RI-Näherung eingeführt wird, ist bei Verwendung einer geeigneten Hilfsbasis kleiner als der Basissatzfehler, so dass keine Einschränkung der Rechengenauigkeit in Kauf genommen werden muss. [25,32] Eine ausführlichere Darstellung der RI-Näherung im Rahmen von MP2 und CC2 findet man z. B. in Ref. [56].

3.4 Grundzustand und Anregungsenergien

Die Bestimmungsgleichungen für den Doppelanregungsteil der CC2-Clusteramplituden in Gl. (3.7) lassen sich direkt invertieren, so dass man die Doppelanregungsamplituden über

$$t_{aibj} = -\frac{(ai\hat{|}bj)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} \tag{3.19}$$

erhält. Dabei bezeichnen $(ai\hat{|}bj)$ Integrale des ähnlichkeitstranformierten Hamiltonoperators $\tilde{\hat{H}}$ aus Gl. (3.3). Diese werden aus den Integralen $(\alpha\beta|\gamma\delta)$ in der AO-Basis unter Verwendung der Transformationsmatrizen Λ^h und Λ^p aus Tab. A.1 erhalten. Die Bildung der Doppelanregungsamplituden aus den Dreiindex-Intermediaten

$$(ai\hat{|}bj) = \sum_P \hat{B}^P_{ai}\hat{B}^P_{bj} \tag{3.20}$$

ist bei der Berechnung der CC2-Grundzustandsenergien ein zeitbestimmender Schritt, dessen Kosten mit der fünften Potenz der Systemgröße skalieren. Dabei sind die Dreiindex-Intermediate $\hat{B}^P_{ai}$ vom Einfachanregungsteil t_1 der Clusteramplituden abhängig und in Tab. A.2 gegeben.
Speichert man die Doppelanregungsamplituden t^{ab}_{ij} während der Rechnung auf die Festplatte, skaliert der dafür erforderliche Speicherbedarf mit der vierten Potenz der Systemgröße. Um den Speicherbedarf zu verringern, werden bei der CC2-Implementierung im `TURBOMOLE`-Programmpaket [57] die Doppelanregungsamplituden nur *on the fly* für vorgegebene Indexpaare i, j generiert und sofort mit einem weiteren Dreiindex-Intermediat kontrahiert:

$$Y^Q_{ai} = \sum_{bj} (2t_{aibj} - t_{ajbi})\, B^Q_{bj} \; . \tag{3.21}$$

Diese Kontraktion ist ein weiterer zeitbestimmender Schritt in einer CC2-Grundzustandsrechnung. Aus dem Y-Intermediat aus Gl. (3.21) kann die CC2-Grundzustandsenergie durch

$$E_{\mathrm{CC2}} = E_{\mathrm{SCF}} + \sum_{jbP} Y^P_{jb}\, B^P_{jb} + \sum_{jb} t_{jb}\, \hat{F}_{jb} \tag{3.22}$$

erhalten werden, wobei B^P_{jb} in Gleichung (3.17) definiert ist. $\hat{F}_{jb}$ ist der besetzt/virtuell-Block einer Fockmatrix berechnet aus dem ähnlichkeitstransformierten Hamiltonoperator $\tilde{\hat{H}}$. Ein expliziter Ausdruck für $\hat{F}$ ist in Tab. A.4 angegeben.
Die Grundzustandsgleichungen für die Einfachanregungen aus Gl. (3.4) werden iterativ gelöst, so dass die Berechnung der Grundzustandsvektorfunktion

$$\Omega_{\mu_1}(t_{\mu_2}) = \langle \mu_1 | \tilde{\hat{H}} + [\tilde{\hat{H}}, \hat{T}_2] | \mathrm{HF} \rangle \tag{3.23}$$

implementiert werden muss. Man kann die Vektorfunktion dazu formal in vier verschiedene Beiträge aufteilen

$$\Omega_{ai} = \Omega_{ai}^{G} + \Omega_{ai}^{H} + \Omega_{ai}^{I} + \Omega_{ai}^{J}, \tag{3.24}$$

wobei die expliziten Ausdrücke für die einzelnen Beiträge zu Ω_{ai} in Tab. A.7 gegeben sind. Dabei wird in der Berechnung von Ω_{ai}^{G} und Ω_{ai}^{H} das Y-Intermediat aus Gl. (3.21) verwendet, während Ω_{ai}^{I} nur die Bildung der Clusteramplituden als zeitbestimmenden Schritt enthält. Vertikale Anregungsenergien werden als Eigenwerte der Jacobimatrix erhalten, die im Rahmen von CC2 durch

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{\mu_1\nu_1} & A_{\mu_1\nu_2} \\ A_{\mu_2\nu_1} & A_{\mu_2\nu_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle\mu_1|[(\tilde{\hat{H}} + [\tilde{\hat{H}}, \hat{T}_2]), \hat{\tau}_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle & \langle\mu_1|[\tilde{\hat{H}}, \hat{\tau}_{\nu_2}]|\mathrm{HF}\rangle \\ \langle\mu_2|[\tilde{\hat{H}}, \hat{\tau}_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle & \langle\mu_2|[\hat{F}, \hat{\tau}_2]|\mathrm{HF}\rangle \end{pmatrix} \tag{3.25}$$

gegeben ist. Eine wichtige Eigenschaft der CC2-Näherung ist, dass der Doppelanregungsblock $A_{\mu_2\nu_2}$ der Jacobimatrix in der kanonischen Molekülorbitalbasis diagonal ist. Dabei sind die Diagonalelemente gerade die Orbitalenergiedifferenzen $\epsilon_{\mu_2} = \epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j = \epsilon_{aibj}$. Damit lässt sich das Eigenwertproblem

$$\begin{pmatrix} A_{\mu_1\nu_1} & A_{\mu_1\nu_2} \\ A_{\mu_2\nu_1} & \delta_{\mu_2\nu_2}\epsilon_{\mu_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\nu_1} \\ E_{\nu_2} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} E_{\mu_1} \\ E_{\mu_2} \end{pmatrix} \tag{3.26}$$

in ein nicht-lineares Eigenwertproblem im Raum der Einfachanregungen

$$A_{\mu_1\nu_1}^{\mathrm{eff}} E_{\nu_1} = \omega E_{\mu_1} \tag{3.27}$$

zerlegen. Dabei ist die effektive Jacobimatrix in Gl. (3.10) definiert. Für den Doppelanregungsteil des Eigenvektors muss dann nur noch eine einfache, lineare Gleichung gelöst werden, die in der Basis der kanonischen Molekülorbitale über

$$E_{\mu_2} = -\frac{\sum_{\nu_1} A_{\mu_2\nu_1} E_{\nu_1}}{\epsilon_{\mu_2} - \omega} \tag{3.28}$$

direkt aufgelöst werden kann. Das Eigenwertproblem wird – wie die Grundzustandsgleichungen – iterativ gelöst, so dass ein Ausdruck für einen mit der Jacobimatrix transformierten Versuchsvektor

$$\sigma_{\mu_1} = \sum_{\nu_1} A_{\mu_1\nu_1}^{\mathrm{eff}}(\omega) R_{\nu_1} \tag{3.29}$$

implementiert werden muss. Der transformierte Vektor σ_{μ_1} kann, ähnlich wie die Grundzustandsvektorfunktion in Gl. (3.24), in verschiedene Beiträge aufgeteilt werden. Diese sind Tabelle A.7 zu entnehmen. Ein zeitbestimmender Schritt bei der Bildung von σ_{μ_1} ist die Berechnung des Doppelanregungsanteils des Versuchsvektors, der als

$$R_{\mu_2} = -\frac{\sum_{\nu_1} A_{\mu_2\nu_1} R_{\nu_1}}{\epsilon_{\mu_2} - \omega} \tag{3.30}$$

definiert wird. Dieser wird entsprechend

$$R_{aibj} = -\frac{\left(\bar{B}^P_{ai}\,\hat{B}^P_{bj} + \hat{B}^P_{ai}\,\bar{B}^P_{bj}\right)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j - \omega} \tag{3.31}$$

wieder *on the fly* aus Dreiindex-Intermediaten generiert, deren explizite Ausdrücke in Tab. A.2 gegeben sind. Der Doppelanregungsteil des Versuchsvektors R_{aibj} wird anschließend zu modifizierten Y-Intermediaten

$$\bar{Y}^Q_{ai} = \sum_{bj} \left(2R_{aibj} - R_{ajbi}\right) B^Q_{bj} \tag{3.32}$$

kontrahiert. Ein weiterer zeitbestimmender Schritt bei der Berechnung von σ_{μ_1} ist die Bildung des Doppelanregungsteils der Clusteramplituden, der im Beitrag σ^I_{ai} auftritt (vgl. Tab. A.7).
Für die Berechnung von Übergangsmomenten und Gradienten angeregter Zustände werden zusätzlich die linken Eigenvektoren $\bar{E}$ benötigt. Das linke Eigenwertproblem wird ebenfalls iterativ gelöst. Die Linkstransformation eines Versuchsvektors L_{μ_1} mit der effektiven Jacobimatrix:

$$\bar{\sigma}_{\mu_1} = \sum_{\nu_1} L_{\nu_1} A^{\text{eff}}_{\nu_1\mu_1} \tag{3.33}$$

kann auf ähnliche Art und Weise formuliert werden wie die Rechtstransformation. Die Ausdrücke für die einzelnen Beiträge zu $\bar{\sigma}_{\mu_1}$ können ebenfalls Tab. A.7 entnommen werden. Die zeitbestimmenden Schritte bei der Berechnung von $\bar{\sigma}_{\mu_1}$ sind die Bildung eines Intermediats $\breve{Y}$, das sehr ähnlich zu $\bar{Y}$ in Gl. (3.32) konstruiert werden kann, sowie die Berechnung des Intermediats C_{ai}, das in Tab. A.6 gegeben ist und wieder von den Doppelanregungsbeiträgen zu den Clusteramplituden abhängt.

3.5 Lagrangefunktionale und -multiplikatoren für CC2

Für CC2 lautet die relaxierte Lagrangefunktion für den Grundzustand aus Gl. (2.56):

$$L^{\text{rel}}_{\text{CC2}} = E_{\text{CC2}} + \sum_{i=1}^{2} \sum_{\mu_i} \bar{t}^{(0)}_{\mu_i} \Omega_{\mu_i} + \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} F_{\mu_0}, \tag{3.34}$$

wobei E_{CC2} und Ω_{μ_i} in den Gleichungen (3.1), (3.4) und (3.7) gegeben sind. Dabei sind $\bar{t}^{(0)}_{\mu_i}$ die Lagrangemultiplikatoren des Grundzustands, $\bar{\kappa}_{\mu_0}$ sind die Lagrangemultiplikatoren für die Orbitalrotationen und F_{μ_0} ist die Fockmatrix. Die Summation über μ_0 läuft über Paare von MOs, für die als Randbedingung gefordert wird, dass $F_{\mu_0} = 0$ ist. Das Lagrangefunktional für die Energie eines angeregten Zustands f aus Gl. (2.57) lässt sich für CC2

als

$$\begin{aligned} L^{f,\mathrm{rel}}_{\mathrm{CC2}} &= E_{\mathrm{CC2}} + \sum_{i=1}^{2}\sum_{\mu_i} \bar{t}^f_{\mu_i}\,\Omega_{\mu_i} + \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}^f_{\mu_0} F_{\mu_0} \\ &\quad + \sum_{i,j=1}^{2}\sum_{\mu_i\nu_j} \bar{E}_{\mu_i} A_{\mu_i\nu_j} E_{\nu_j} + \bar{\omega}\Big(1 - \sum_{i=1}^{2}\sum_{\mu_i} \bar{E}_{\mu_i} E_{\mu_i}\Big) \end{aligned} \tag{3.35}$$

ausdrücken. Dabei ist E_{μ_i} der rechte und $\bar{E}_{\mu_i}$ der linke Eigenvektor der Jacobimatrix zum zugehörigen Zustand. $\bar{t}^f$ sind die Lagrangemultiplikatoren des angeregten Zustands f und $\bar{\kappa}^f_{\mu_0}$ die Multiplikatoren für die Orbitalrotationen des entsprechenden Zustands. Das Lagrangefunktional des angeregten Zustands enthält im Vergleich zum Grundzustand zwei zusätzliche Terme. Davon beschreibt $E\mathbf{A}E$ die Anregungsenergie und $(1-\bar{E}E)$ stellt sicher, dass linke und rechte Eigenvektoren normiert sind. Mit den beiden Lagrangefunktionalen aus Gl. (3.34) und (3.35) lässt sich ein Lagrangefunktional für die Anregungsenergie entsprechend Gl. (2.52) konstruieren.
Die Gleichungen zur Bestimmung der Lagrangemultiplikatoren können auf ähnliche Art und Weise partitioniert werden wie die des linken und rechten Eigenwertproblems. Die Lagrangemultiplikatoren des Grundzustands $\bar{t}^{(0)}$ können entsprechend Gl. (2.34) bestimmt werden. Die Bestimmungsgleichungen für die Lagrangemultiplikatoren $\bar{N}$ der Anregungsenergie sind in Gl. (2.53) und die für die Lagrangemultiplikatoren der Übergangsmomente $\bar{M}$ in Gl. (2.48) gegeben. Alle Gleichungen können auf die Form

$$\bar{L}_\mu\, A_{\mu\nu} = -\bar{\xi}_\nu \tag{3.36}$$

gebracht werden, die durch die Antwortgleichungen für die Lagrangemultiplikatoren in Gl. (2.32) gegeben ist. Dabei bezeichnet $\bar{L}$ einen beliebigen Lagrangemultiplikator und $\bar{\xi}$ die zugehörige rechte Seite. Gl. (3.36) kann man in ein effektives Gleichungssystem

$$\bar{L}_{\mu_1}\big(A^{\mathrm{eff}}_{\mu_1\nu_1}(-\omega) + \omega\mathbf{1}\big) = -\bar{\xi}^{\mathrm{eff}}_{\nu_1} \tag{3.37}$$

zerlegen, das auf den Raum der Einfachanregungen beschränkt ist und iterativ gelöst wird. Dabei ist die effektive rechte Seite durch

$$\bar{\xi}^{\mathrm{eff}}_{\nu_1} = \bar{\xi}_{\nu_1} - \sum_{\gamma_2} \frac{\bar{\xi}_{\gamma_2} A_{\gamma_2\nu_1}}{\epsilon_{\gamma_2} + \omega} \tag{3.38}$$

gegeben und $A^{\mathrm{eff}}_{\mu_1\nu_1}(\omega)$ wird in Gl. (3.10) definiert. Der Doppelanregungsteil der Lagrangemultiplikatoren lässt sich aus einem einfachen Gleichungssystem bestimmen, dass in der kanonischen MO-Basis durch

$$\bar{L}_{\mu_2} = -\frac{\bar{\xi}_{\mu_2} + \sum_{\nu_1} \bar{L}_{\nu_1} A_{\nu_1\mu_2}}{\epsilon_{\mu_2} + \omega} \tag{3.39}$$

direkt gelöst werden kann.
Für die Grundzustandsmultiplikatoren $\bar{t}_\mu^{(0)}$ ist die effektive rechte Seite $\eta_{\nu_1}^{\text{eff}}$ durch

$$\eta_{ia}^{\text{eff}} = 2\hat{F}_{ia} + \sum_b \check{Y}_{bi}^Q(\tilde{\eta}) B_{ba}^Q + \sum_j \check{Y}_{aj}^Q(\tilde{\eta}) B_{ij}^Q \tag{3.40}$$

gegeben. Dabei wird das Intermediat

$$\check{Y}_{ai}^Q(\tilde{\eta}) = \sum_{jb} \tilde{\eta}_{aibj} \hat{B}_{bj}^Q \tag{3.41}$$

aus dem Doppelanregungsteil des Vektors $\tilde{\eta}$ konstruiert, der in Tab. A.5 gegeben ist. Der Doppelanregungsteil der Multiplikatoren für den Grundzustand $\bar{t}_{aibj}^{(0)}$ kann ebenfalls Tab. A.5 entnommen werden.
Für die Lagrangemultiplikatoren der Anregungsenergie $\bar{N}_\mu$ lautet die effektive, rechte Seite

$$\bar{n}_{\mu_1}^{\text{eff}} = \sum_{i=1}^{2} \sum_{\gamma_i \nu_1} \bar{E}_{\gamma_i} B_{\gamma_i \nu_1 \mu_1} E_{\nu_1} + \sum_{\gamma_1 \nu_2} \bar{E}_{\gamma_1} B_{\gamma_1 \nu_2 \mu_1} E_{\nu_2} - \sum_{\nu_2} \frac{\bar{n}_{\nu_2} A_{\nu_2 \mu 1}}{\epsilon_{\nu_2}} \tag{3.42}$$

mit der B-Matrix definiert in Gl. (2.54). Zur Bestimmung der Lagrangemultiplikatoren für die Übergangsmomente wird entsprechend Gl. (2.48) die F-Matrix benötigt, die in Gl. (2.27) gegeben ist. Nutzt man aus, dass die B-Matrix aus Gl. (2.54) und die F-Matrix aus Gl. (2.27) über die Beziehung

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu_1 \nu_1}^{(0)} + \sum_\gamma \bar{t}_\gamma B_{\gamma \mu \nu} \tag{3.43}$$

verknüpft sind, kann man die effektive rechte Seite $\bar{m}^{\text{eff}}$ für die Lagrangemultiplikatoren der Übergangsmomente auf ähnliche Art und Weise ausdrücken wie die rechte Seite $\bar{n}^{\text{eff}}$ der Multiplikatoren für die Anregungsenergie aus Gl. (3.42): [34]

$$\bar{m}_{\mu_1}^{\text{eff}} = \sum_{\nu_1} F_{\mu_1 \nu_1}^0 E_{\nu_1} + \sum_{i=1}^{2} \sum_{\gamma_i \nu_1} \bar{t}_{\gamma_i}^{(0)} B_{\gamma_i \nu_1 \mu_1} E_{\nu_1} + \sum_{\gamma_1 \nu_2} \bar{t}_{\gamma_1}^{(0)} B_{\gamma_1 \nu_2 \mu_1} E_{\nu_2} - \sum_{\nu_2} \frac{\bar{m}_{\nu_2} A_{\nu_2 \mu 1}}{\epsilon_{\nu_2}}. \tag{3.44}$$

Definiert man die Doppelanregungsamplituden

$$F_{aibj}(\bar{L}) = \sum_{\nu_1 \gamma_1} \bar{L}_{\nu_1} B_{\nu_1 \gamma_1 \mu_2} E_{\gamma_1} \tag{3.45}$$

kann man damit die Doppelanregungsbeiträge der rechten Seiten für die Anregungsenergie $\bar{n}_{\mu_2}$ und für die Übergangsmomente $\bar{m}_{\mu_2}$ entsprechend

$$\bar{n}_{\mu_2} = F_{aibj}(\bar{E}) = \sum_{\nu_1 \gamma_1} \bar{E}_{\nu_1} B_{\nu_1 \gamma_1 \mu_2} E_{\gamma_1} \tag{3.46}$$

und

$$\bar{m}_{\mu_2} = F_{aibj}(\bar{t}) = \sum_{\nu_1\gamma_1} \bar{t}_{\nu_1} B_{\nu_1\gamma_1\mu_2} E_{\gamma_1} \tag{3.47}$$

formulieren. Die expliziten Ausdrücke zur Berechnung der Doppelanregungsamplituden $F_{aibj}(\bar{L})$ findet man in Tab. A.5, die Ausdrücke zur Berechnung der effektiven rechten Seiten $\bar{n}_{ai}^{\text{eff}}$ und $\bar{m}_{ai}^{\text{eff}}$ in Tab. A.8. Die zeitbestimmenden Schritte dabei sind die Bildung verschiedener Y-Intermediate, die ähnlich wie in Gl. (3.32) konstruiert werden können, und die Bildung des Intermediats $\bar{C}$, das in Tab. A.6 gegeben ist.

3.6 Dichten

Gradienten können durch die Formulierung effektiver Einteilchen- und Zweiteilchendichten effizient berechnet werden, wie in Abschnitt 2.6 beschrieben wurde. Das Lagrangefunktional für den Grundzustand aus Gl. (3.34) kann dazu als

$$L_{\text{CC2}}^{\text{gz}} = \langle \text{HF}|\hat{H}|\text{HF}\rangle + \sum_{pq} D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^{(0)}) F_{pq} + \frac{1}{2}\sum_{pqrs} \hat{d}_{pqrs}^{\text{nsep},\xi}(\bar{t}^{(0)}) \left(pq\hat{|}rs\right)^{RI} + \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} F_{\mu_0} \tag{3.48}$$

ausgedrückt werden. Dabei ist der Korrelationsbeitrag zur Einteilchendichte durch

$$\begin{aligned} D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}) &= \langle \text{HF}|[\tau_{pq}, T_1]|\text{HF}\rangle \\ &\quad + \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1} \langle \mu_1| e^{-T_1} \tau_{pq} e^{T_1} + [\tau_{pq}, T_2]|\text{HF}\rangle \\ &\quad + \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2} \langle \mu_2|[\tau_{pq}, T_2]|\text{HF}\rangle \end{aligned} \tag{3.49}$$

und der nicht-separable Anteil der Zweiteilchendichte durch

$$\begin{aligned} \hat{d}_{pqrs}^{\text{nsep},\xi}(\bar{t}) &= \langle \text{HF}|[[\tilde{\tau}_{pqrs}, T_1], T_1] + [\tilde{\tau}_{pqrs}, T_2]|\text{HF}\rangle \\ &\quad + \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1} \langle \mu_1|[\tilde{\tau}_{pqrs}, T_1] + [\tilde{\tau}_{pqrs}, T_2]|\text{HF}\rangle \\ &\quad + \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2} \langle \mu_2|\tilde{\tau}_{pqrs}|\text{HF}\rangle \end{aligned} \tag{3.50}$$

gegeben. Der Zweifachanregungsoperator $\tilde{\tau}_{pqrs}$ ist als

$$\tilde{\tau}_{pqrs} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tau_{pq}\tau_{rs} - \tau_{ps}\tau_{rq}) \tag{3.51}$$

definiert, [32] wobei die singulett-adaptierten Anregungsoperatoren

$$\tau_{pq} = \sum_{\sigma} a_{p\sigma}^{\dagger} a_{q\sigma} \tag{3.52}$$

durch die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren $a^\dagger$ bzw. a für Orbitale mit Spin σ ausgedrückt werden können. Die orbital-relaxierten Einteilchendichten werden auch als Fockdichten bezeichnet, da sie in der Lagrangefunktion mit der Fockmatrix kontrahiert werden.
Das Lagrangefunktional des angeregten Zustands aus Gl. (3.35) kann als

$$\begin{aligned} L_{\mathrm{CC2}}^{f,\mathrm{rel}} &= \langle \mathrm{HF}|H|\mathrm{HF}\rangle + \sum_{pq} \left(D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^f) + D_{pq}^{F,A}(\bar{E},E)\right) F_{pq} \\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_{pqrs} \left(\hat{d}_{pqrs}^{\mathrm{nsep},\xi}(\bar{t}^f) + \hat{d}_{pqrs}^{\mathrm{nsep},A}(\bar{E},E)\right) \hat{(pq|rs)}^{RI} \\ &\quad + \bar{\omega}(1 - \sum_{i=1}^{2}\sum_{\mu} \bar{E}_{\mu_i} E_{\mu_i}) + \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0}^f F_{\mu_0} \end{aligned} \tag{3.53}$$

ausgedrückt werden. Die Dichten $D_{pq}^{\xi}(\bar{t}^f)$ und $\hat{d}_{pqrs}^{\mathrm{nsep},\xi}(\bar{t}^f)$ können wie die Dichten des Grundzustands aus den Gleichungen (3.49) und (3.50) berechnet werden. Dabei müssen statt der Grundzustandsmultiplikatoren $\bar{t}^{(0)}$ die Multiplikatoren des angeregten Zustands $\bar{t}^f$ verwendet werden. Diese ergeben sich aus der Summe der Grundzustandsmultiplikatoren und der Multiplikatoren der Anregungsenergie: $\bar{t}^f = \bar{t}^{(0)} + \bar{N}$. Die zusätzlichen Dichten für den angeregten Zustand, die im Folgenden als A-Dichten bezeichnet werden, sind durch

$$\begin{aligned} D_{pq}^{F,A}(\bar{E},E) &= \sum_{\mu_1\nu_1} \bar{E}_{\mu_1} \langle \mathrm{HF}|[\tau_{pq},\tau_{\nu_1}] + [[\tau_{pq},\tau_{\nu_1}],T_1]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_1} \\ &\quad + \sum_{\mu_1\nu_2} \bar{E}_{\mu_1} \langle \mu_1|[\tau_{pq},\tau_{\nu_2}]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_2} \\ &\quad + \sum_{\mu_2\nu_2} \bar{E}_{\mu_2} \langle \mu_2|[\tau_{pq},\tau_{\nu_2}]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_2} \end{aligned} \tag{3.54}$$

und

$$\begin{aligned} \hat{d}_{pqrs}^{\mathrm{nsep},A}(\bar{E},E) &= \sum_{\mu_1\nu_1} \bar{E}_{\mu_1} \langle \mu_1|[\tilde{\tau}_{pqrs},\tau_{\nu_1}] + [[\tilde{\tau}_{pqrs},\tau_{\nu_1}],T_2]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_1} \\ &\quad + \sum_{\mu_1\nu_2} \bar{E}_{\mu_1} \langle \mu_1|[\tilde{\tau}_{pqrs},\tau_{\nu_2}]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_2} \\ &\quad + \sum_{\mu_2\nu_1} \bar{E}_{\mu_2} \langle \mu_2|[\tilde{\tau}_{pqrs},\tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_1} \end{aligned} \tag{3.55}$$

gegeben.
Die expliziten Ausdrücke zur Berechnung der Einteilchendichten $D_{pq}^{F,\xi}$ und $D_{pq}^{F,A}$ sind in Tab. 3.1 aufgeführt. Die zeitbestimmenden Schritte bei deren Berechnung sind die Bildung

Tabelle 3.1 Ausdrücke für die orbital-relaxierte ξ- und A-Einteilchendichte berechnet aus linken und rechten Vektoren L and R und den Clusteramplituden t. Die Doppelanregungsbeiträge zu den Dichten sind in den Intermediaten $P_{ij}(L,R) = \sum_{abk} L_{ajbk} R_{aibk}$ und $P_{ab}(L,R) = \sum_{ijc} L_{aicj} R_{bicj}$ sowie den C-Intermediaten aus Tab. A.6 enthalten.

	$D^{F,\xi}(L)$	$D^{F,A}(L,R)$
D_{ij}	$-\sum_a L_{aj} t_{ai} + P_{ij}(L,t)$	$-\sum_a L_{aj} R_{ai} + P_{ij}(L,R)$
D_{ia}	$2t_{ai} + C_{ai} - \sum_{ck} L_{ck} t_{ak} t_{ci}$	$\bar{C}_{ai} - \sum_{ck} L_{ck} \big(R_{ak} t_{ci} + t_{ak} R_{ci}\big)$
D_{ai}	L_{ai}	0
D_{ab}	$\sum_i L_{ai} t_{bi} + P_{ab}(L,t)$	$\sum_i L_{ai} R_{bi} + P_{ab}(L,R)$

der Doppelanregungsamplituden, die z. B. für die Dichte $D^{F,A}_{pq}(\bar{E},E)$ in den Beiträgen

$$P^A_{ij} = -\sum_{abk} \bar{E}_{ajbk} E_{aibk} \ , \tag{3.56}$$

$$P^A_{ab} = \sum_{ijc} \bar{E}_{aicj} E_{bicj} \tag{3.57}$$

$$\bar{C}_{ai} = \sum_{bj} (2E_{aibj} - E_{ajbi}) \bar{E}_{bj} \tag{3.58}$$

auftreten. Dabei enthalten die Doppelanregungsbeiträge zu den linken Eigenvektoren $\bar{E}$ bei der Berechnung von P^A_{ij} und P^A_{ab} eine Coulomb-Austausch-Kombination von Integralen. Die Doppelanregungsbeiträge können, z. B. für den besetzt/besetzt-Block der A-Dichte aus Gl. (3.56) für $i \neq j$, mit einem in der Literatur als „kanonisch“ bezeichneten Algorithmus entsprechend

$$\begin{aligned} P^A_{ij} = -\frac{1}{\epsilon_i - \epsilon_j} \sum_a \Big[& \sum_Q \bar{Y}^Q_{ai} \breve{B}^Q_{ja} + \sum_Q \tilde{Y}^Q_{ai}(E) B^Q_{ja} + \sigma^I_{ai} \bar{E}_{aj} + C_{ai} \hat{F}_{aj} \\ & - \sum_Q \breve{Y}^Q_{aj}(\bar{E}) \bar{B}^Q_{ai} - \sum_Q \breve{\breve{Y}}^Q_{aj}(\bar{E}) \hat{B}^Q_{ai} \Big] \end{aligned} \tag{3.59}$$

über Y- und C-Intermediate, wie sie in Tab. A.6 angegeben sind, sowie σ^I_{ai} berechnet werden. [47] Man erkennt in Gl. (3.59), dass der kanonische Ausdruck bei nahezu entarteten Energien der Orbitale i und j numerisch instabil ist. In diesen Fällen müssen die Doppelanregungsbeiträge mit einem nicht-kanonischen Algorithmus entsprechend Gl. (3.56) berechnet werden, indem die Doppelanregungsamplituden der linken und rechten Vektoren explizit gebildet werden. Der nicht-kanonische Algorithmus bringt allerdings Nachteile

bei einer parallelen Implementierung mit sich. Denn wegen der in Gl. (3.56) auftretenden drei besetzten Indizes i, j und k können die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte nicht mehr auf einfache Art und Weise durch eine Verteilung der Indexpaare i und j effizient parallelisiert werden. [58]

3.7 Gradienten

Gradienten können entsprechend Gl. (2.60) als Ableitung der orbital-relaxierten Lagrangefunktion nach den Koordinaten erhalten werden. Der Gradient sowohl des Grundzustands als auch eines angeregten Zustands lässt sich im Rahmen von CC2 und der RI-Näherung als

$$\begin{aligned}\frac{dL^{\mathrm{rel}}_{\mathrm{CC2}}}{dx} &= \sum_{\alpha\beta} D^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta} h^{[x]}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} d^{\mathrm{sep},ao}_{\alpha\beta\gamma\delta}(\alpha\beta|\gamma\delta)^{[x]} - \sum_{\alpha\beta} F^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta} S^{[x]}_{\alpha\beta} \\ &\quad + \sum_{\alpha\beta P} \Delta^{ao,P}_{\alpha\beta}(\alpha\beta|P)^{[x]} - \sum_{PQ} \gamma_{PQ} V^{[x]}_{PQ} \end{aligned} \tag{3.60}$$

ausdrücken. Dabei bezeichnen $h^{[x]}_{\alpha\beta}$, $(\alpha\beta|\gamma\delta)^{[x]}$ usw. gestörte Integrale in der AO-Basis. Die effektive Dichte

$$D^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta} = \sum_{pq} C_{\alpha p} C_{\beta q} D^{\mathrm{eff}}_{pq} \tag{3.61}$$

kann für den angeregten Zustand über

$$D^{\mathrm{eff}}_{pq} = D^{\mathrm{SCF}}_{pq} + D^{F,\xi}_{pq} + D^{F,A}_{pq} + \frac{1}{2}(\bar{\kappa}_{pq} + \bar{\kappa}_{qp}) \tag{3.62}$$

bestimmt werden. Für den Grundzustand verschwindet der Beitrag der Dichte $D^{F,A}_{pq}$. Der separable Teil der Zweiteilchendichte $d^{\mathrm{sep},ao}_{\alpha\beta\gamma\delta}$ kann auf einfache Art und Weise aus der effektiven Dichte $D^{\mathrm{eff},ao}_{\alpha\beta}$ und der SCF-Dichte $D^{\mathrm{SCF},ao}_{\alpha\beta}$ berechnet werden. [32]
Der nicht-separable Teil der Zweiteilchendichte $\hat{d}^{\mathrm{nsep}}_{pqrs}$ aus Gl. (3.48) bzw. Gl. (3.53) wird mit RI-Dreiindex-Integralen z. B. über

$$\Delta^{P}_{pq} = \sum_{rs} \hat{d}^{\mathrm{nsep}}_{pqrs} B^{P}_{rs} \tag{3.63}$$

zur RI-Zweiteilchendichte Δ^{P}_{pq} kontrahiert. Daraus kann die RI-Zweiteilchendichte in der AO-Basis, die in Gl. (3.60) auftritt, durch

$$\Delta^{P}_{\alpha\beta} = \sum_{pq} C_{\alpha p} C_{\beta q} \Delta^{P}_{pq} \tag{3.64}$$

erhalten werden. Die zeitbestimmenden Schritte bei der Bildung der RI-Zweiteilchendichte Δ^{P}_{pq} werden in der Berechnung von Y-Intermediaten zusammengefasst, die in Tab. A.6 angegeben sind. Der Beitrag der CC2-Korrelationsenergie $\langle \mathrm{HF}|[\tilde{\hat{H}}, \hat{T}_2]\mathrm{HF}\rangle$ zur nicht-separablen

Zweiteilchendichte $\hat{d}^{\text{nsep}}_{pqrs}$ beträgt beispielsweise $2(2t_{aibj} - t_{ajbi})$. [31,32] Damit kann der entsprechende Beitrag zur RI-Zweiteilchendichte Δ^P_{pq} durch das Y-Intermediat aus Gl. (3.21) ausgedrückt werden. Welche weiteren Y-Intermediate für die Berechnung von Gradienten benötigt werden, ist in den Referenzen [31,32,47] aufgeführt.
Aus der RI-Zweiteilchendichte $\Delta^P_{\alpha\beta}$ kann das Zweiindex-Intermediat γ_{PQ} aus Gl. (3.60) auf einfache Art und Weise ausgerechnet werden. Zur Berechnung der effektiven Fockmatrix $F^{\text{eff},ao}_{\alpha\beta}$ werden effektive Einteilchendichten $D^{\text{eff},ao}_{\alpha\beta}$ sowie RI-Zweiteilchendichten und die Lagrangemultiplikatoren der Orbitalrotationen benötigt. Die Lagrangemultiplikatoren der Orbitalrotationen $\bar{\kappa}$ werden aus den CPHF-Gleichungen in Gl. (2.58) bestimmt. Dabei kann die rechte Seite der CPHF-Gleichungen aus den Fockdichten D^F_{pq} und den nichtseparablen Zweiteilchendichten $\hat{d}^{\text{nsep}}_{pqrs}$ ausgerechnet werden. Das eigentliche Lösen der CPHF-Gleichungen ist für große Systeme kein zeitbestimmender Schritt. Die Rechenkosten hierfür liegen in der gleichen Größenordnung wie die einer Hartree-Fock-Rechnung. Die expliziten Ausdrücke für die genannten Intermediate und rechten Seiten können den Referenzen [31,32,47] entnommen werden.
Die zeitbestimmenden Schritte bei einer Gradientenberechnung lassen sich also durch die Berechnung der Doppelanregungsbeiträge zu den Einteilchendichten (P_{ij}, P_{ab} und die C-Intermediate aus Tab. 3.1) sowie der Bildung von Y-Intermediaten, wie sie in Tab. A.6 aufgeführt sind, zusammenfassen.

3.8 Übergangsmomente

Die linken und rechten Übergangsmomente aus den Gleichungen (2.46) und (2.47) lassen sich als

$$M^V_{0f} = \left[D^{\eta}_{pq}(E) + D^{\xi}_{pq}(\bar{M})\right]\hat{V}_{pq}, \tag{3.65}$$

$$M^V_{f0} = D^{\xi}_{pq}(\bar{E})\hat{V}_{pq} \tag{3.66}$$

ausdrücken, wobei $\hat{V} = e^{-\hat{T}_1} V e^{\hat{T}_1}$ ein ähnlichkeitstransformierter Operator des Störfeldes ist und die Bestimmung der Lagrangemultiplikatoren für die Übergangsmomente $\bar{M}$ in Abschnitt 3.5 beschrieben wurde. In den Gleichungen (3.65) und (3.66) wurde die Dichte

$$D^{\xi}_{pq}(L) = \frac{\partial(L_\mu \xi^V_\mu)}{\partial \hat{V}_{pq}} \tag{3.67}$$

eingeführt. ξ^V_μ ist dabei in Gl. (2.24) gegeben. Weiterhin wird in Gl. (3.65) die Dichte

$$D^{\eta}_{pq}(E) = D^{\eta,0}_{pq} + D^{A}_{pq}(\bar{t}, E) \tag{3.68}$$

mit

$$D^{A}_{pq}(L,R) = 2E_{pq} + \frac{\partial(L\mathbf{A}^V R)}{\partial \hat{V}_{pq}} \tag{3.69}$$

Tabelle 3.2 Ausdrücke für die unrelaxierten Einteilchendichten $D^{\xi}(L)$ und $D^{A}(L,R)$. Die Dichte $D^{\eta}(R)$ kann daraus als $D^{\eta} = D^{\eta,0} + D^{A}(\bar{t},R)$ mit $D^{\eta,0}_{ia} = 2R_{ia}$ erhalten werden. Die Doppelanregungsbeiträge zu den Dichten sind in den Intermediaten $P_{ij}(L,R) = \sum_{abk} L_{ajbk}R_{aibk}$ und $P_{ab}(L,R) = \sum_{ijc} L_{aicj}R_{bicj}$ sowie den C-Intermediaten aus Tab. A.6 enthalten.

	$D^{\xi}(L)$	$D^{A}(L,R)$
D_{ij}	$P_{ij}(L,t)$	$-\sum_a L_{aj}R_{ai} + P_{ij}(L,R)$
D_{ia}	C_{ai}	$\bar{C}_{ai} - \sum_b P_{ab}(L,t)R_{bi} + \sum_j P_{ij}(L,t)R_{aj}$
D_{ai}	L_{ai}	0
D_{ab}	$P_{ab}(L,t)$	$\sum_i L_{ai}R_{bi} + P_{ab}(L,R)$

verwendet, wobei $D^{\eta,0}_{pq}$ nur für den besetzt/virtuell-Block D^{η}_{ia} einen nicht-verschwindenden Beitrag liefert. Die gestörte Jacobimatrix ist dabei über

$$\mathbf{A}^{V} = \frac{\partial A(\epsilon)}{\partial \epsilon_V} \tag{3.70}$$

definiert. Die expliziten Ausdrücke zur Berechnung der unrelaxierten Einteilchendichten D^{ξ}_{pq} und D^{A}_{pq} können Tab. 3.2 entnommen werden. Zweiteilchendichten werden für Übergangsmomente nicht benötigt. Die zeitbestimmenden Schritte bei der Berechnung von Übergangsmomenten sind also ausschließlich die Bildung der Doppelanregungsbeiträge aus Tab. 3.2, die in der Berechnung von P_{ij}, P_{ab} und C-Intermediaten zusammengefasst werden können. Vergleicht man mit den Ausdrücken für die orbital-relaxierten Einteilchendichten $D^{F,\xi}_{pq}$ und $D^{F,A}_{pq}$ aus Tab. 3.1 erkennt man, dass die zeitbestimmenden Schritte bei der Bildung der unrelaxierten Dichten sehr ähnlich sind.

Zusammenfassung

Die CC2-Gleichungen haben eine Struktur, die bei bekannten Amplituden der Einfachanregungen jederzeit das Ausrechnen der Doppelanregungsamplituden ermöglicht. Die Bildung der Doppelanregungsamplituden ist der zeitbestimmende Schritt in einer CC2-Rechnung. Mit Hilfe der RI-Näherung kann ein Abspeichern der Doppelanregungsamplituden auf effiziente Weise umgangen werden. Die Doppelanregungsamplituden werden dabei aus RI-Dreiindex-Intermediaten, wie sie in Tab. A.2 angegeben sind, gebildet und sofort mit weiteren Intermediaten kontrahiert. Dabei entstehen Y- und C-Intermediate wie sie in Tab. A.6 aufgeführt sind. Die Struktur der zeitbestimmenden Schritte ist für alle bei CC2 auftretenden Gleichungssysteme, wie der Lösung der Grundzustandsgleichungen und der Bestim-

mung von Eigenvektoren der Jacobimatrix und Lagrangemultiplikatoren, ähnlich. Diese zeitbestimmenden Schritte skalieren mit der fünften Potenz der Systemgröße und können für SOS-CC2 mit Rechenkosten implementiert werden, die nur mit der vierten Potenz der Systemgröße skalieren.
Zur Berechnung von Eigenschaften, die über Anregungsenergien hinausgehen, wie z.B. Gradienten oder Übergangsmomenten, werden Einteilchendichten benötigt, deren explizite Ausdrücke in den Tabellen 3.1 und 3.2 angegeben sind. Bei der Bildung der Doppelanregungsbeiträge P_{ij} und P_{ab} zu den Einteilchendichten werden andere Kontraktionen ausgeführt als bei der Berechnung der Y- und C-Intermediate. Die Beiträge P_{ij} und P_{ab} können mit einem kanonischen Algorithmus entsprechend Gl. (3.59) berechnet werden, wobei für nahezu entartete Orbitalenergien numerische Probleme auftreten. Dieses Problem kann für SOS-CC2 durch eine modifizierte Implementierung umgangen werden.
Die Berechnung der Einteilchendichten erfolgt mit ADC(2) genauso wie bei CC2. Allerdings verschwinden beim ADC(2)-Modell die Clusteramplituden der Einfachanregungen und die ADC(2)-Säkulärmatrix ist symmetrisch. Daher muss kein linkes Eigenwertproblem gelöst werden und die Bestimmung der Clusteramplituden und Lagrangemultiplikatoren ist nicht iterativ. Aufgrund der geringeren Anzahl an Gleichungen, die iterativ gelöst werden müssen, erfordert eine Gradientenberechnung mit ADC(2) nur ungefähr ein Drittel der Rechenkosten einer entsprechenden CC2-Rechnung. Damit ist ADC(2) für Geometrieoptimierungen eine kostengünstige Alternative zu CC2.

4 Spin-skalierte Ansätze

In diesem Kapitel wird die Idee der Spin-Skalierung anhand von MP2 erläutert und anschließend auf das CC2-Modell übertragen. Dabei soll herausgestellt werden, welche Vereinfachung sich für den SOS-Ansatz ergibt, die eine Implementierung mit reduziertem Skalierungsverhalten ermöglicht. Eine SOS-Variante der Algebraischen Diagrammatischen Konstruktion zweiter Ordnung, ADC(2), kann entsprechend der in Abschnitt 3.2 dargestellten Vorgehensweise genauso aus SOS-CC2 erhalten werden wie unskaliertes ADC(2) aus dem CC2-Modell.

4.1 Die Idee der Spin-Skalierung

Spin-skalierte Methoden basieren auf der Idee, die Korrelationsenergie in zwei Beiträge aufzuteilen und diese separat zu skalieren. Ein Beitrag kommt durch die Wechselwirkung von Elektronen mit parallelem Spin, der andere durch die Wechselwirkung von Elektronen mit antiparallelem Spin zu Stande. Dieser SCS-Ansatz zielt darauf, die Genauigkeit der Ergebnisse zu verbessern und wurde zum ersten Mal von Grimme für MP2 vorgeschlagen. [26] Die Motivation hierfür ist die Tatsache, dass MP2 und andere Methoden zweiter Ordnung die Korrelationsenergie ungepaarter Elektronen überschätzen während für Elektronen mit gepaartem Spin eine zu niedrige Korrelationsenergie erhalten wird. Beim SCS-MP2 wird die Korrelationsenergie als

$$E_{\mathrm{SCS}} = c_{\mathrm{os}} E_{\mathrm{os}} + c_{\mathrm{ss}} E_{\mathrm{ss}} \tag{4.1}$$

berechnet, wobei E_{os} der Korrelationsbeitrag von Elektronen mit entgegengesetztem Spin und E_{ss} der Korrelationsbeitrag von Elektronen mit gleichgerichtetem Spin ist. Grimme schätzte die Größe der Skalierungsfaktoren zunächst anhand theoretischer Argumente ab, wobei er die Elektronenkorrelation in Systemen mit zwei Elektronen, wie He und H_2, betrachtete. Daraus leitete er $c_{\mathrm{os}} \approx 1.2$ ab und schätze c_{ss} auf 0.2 bis 0.4. Die exakten Skalierungsfaktoren c_{os} und c_{ss} wurden empirisch bestimmt. In Ref. [26] wurde dazu die Abweichung der SCS-MP2-Ergebnisse für Reaktionsenergien von genauen Referenzrechnungen minimiert und damit $c_{\mathrm{os}} = 1.2$ und $c_{\mathrm{ss}} = 1/3$ erhalten. Eine allgemeine, störungstheoretische Betrachtung von spin-skalierten Ansätzen von R. Fink wird in Ref. [59] vorgestellt.

Motiviert durch die Tatsache, dass der Skalierungsfaktor der gleichgerichten Spins deutlich kleiner ist als der der entgegengerichteten Spinbeiträge, schlugen Jung *et al.* den SOS-Ansatz für MP2 vor. [28] Dabei wird die Korrelationsenergie der gleichgerichteten Spins

komplett vernachlässigt und nur noch der Beitrag von Elektronen mit entgegengesetzten Spins skaliert. Die Korrelationsenergie wird im Rahmen von SOS-MP2 über

$$E_{\mathrm{SOS}} = c_{\mathrm{os}} E_{\mathrm{os}} \tag{4.2}$$

bestimmt. Dabei muss der Skalierungsfaktor c_{os} entsprechend angepasst werden. In Ref. [28] wurde – wieder durch Minimierung der Abweichung der SOS-MP2-Ergebnisse von genauen Referenzdaten – ein Skalierungsfaktor von $c_{\mathrm{os}} = 1.3$ erhalten. SOS-MP2 liefert Ergebnisse, die in ihrer Genauigkeit fast der von unskaliertem MP2 entsprechen, und kann mit reduzierten Rechenkosten implementiert werden. [28,37] Dies wird möglich, da für den SOS-Ansatz der Austauschbeitrag zu den Integralen wegfällt. Während die Energie für unskaliertes MP2 durch

$$E_{\mathrm{MP2}} = -\sum_{ai \leq bj} \frac{[2(ai|bj) - (bi|aj)](ai|bj)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} \tag{4.3}$$

gegeben ist, wird die Energie für SOS-MP2 über

$$E_{\text{SOS-MP2}} = -c_{\mathrm{os}} \sum_{ai \leq bj} \frac{(ai|bj)^2}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} \tag{4.4}$$

berechnet. Um einen Algorithmus zu erhalten, dessen Rechenkosten mit der vierten Potenz der Systemgröße ($O(N^4)$) skalieren, muss man die im Energieausdruck auftretenden Orbitalenergienenner so zerlegen, dass sich die Indizes a und i entsprechend

$$\frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} \approx \sum_{z}^{N_z} \nu^z(\epsilon_a, \epsilon_i) \cdot \nu^z(\epsilon_b, \epsilon_j) \tag{4.5}$$

von den Indizes b und j separieren lassen. Wendet man zusätzlich die in Gl. (3.18) eingeführte RI-Näherung für die Vierindex-Integrale an, kann man die Energie für SOS-MP2 als

$$E_{\text{SOS-MP2}} = -c_{\mathrm{os}} \sum_{z}^{N_z} \sum_{QP} \left(N_z^{QP}\right)^2 \tag{4.6}$$

mit

$$N_z^{QP} = \sum_{bj} B_{bj}^{Q} B_{bj}^{P} \nu^z(\epsilon_b, \epsilon_j) \tag{4.7}$$

ausdrücken. Wenn der Zerlegungsrang N_z aus Gl. (4.5) unabhängig von der Systemgröße ist, skalieren die die Kosten für die Berechnung der SOS-MP2-Energie entsprechend Gl. (4.6) und (4.7) nur mit der vierten Potenz der Systemgröße.

4.2 Das SOS-CC2-Modell

Die Grundzustandsenergie für SOS-CC2 [39] ist durch

$$E_{\text{SOS-CC2}} \quad = \quad \langle \mathrm{HF}|\tilde{\hat{H}} + c_{\mathrm{os}}[\tilde{\hat{H}}, \hat{T}_2^{\mathrm{os}}]|\mathrm{HF}\rangle \tag{4.8}$$

gegeben, wobei $\tilde{\hat{H}}$ in Gl. (3.3) gegeben und $\hat{T}_2^{\mathrm{os}}$ ein Doppelanregungsoperator ist, der auf zwei Elektronen mit unterschiedlichen Spins wirkt.
Die Wellenfunktionsparameter werden über die SOS-CC2-Amplitudengleichungen

$$\Omega_{\mu_1}^{\mathrm{SOS}} = \langle \mu_1 | \tilde{\hat{H}} + c_{\mathrm{os}}[\tilde{\hat{H}}, \hat{T}_2^{\mathrm{os}}] | \mathrm{HF} \rangle = 0, \tag{4.9}$$

$$\Omega_{\mu_2}^{\mathrm{SOS}} = \langle \mu_2^{\mathrm{os}} | \tilde{\hat{H}} + [\hat{F}, \hat{T}_2^{\mathrm{os}}] | \mathrm{HF} \rangle = 0 \tag{4.10}$$

bestimmt. Dabei sind μ_1 einfach angeregte Determinanten und μ_2^{os} doppelt angeregte Determinanten, die von $\hat{T}_2^{\mathrm{os}}$ generiert werden. Das SOS-CC2-Modell ist so definiert, dass eine Vernachlässigung der Einfachanregungen zum SOS-MP2-Modell führt. In Gl. (4.8) für die Grundzustandsenergie wird der Skalierungsfaktor auf den Beitrag $[\tilde{\hat{H}}, \hat{T}_2^{\mathrm{os}}]$ angewendet, der in zweiter Ordnung Störungstheorie zur Korrelationsenergie beiträgt. Entsprechend wird in Gl. (4.9) für die Clusteramplituden der Einfachanregungen dieser Beitrag ebenso skaliert. In Gl. (4.10) für die Doppelanregungsbeiträge zu den Clusteramplituden wird – analog zu SOS-MP2 – kein Skalierungsfaktor angewendet.
Vertikale Anregungsenergien werden als Eigenwerte der SOS-CC2-Jacobimatrix

$$\mathbf{A}^{\mathrm{SOS}} = \begin{pmatrix} \langle \mu_1 | [(\tilde{\hat{H}} + c_{\mathrm{os}}[\tilde{\hat{H}}, \hat{T}_2^{\mathrm{os}}]), \hat{\tau}_{\nu_1}] | \mathrm{HF} \rangle & \langle \mu_1 | c_{\mathrm{os}}[\tilde{\hat{H}}, \hat{\tau}_{\nu_2}^{\mathrm{os}}] | \mathrm{HF} \rangle \\ \langle \mu_2^{\mathrm{os}} | [\tilde{\hat{H}}, \hat{\tau}_{\nu_1}] | \mathrm{HF} \rangle & \langle \mu_2^{\mathrm{os}} | [\hat{F}, \hat{\tau}_2^{\mathrm{os}}] | \mathrm{HF} \rangle \end{pmatrix} \tag{4.11}$$

erhalten. Für SOS-CC2 kann man – genauso wie für unskaliertes CC2 – ein effektives Eigenwertproblem entsprechend Gl. (3.27) erhalten. Dabei wird die effektive Jacobimatrix entsprechend Gl. (3.10) aus der SOS-CC2-Jacobimatrix generiert. Der Skalierungsfaktor c_{os} ist damit im Eigenwertproblem implizit über die SOS-CC2-Jacobimatrix aus Gl. (4.11) enthalten. Um die Anwendung des Skalierungsfaktors bei der Lösung des Eigenwertproblems zu verdeutlichen, kann man nicht-skalierte Matrizen A^{ns} einführen, die zwar aus $\hat{T}_2^{\mathrm{os}}$ berechnet werden, aber den Skalierungsfaktor noch nicht enthalten. Wenn man zusätzlich $A_{\mu_1\nu_1}$ in einen von $\hat{T}_2^{\mathrm{os}}$ abhängigen Teil $A_{\mu_1\nu_1}^{(2)}(\hat{T}_2^{\mathrm{os}})$ und einen Teil $A_{\mu_1\nu_1}^{(0)}$ aufteilt, kann man die effektive Jacobimatrix aus Gl. (3.10) als

$$A_{\mu_1\nu_1}^{\mathrm{eff,SOS}} = A_{\mu_1\nu_1}^{(0)} + c_{\mathrm{os}} \left\{ A_{\mu_1\nu_1}^{(2),\mathrm{ns}}(\hat{T}_2^{\mathrm{os}}) - \sum_{\gamma_2} \frac{A_{\mu_1\gamma_2}^{\mathrm{ns}} A_{\gamma_2\nu_1}^{\mathrm{ns}}}{\epsilon_{\gamma_2} - \omega} \right\} \tag{4.12}$$

ausdrücken. In Gl. (4.12) berücksichtigt $A_{\mu_1\nu_1}^{(2),\mathrm{ns}}(\hat{T}_2^{\mathrm{os}})$ die Korrelationsbeiträge aus dem Grundzustand und der letzte Term beschreibt die Korrelationseffekte im angeregten Zustand. Rhee und Head-Gordon verwenden in ihrem SOS-CIS(D)-Modell [29] unterschiedliche Skalierungsfaktoren für die Beiträge aus Grund- und angeregtem Zustand. Verallgemeinert man den Ansatz der Spin-Skalierung entsprechend

$$A_{\mu_1\nu_1}^{\mathrm{eff,SOS}} = A_{\mu_1\nu_1}^{(0)} + c_{\mathrm{os}}^{\mathrm{gz}} A_{\mu_1\nu_1}^{(2),\mathrm{ns}}(\hat{T}_2^{\mathrm{os}}) - c_{\mathrm{os}}^{\mathrm{ex}} \sum_{\gamma_2} \frac{A_{\mu_1\gamma_2}^{\mathrm{ns}} A_{\gamma_2\nu_1}^{\mathrm{ns}}}{\epsilon_{\gamma_2} - c_\omega \omega} \tag{4.13}$$

kann man daraus das SOS-CIS(D)-Modell von Rhee und Head-Gordon erhalten. In Ref. [29] wurde für SOS-CIS(D) der Skalierungsfaktor für den Grundzustand $c_{\mathrm{os}}^{\mathrm{gz}} = 1.3$ aus dem SOS-MP2-Modell übernommen und der Skalierungsfaktor für den angeregten Zustand aus dem Vergleich mit experimentellen Daten als $c_{\mathrm{os}}^{\mathrm{ex}} = 1.51$ bestimmt. Zusätzlich wurde in Gl. (4.13) ein Dämpfungsfaktor c_ω für die Frequenz eingeführt, für den in Ref. [29] $c_\omega = 0$ vorgeschlagen wird.
In dieser Arbeit werden in allen Fällen die gleichen Skalierungsfaktoren für den Grund- und angeregten Zustand $c_{\mathrm{os}}^{\mathrm{ex}} = c_{\mathrm{os}}^{\mathrm{gz}} = 1.3$ verwendet und kein Dämpfungsfaktor verwendet. Mit dieser Parametrisierung wurde die Genauigkeit von SOS-CC2 in einer vorangegangenen Studie von Hellweg *et al.* [39] untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Genauigkeit von SOS-CC2 fast der von unskaliertem CC2 entspricht. SOS-CC2 kann allerdings – analog zu SOS-MP2 – mit einem reduzierten Skalierungsverhalten implementiert werden. Für SOS-CC2 fällt der Austauschbeitrag zu den Doppelanregungsamplituden weg. Zur Berechnung der Grundzustandsenergie wird z. B. ein Y-Intermediat benötigt, das mit unskaliertem CC2 aus einer Coulomb-Austausch-Kombination der Clusteramplituden berechnet wird (vgl. Gl. (3.21)). Für SOS-CC2 vereinfacht sich diese Berechnung zu

$$Y_{ai}^{Q} = c_{\mathrm{os}} \sum_{bj} t_{aibj} B_{bj}^{Q}. \tag{4.14}$$

Um einen niedrig-skalierenden Algorithmus zu erhalten, muss man die Energienenner im Ausdruck für die Clusteramplituden aus Gl. (3.19) entsprechend Gl. (4.5) zerlegen. Damit erhält man einen Ausdruck

$$t_{aibj} = -\sum_{z}^{N_z} \sum_{P} \hat{B}_{ai}^{P} \nu^{z}(\epsilon_a, \epsilon_i) \cdot \hat{B}_{bj}^{P} \nu^{z}(\epsilon_b, \epsilon_j) \tag{4.15}$$

für die Clusteramplituden. Setzt man Gl. (4.15) in den Ausdruck für das Y-Intermediat aus Gl. (4.14) ein, kann man die Reihenfolge der Summationen über die Auxiliarbasisfunktionen P und die Orbitalindizes bj vertauschen und erhält

$$Y_{ai}^{Q} = -c_{\mathrm{os}} \sum_{z}^{N_z} \sum_{P} N_{z}^{QP} \hat{B}_{ai}^{P} \nu^{z}(\epsilon_a, \epsilon_i) \tag{4.16}$$

mit

$$N_{z}^{QP} = \sum_{bj} B_{bj}^{Q} \hat{B}_{bj}^{P} \nu^{z}(\epsilon_b, \epsilon_j). \tag{4.17}$$

Die Kosten für die Berechnung von N_z^{QP} und Y_{ai}^{Q} entsprechend Gl. (4.17) und Gl. (4.16) skalieren nur noch mit der vierten Potenz der Systemgröße.
Entsprechend lässt sich das Y-Intermediat aus Gl. (3.32), das für die Lösung des rechten Eigenwertproblem benötigt wird, im Rahmen von SOS-CC2 als

$$\bar{Y}_{ai}^{Q} = c_{\mathrm{os}} \sum_{bj} R_{aibj} B_{bj}^{Q} \tag{4.18}$$

ausdrücken. Für das Intermediat $\bar{Y}_{ai}^{Q}$ aus Gl. (4.18) sowie alle anderen Y-Intermediate aus Tab. A.6 lässt sich analog zu Gl. (4.16) ein Algorithmus entwickeln, dessen Kosten nur mit der vierten Potenz der Systemgröße skalieren.

4.3 SOS-CC2-Gradienten

Zur Berechnung von analytischen Gradienten werden Einteilchen- und Zweiteilchendichten benötigt, die für unskaliertes CC2 in Kapitel 3.6 eingeführt wurden. Die Anwendung des Skalierungsfaktors in den Ausdrücken für die Dichten soll anhand der Einteilchen- und Zweiteilchen-A-Dichte veranschaulicht werden, die für unskaliertes CC2 in Gl. (3.54) und Gl. (3.55) gegeben sind. Für SOS-CC2 werden diese Ausdrücke zu

$$\begin{aligned} D_{pq}^{F,A}(\bar{E},E) &= \sum_{\mu_1\nu_1} \bar{E}_{\mu_1}\langle \mathrm{HF}|[\tau_{pq},\tau_{\nu_1}] + [[\tau_{pq},\tau_{\nu_1}],T_1]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_1} \\ &\quad + \sum_{\mu_1\nu_2} \bar{E}_{\mu_1}\langle \mu_1|c_{\mathrm{os}}[\tau_{pq},\tau_{\nu_2}^{\mathrm{os}}]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_2} \\ &\quad + \sum_{\mu_2\nu_2} \bar{E}_{\mu_2}\langle \mu_2^{\mathrm{os}}|[\tau_{pq},\tau_{\nu_2}^{\mathrm{os}}]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_2} \end{aligned} \tag{4.19}$$

für die Einteilchendichte und zu

$$\begin{aligned} \hat{d}_{pqrs}^{\mathrm{nsep},A}(\bar{E},E) &= \sum_{\mu_1\nu_1} \bar{E}_{\mu_1}\langle \mu_1|[\tilde{\tau}_{pqrs},\tau_{\nu_1}] + c_{\mathrm{os}}[[\tilde{\tau}_{pqrs},\tau_{\nu_1}],T_2^{\mathrm{os}}]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_1} \\ &\quad + \sum_{\mu_1\nu_2} \bar{E}_{\mu_1}\langle \mu_1|c_{\mathrm{os}}[\tilde{\tau}_{pqrs},\tau_{\nu_2}^{\mathrm{os}}]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_2} \\ &\quad + \sum_{\mu_2\nu_1} \bar{E}_{\mu_2}\langle \mu_2^{\mathrm{os}}|[\tilde{\tau}_{pqrs},\tau_{\nu_1}]|\mathrm{HF}\rangle E_{\nu_1} \end{aligned} \tag{4.20}$$

für die Zweiteilchendichte. Dabei ist $\tilde{\tau}_{pqrs}$ in Gl. (3.51) definiert. Wie in Abschnitt 3.6 erläutert, sind die zeitbestimmenden Schritte bei der Berechnung der Einteilchendichte $D_{pq}^{F,A}$ wieder die Berechnung der Doppelanregungsamplituden und deren Kontraktion zu den Beiträgen P_{ij}, P_{ab} und $\bar{C}_{ai}$. Für unskaliertes CC2 ist $\bar{C}_{ai}$ in Gl. (3.58) gegeben. Bei der Berechnung von $\bar{C}_{ai}$ mit SOS-CC2 wird die Coulomb-Austausch-Kombination des rechten Eigenvektors durch die Skalierung mit c_{os} ersetzt:

$$\bar{C}_{ai} = c_{\mathrm{os}} \sum_{bj} E_{aibj}\bar{E}_{bj}. \tag{4.21}$$

In Gl. (4.21) tritt nur ein Energienenner auf, so dass sich ein $O(N^4)$-skalierender Algorithmus für die Berechnung von $\bar{C}_{ai}$ analog zu dem für das Y-Intermediat aus Gl. (4.16) entwickeln lässt.

Bei der Berechnung von P_{ij} und P_{ab} entsprechend Gl. (3.56) und (3.57) ist mit unskaliertem CC2 in den linken Eigenvektoren $\bar{E}_{aibj}$ eine Coulomb-Austausch-Kombination der Doppelanregungsamplituden

$$\bar{E}_{aibj} = -\frac{2(ai\breve{|}bj) - (aj\breve{|}bi) + S_{ij}^{ab}\left(2\hat{F}_{ia}\bar{E}_{bj} - \hat{F}_{ja}\bar{E}_{bi}\right)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j + \omega} \tag{4.22}$$

enthalten. Dabei ist der Symmetrisierungoperator S_{ij}^{ab} durch

$$S_{ij}^{ab}(\hat{F}_{ai}L_{bj}) = \hat{F}_{ia}L_{bj} + L_{ai}\hat{F}_{jb} \tag{4.23}$$

gegeben. Für SOS-CC2 reduziert sich der Ausdruck für die linken Eigenvektoren zu

$$\bar{E}_{aibj} = -c_{\mathrm{os}}\frac{(ai\breve{|}bj) + S_{ij}^{ab}\left(\hat{F}_{ia}\bar{E}_{bj}\right)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j + \omega}\ . \tag{4.24}$$

Das Gleiche gilt auch für alle anderen linken Doppelanregungsamplituden, aus denen weitere Dichten ausgerechnet werden (vgl. Tab. A.5).
Durch Zerlegung der Energienenner entsprechend Gl. (4.5) kann man für SOS-CC2 die linken und rechten Eigenvektoren – ähnlich wie die Clusteramplituden in Gl. (4.15) – auf die Form

$$\bar{E}_{aibj} = \sum_{Pz} \tilde{K}_{ai,z}^{P}\,\tilde{K}_{bj,z}^{P} \tag{4.25}$$

$$E_{aibj} = \sum_{Pz} K_{ai,z}^{P}\,K_{bj,z}^{P} \tag{4.26}$$

bringen. Dadurch lässt sich auch bei der Bildung der Dichtebeiträge P_{ij} und P_{ab} entsprechend Gl. (3.56) und (3.57) die Reihenfolge der Summationen über PQ und bk umsortieren. Die Berechnung von P_{ij}^{A} aus Gl. (3.56) wird über

$$P_{ij}^{A} = -c_{\mathrm{os}}\sum_{z_1z_2}\sum_{abk}\left(\sum_{P}\tilde{K}_{aj,z_1}^{P}\,\tilde{K}_{bk,z_1}^{P}\right)\left(\sum_{Q}K_{ai,z_2}^{Q}\,K_{bk,z_2}^{Q}\right) \tag{4.27}$$

$$= -c_{\mathrm{os}}\sum_{Qaz_2}\left(\sum_{Pz_1}\tilde{N}_{z_1z_2}^{PQ}\,\tilde{K}_{aj,z_1}^{P}\right)K_{ai,z_2}^{Q} \tag{4.28}$$

mit

$$\tilde{N}_{z_1z_2}^{PQ} = \sum_{bk}\tilde{K}_{bk,z_1}^{P}\,K_{bk,z_2}^{Q} \tag{4.29}$$

möglich. Der Rechenaufwand für die Bildung von P_{ij} entsprechend Gl. (4.28) skaliert nur noch mit der vierten Potenz der Systemgröße. Die Berechnung von P_{ab} lässt sich auf ähnliche Art und Weise umformen. In Gl. (4.28) tritt allerdings mit der Summation über

z_1 und z_2 eine doppelte Summe über den Zerlegungsrang auf, während die zeitbestimmenden Schritte bei der Energieberechnung nur eine einfache Summe über z enthalten (vgl. Gl. (4.16)). Das bedeutet, dass die Kosten für die Berechnung von P_{ij} entsprechend Gl. (4.28) quadratisch mit dem Zerlegungsrang skalieren. Mit der numerischen Laplace-Transformation wird in Kapitel 5 eine Zerlegung vorgestellt, mit der sich die Ausdrücke für die Dichte weiter vereinfachen lassen, so dass ihre Berechnung nur noch linear mit dem Zerlegungsrang skaliert.

Zusammenfassung

Die Idee von spin-skalierten Ansätzen ist es, eine wellenfunktionsbasierte Methode mit empirisch bestimmten Skalierungsfaktoren zu kombinieren. Der SCS-Ansatz zielt dabei auf die Verbesserung der Genauigkeit einer Methode, während der SOS-Ansatz mit reduzierten Rechenkosten implementiert werden kann, da der Austausch-Beitrag zu den Doppelanregungsamplituden wegfällt. Gleichzeitig liefern SOS-Ansätze Ergebnisse mit einer ähnlichen Genauigkeit wie die entsprechenden unskalierten Ansätze. Die Gleichungen für SOS-CC2 sind dabei – analog zu unskaliertem CC2 – so konstruiert, dass man durch Vernachlässigung der Einfachanregungen SOS-MP2 erhält.
Eine SOS-Variante von ADC(2) kann aus den SOS-CC2-Gleichungen auf die gleiche Art und Weise erhalten werden wie unskaliertes ADC(2) aus dem konventionellen CC2 hervorgeht. Der Zusammenhang zwischen den beiden Methoden ist in Abschnitt 3.2 beschrieben und kann im Detail in Ref. [55] nachgelesen werden.

5 Implementierung

Im Folgenden wird ein Algorithmus für SOS-CC2 vorgestellt, dessen Rechenkosten mit der vierten Potenz der Systemgröße ($O(N^4)$) skalieren. Dazu wird in Abschnitt 5.1 eine numerische Laplace-Transformation eingeführt, mit der die Orbitalenergienenner der Doppelanregungsbeiträge zerlegt werden können. In Abschnitt 5.2 wird erläutert, wie damit ein $O(N^4)$-skalierender Algorithmus für Energien von Grund- und angeregten Zuständen erhalten werden kann. Die Entwicklung eines Algorithmus zur Berechnung von Gradienten erfordert eine leicht modifizierte Vorgehensweise, die in Abschnitt 5.3 vorgestellt wird. Abschnitt 5.4 geht schließlich auf die Berechnung von Übergangsmomenten und Gradienten angeregter Zustände ein und zeigt die Analogie zum Algorithmus für den Grundzustandsgradienten auf.

5.1 Laplace-Transformation

Die Zerlegung der Orbitalenergienenner ϵ_{aibj} entsprechend Gl. (4.5) kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Eine Möglichkeit ist eine Cholesky-Zerlegung, wobei ϵ_{aibj} als symmetrische Matrix aufgefasst wird, die entsprechend

$$\epsilon_{aibj} \approx \sum_{\nu} L^{\nu}_{ai} L^{\nu}_{bj} \tag{5.1}$$

zerlegt wird. Dabei ergeben sich jedoch Schwierigkeiten bei der Berechnung von Einteilchendichten, wie in Abschnitt 5.3 diskutiert wird. Die Zerlegung der Energienenner soll daher in dieser Arbeit mit einer Laplace-Transformation

$$\frac{1}{\epsilon} = \int_0^{\infty} e^{-t\epsilon} dt \tag{5.2}$$

realisiert werden. Diese Transformation ist zunächst exakt. Um einen endlichen Zerlegungsrang zu erhalten, wird das Integral aus Gl. (5.2) durch numerische Integration angenähert:

$$\frac{1}{\epsilon} \approx \sum_{z}^{N_L} w_z \, e^{-t_z \epsilon} \; . \tag{5.3}$$

Damit kann man die Energienenner näherungsweise als

$$\frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} \approx \sum_{z}^{N_L} w_z \, e^{-t_z(\epsilon_a - \epsilon_i)} \cdot e^{-t_z(\epsilon_b - \epsilon_j)} \tag{5.4}$$

ausdrücken.
Die optimalen Stützstellen t_z und Gewichte w_z für die numerische Integration in Gl. (5.3) werden durch Minimierung der quadratischen Abweichung

$$F^{\mathrm{Lap}} = \int_{\Delta\epsilon_{\min}}^{\Delta\epsilon_{\max}} \left(\frac{1}{\epsilon} - \sum_{z}^{N_L} w_z \, e^{-t_z \epsilon} \right)^2 d\epsilon \; , \tag{5.5}$$

d. h. durch die Forderungen

$$\frac{\partial F^{\mathrm{Lap}}}{\partial t_z} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial F^{\mathrm{Lap}}}{\partial \omega_z} = 0 \tag{5.6}$$

bestimmt. Für die Bestimmung der nicht-linearen Parameter t_z wurde ein Simplex-Algorithmus [60] implementiert. Dabei wird ausgenutzt, dass die numerische Integration nicht im ganzen Intervall $[0, \infty]$ eine gute Näherung sein muss, sondern nur in dem Bereich, in dem tatsächlich Energienenner auftreten. Dieses Intervall wird im Folgenden mit $[\Delta\epsilon_{\min}, \Delta\epsilon_{\max}]$ bezeichnet. Dabei wird die untere Intervallgrenze

$$\Delta\epsilon_{\min} = 2\,(\epsilon_{\mathrm{LUMO}} - \epsilon_{\mathrm{HOMO}}) \tag{5.7}$$

aus den Orbitalenergien ϵ des höchsten, besetzten Orbitals (HOMO) und des tiefsten, unbesetzten Orbitals (LUMO) ausgerechnet. Die obere Intervallgrenze

$$\Delta\epsilon_{\max} = 2\,(\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min}) \tag{5.8}$$

wird aus den höchsten und tiefsten auftretenden Orbitalenergien $\epsilon_{\max}$ und $\epsilon_{\min}$ bestimmt. Die Anzahl der Stützstellen für eine gegebene Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation aus Gl. (5.3) ist damit nur von den Intervallgrenzen $\Delta\epsilon_{\min}$ und $\Delta\epsilon_{\max}$ abhängig, die wiederum nicht von der Systemgröße beeinflusst werden.
Sind die optimalen Stützstellen t_z bekannt, kann man die zugehörigen Gewichte w_z, die F^{Lap} minimieren, durch Lösen des linearen Gleichungssystems

$$\mathbf{B}\,\vec{w} = \vec{a} \tag{5.9}$$

erhalten, wobei

$$a_i = \int_{\Delta\epsilon_{\min}}^{\Delta\epsilon_{\max}} \frac{1}{\epsilon}\, e^{\epsilon\, t_i} d\epsilon \tag{5.10}$$

und

$$B_{ij} = \int_{\Delta\epsilon_{\min}}^{\Delta\epsilon_{\max}} e^{\epsilon\,(t_i + t_j)} d\epsilon \tag{5.11}$$

ist. Damit lässt sich die Fehlerfunktion als

$$F^{\mathrm{Lap}} = -\frac{1}{\Delta\epsilon_{\max}} + \frac{1}{\Delta\epsilon_{\min}} - 2\,\vec{w}\cdot\vec{a} + \vec{w}\cdot\mathbf{B}\cdot\vec{w}. \tag{5.12}$$

ausdrücken. Das in diesem Abschnitt beschriebene Verfahren wurde schon von Almlöf und Häser in den Referenzen [14–16] zur Berechnung von MP2-Energien in einer lokalisierten Orbitalbasis verwendet. Alternative Wege zur Bestimmung der optimalen Stützstellen t_z und Gewichte w_z der numerischen Laplace-Transformation werden z. B. in den Referenzen [61, 62] diskutiert.

5.2 Energien für Grund- und angeregte Zustände

Mit der numerischen Laplace-Transformation, die in Abschnitt 5.1 beschrieben wurde, kann man die Clusteramplituden aus Gl. (3.19) als

$$t_{aibj} = -\sum_{z}^{n} w_z \sum_{P} \hat{B}_{ai}^{P}\, e^{-(\epsilon_a-\epsilon_i)\,t_z} \cdot \hat{B}_{bj}^{P}\, e^{-(\epsilon_b-\epsilon_j)\,t_z} \tag{5.13}$$

ausdrücken. Damit kann das Y-Intermediat aus Gl. (4.14), das für die Berechnung von Grundzustandsenergien benötigt wird, über

$$Y_{ai}^{Q} = -c_{\mathrm{os}} \sum_{z}^{n} w_z \sum_{P} N_z^{QP}\, \hat{B}_{ai}^{P} \cdot e^{-(\epsilon_a-\epsilon_i)\,t_z} \tag{5.14}$$

mit

$$N_z^{QP} = \sum_{bj} B_{bj}^{Q}\, \hat{B}_{bj}^{P}\, e^{-(\epsilon_b-\epsilon_j)\,t_z} \tag{5.15}$$

bestimmt werden. Die Berechnung von Y_{ai}^{Q} und N_z^{QP} entsprechend Gl. (5.14) und (5.15) skaliert jeweils mit $N_x^2 N_o N_v N_L$, wobei N_x die Anzahl der Auxiliarbasisfunktionen, N_o die Anzahl der besetzten und N_v die Anzahl der virtuellen Orbitale ist. N_L ist die Anzahl der Stützstellen für die numerische Laplace-Transformation und ist unabhängig von der Systemgröße. Der Rechenaufwand steigt also mit der vierten Potenz der Systemgröße.
Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, lässt sich die Grundzustandsvektorfunktion Ω_{ai} entsprechend Gl. (3.24) in vier verschiedene Beiträge aufteilen. Der Beitrag Ω_{ai}^{I}, der für SOS-CC2 durch

$$\Omega_{ai}^{I} = c_{\mathrm{os}} \sum_{bj} t_{aibj}\, \hat{F}_{bj} \tag{5.16}$$

gegeben ist, enthält dabei ebenfalls die Bildung der Doppelanregungsamplituden als zeitbestimmenden Schritt. Unter Verwendung von Gl. (5.13) für die Clusteramplituden kann man Ω_{ai}^{I} als

$$\Omega_{ai}^{I} = -c_{\mathrm{os}} \sum_{z}^{n} w_z \sum_{Q} n_z^{Q}\, \hat{B}_{ai}^{Q}\, e^{-(\epsilon_a-\epsilon_i)\,t_z} \tag{5.17}$$

mit

$$n_z^{Q} = \sum_{bj} \hat{F}_{bj}\, \hat{B}_{bj}^{Q}\, e^{-(\epsilon_b-\epsilon_j)\,t_z} \tag{5.18}$$

ausdrücken. Die Berechnung von Ω^I_{ai} und n^Q_z entsprechend Gl. (5.17) und Gl. (5.18) skaliert jeweils mit $N_x N_o N_v N_L$, d. h. mit der dritten Potenz der Systemgröße. Abgesehen von den hier vorgestellten Modifikationen werden alle weiteren Schritte zur Berechnung von Ω_{ai} wie beim konventionellen Algorithmus ausgeführt.
Wie in Abschnitt 3.4 diskutiert, sind die zeitbestimmenden Schritte bei der Berechnung von Anregungsenergien und dem Lösung der Grundzustandsgleichungen sehr ähnlich. Der Doppelanregungsteil des rechten Versuchsvektors aus Gl. (3.31) kann ähnlich wie die Clusteramplituden in Gl. (5.13) mit Hilfe einer Laplace-Transformation zerlegt werden. Damit lässt sich für SOS-CC2 das Intermediat $\bar{Y}$ aus Gl. (4.18) und der Beitrag

$$\sigma^I_{ai} = c_{\text{os}} \sum_{bj} \left(R_{aibj}\, \hat{F}_{bj} + t_{aibj}\, \bar{F}_{bj} \right) \tag{5.19}$$

zum transformierten Versuchsvektor σ_{ai} – analog zum Vorgehen bei den Grundzustandsgleichungen – mit einem Algorithmus berechnen, der mit der vierten Potenz der Systemgröße skaliert und in Abb. 5.1 skizziert ist.
Die Berechnung von σ^0_{ai} aus Tab. A.7 erfordert zusätzlich die Intermediate $E^{(1)}_{ab}$ und $E^{(2)}_{ij}$. Diese Intermediate hängen nur vom Y-Intermediat des Grundzustands aus Gl. (5.14) ab und müssen nicht in jeder Iteration erneut berechnet werden.
Die zeitbestimmenden Schritte des SOS-CC2-Algorithmus mit numerischer Laplace-Transformation (LT-SOS-CC2) skalieren mit $N_x^2 N_o N_v N_L$, wie schon anhand von Gl. (5.14) und (5.15) diskutiert. Für Grundzustandsrechnungen ergibt sich dabei ein Vorfaktor von zwei, da ein N- und ein Y-Intermediat gebildet werden muss. Für die Lösung des Eigenwertproblems zur Berechnung angeregter Zustände müssen zwei N-Intermediate berechnet werden, die anschließend mit unterschiedlichen Dreiindex-Intermediaten zu $\bar{Y}$ kontrahiert werden, so dass man einen Vorfaktor von vier erhält.
Für konventionelles CC2 skalieren die zeitbestimmenden Schritte mit $N_x N_o^2 N_v^2$. Für den Grundzustand ergibt sich ein Vorfaktor von 1.5, da ein Y-Intermediat und die Clusteramplituden t_{aibj} gebildet werden müssen (vgl. Gl. (3.21) und (3.19)), wobei für die Clusteramplituden die Symmetrie $t_{aibj} = t_{bjai}$ ausgenutzt werden kann, so dass sie nur für $i \geq j$ berechnet werden müssen. Für angeregte Zustände müssen $\bar{Y}$ und der Doppelanregungsteil des rechten Versuchsvektors ausgerechnet werden (vgl. Gl. (3.32) und (3.31)). Der rechte Versuchsvektor wird dabei durch zwei Kontraktionen von Dreiindex-Intermediaten gebildet. Dabei kann ebenfalls die $R_{aibj} = R_{bjai}$ ausgenutzt werden Zusätzlich müssen die Clusteramplituden t_{aibj} für die Berechnung von σ^I_{ai} gebildet werden (vgl. Tab. A.7). Daraus ergibt sich ein Vorfaktor von 2.5.
Nutzt man aus, dass für die meisten Basissätze $N_x \approx 3N_v$ ist, ist das Verhältnis zwischen dem $O(N^4)$- und dem $O(N^5)$-skalierenden Algorithmus proportional zu N_L/N_o mit einem Vorfaktor von 4 für Grundzustandsrechnungen und einem Vorfaktor von 4.8 für die Lösung des Eigenwertproblems. Geht man davon aus, dass die Anzahl der Laplace-Stützstellen N_L unabhängig von der Systemgröße ist, nehmen die Einsparungen an Rechenzeit durch die

Schleife über z

Schleife über J

lese B^P_{bj}, $\hat{B}^Q_{bj}$, $\bar{B}^Q_{bj}$ für $j \in J$

$\hat{K}^Q_{bj,z} \leftarrow \hat{B}^Q_{bj} \cdot e^{-t_z\,(\epsilon_b - \epsilon_j - \omega)}$

$N^{PQ}_z \leftarrow \sum_{bj} \hat{K}^Q_{bj,z}\, B^P_{bj}$

$n^Q_z \leftarrow \sum_{bj} \hat{K}^Q_{bj,z}\, \hat{F}_{jb}$

$\bar{n}^Q_z \leftarrow \sum_{bj} \hat{K}^Q_{bj,z}\, \bar{F}_{jb}$

$\bar{K}^Q_{bj,z} \leftarrow \bar{B}^Q_{bj} \cdot e^{-t_z\,(\epsilon_b - \epsilon_j - \omega)}$

$\bar{N}^{PQ}_z \leftarrow \sum_{bj} \bar{K}^Q_{bj,z}\, B^P_{bj}$

$\bar{n}^Q_z \leftarrow + \sum_{bj} \bar{K}^Q_{bj,z}\, \hat{F}_{jb}$

beende Schleife über J

skaliere N^{PQ}_z, $\bar{N}^{PQ}_z$, n^Q_z, $\bar{n}^Q_z$ mit $-c_{\mathrm{os}} w_z$

Schleife über I

lese $\bar{Y}^P_{ai}$ für $i \in I$

lese $\hat{B}^Q_{bj}$, $\bar{B}^Q_{bj}$ für $j \in J$

$\bar{K}^Q_{ai,z} \leftarrow \bar{B}^Q_{ai} \cdot e^{-t_z\,(\epsilon_a - \epsilon_i - \omega)}$

$\bar{Y}^P_{ai} \leftarrow \sum_{Q,z} N^{PQ}_z\, \bar{K}^Q_{ai,z}$

$\sigma^I_{ai} \leftarrow \sum_{Q,z} n^Q_z\, \bar{K}^Q_{ai,z}$

$\hat{K}^Q_{ai,z} \leftarrow \hat{B}^Q_{ai} \cdot e^{-t_z\,(\epsilon_a - \epsilon_i - \omega)}$

$\bar{Y}^P_{ai} \leftarrow + \sum_{Q,z} \bar{N}^{PQ}_z\, \hat{K}^Q_{ai,z}$

$\sigma^I_{ai} \leftarrow + \sum_{Q,z} \bar{n}^Q_z\, \hat{K}^Q_{ai,z}$

speichere $\bar{Y}^P_{ai}$ auf Platte

beende Schleife über I

beende Schleife über z

Abbildung 5.1 Algorithmus zur Berechnung eines linear mit der SOS-CC2-Jacobimatrix transformierten Versuchsvektors

Verwendung von LT-SOS-CC2 mit der Anzahl der besetzten Orbitale zu, was der Größe der betrachteten Moleküle entspricht.
Um eine noch genauere Abschätzung für die Rechenzeiten der beiden Algorithmen zu erhalten, können weitere $O(N^4)$-skalierende Schritte mit großem Vorzeichen in die Abschätzung einbezogen werden, deren Rechenkosten bei beiden Algorithmen gleich sind. Damit ergibt sich für Grundzustandsrechnungen ein Verhältnis der Rechenzeiten von $4(N_L + 1.3)/N_o$ und für die Lösung des Eigenwertproblems ein Verhältnis von $4.8(N_L + 0.6)/N_o$ zwischen dem $O(N^4)$- und dem $O(N^5)$-skalierenden Algorithmus.
Bei der Berechnung der Grundzustandsenergie mit LT-SOS-CC2 kann zusätzlich das benötigte N-Intermediat aus Gl. (5.15) in der letzten Iteration auf die Festplatte geschrieben und bei der Lösung des Eigenwertproblems wieder eingelesen werden. Dadurch verringern sich die Kosten für die Berechnung von Anregungsenergien mit LT-SOS-CC2 nochmal um 25%.

5.3 Grundzustandsgradienten

Die Implementierung eines Algorithmus mit $O(N^4)$-skalierenden Rechenkosten erfordert für die Doppelanregungsbeiträge zur Einteilchendichte eine leicht modifizierte Vorgehensweise, die in diesem Abschnitt zunächst anhand der Grundzustandsdichte erläutert werden sollen.
Im Folgenden sollen, um Verwechslungen zu vermeiden, die Lagrangemultiplikatoren des Grundzustands als $\bar{t}^{\mathrm{gz}}$ und die des angeregten Zustands als $\bar{t}^{\mathrm{ex}}$ gekennzeichnet werden. Dabei gilt weiterhin der Zusammenhang: $\bar{t}^{\mathrm{ex}} = \bar{t}^{\mathrm{gz}} + \bar{N}$.
Die Doppelanregungsbeiträge zur Einteilchendichte $D^{F,\xi}_{pq}(\bar{t})$ sind durch

$$P^{\xi}_{ij} = -\sum_{abk} \bar{t}_{ajbk} t_{aibk} \ , \tag{5.20}$$

$$P^{\xi}_{ab} = \sum_{ijc} \bar{t}_{aicj} t_{bicj} \ , \tag{5.21}$$

$$C_{ai} = c_{\mathrm{os}} \sum_{bj} t_{aibj} \bar{t}_{bj} \tag{5.22}$$

gegeben, wobei $\bar{t}$ beliebige Lagrangemultiplikatoren repräsentieren kann, die jeweils den Skalierungsfaktor c_{os} enthalten. Für die Berechnung des Grundzustandsgradienten wird die Einteilchendichte $D^{F,\xi}_{pq}(\bar{t}^{\mathrm{gz}})$ benötigt, die von den Lagrangemultiplikatoren des Grundzustands $\bar{t}^{\mathrm{gz}}$ abhängt. Die Doppelanregungsbeiträge zu den Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}^{\mathrm{gz}}$ erhält man als

$$\bar{t}^{\mathrm{gz}}_{aibj} = -c_{\mathrm{os}} \frac{(ai\tilde{|}bj)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} \tag{5.23}$$

mit den modifizierten Vierindex-Integralen

$$(ai\tilde{|}bj) = S^{ab}_{ij} \Big(\sum_{P} B^{P}_{ai} (B^{P}_{bj} + \breve{B}^{P}_{bj}) + \hat{F}_{ai} \bar{t}_{bj} \Big) \ . \tag{5.24}$$

Dabei sind die Intermediate $\breve{B}^P_{bj}$ vom Einfachanregungsteil der Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}^{\mathrm{gz}}_{\mu_1}$ abhängig und in Tab. A.2 definiert. S^{ab}_{ij} ist ein Symmetrisierungsoperator, der entsprechend

$$S^{ab}_{ij}(B^P_{ai}\breve{B}^P_{bj}) = B^P_{ai}\breve{B}^P_{bj} + \breve{B}^P_{ai}B^P_{bj} \tag{5.25}$$

wirkt. Die Doppelanregungsbeiträge zu den Clusteramplituden t_{aibj} sind in Gl. (3.19) gegeben und hängen von den Vierindex-Intermediaten $(ai\hat{|}bj)$ ab, die in Gl. (3.20) definiert sind. Mit den Lagrangemultiplikatoren des Grundzustands aus Gl. (5.23) und dem Ausdruck für die Clusteramplituden aus Gl. (3.19) kann der Doppelanregungsbeitrag zum besetzt/besetzt-Block der Einteilchendichte aus Gl. (5.20) als

$$P^{\xi}_{ij} = -c_{\mathrm{os}}\,\frac{1}{\epsilon_i-\epsilon_j}\sum_{abk}\left(\frac{1}{\epsilon_a-\epsilon_i+\epsilon_b-\epsilon_k}-\frac{1}{\epsilon_a-\epsilon_j+\epsilon_b-\epsilon_k}\right)(aj\tilde{|}bk)(ai\hat{|}bk) \tag{5.26}$$

ausgedrückt werden. Die Berechnung von P_{ij} anhand von Gl. (5.26) hat den Vorteil, dass man kein Produkt aus Energienennern zerlegen muss. Wie man in Gl. (4.27) erkennt, müsste man in diesem Fall über zwei Sätze von Stützstellen summieren, so dass der erforderliche Rechenaufwand mit N_L^2 skalieren würde. Das kann durch die im Folgenden beschriebene Vorgehensweise vermieden werden.
Um die Energienenner in Gl. (5.26) zu zerlegen, wird wieder eine numerische Laplace-Transformation verwendet, wie sie in Abschnitt 5.1 eingeführt wurde. Damit wird Gl. (5.26) zu

$$P^{\xi}_{ij} = -c_{\mathrm{os}}\sum_z w_z\left(\frac{e^{\epsilon_i t_z}-e^{\epsilon_j t_z}}{\epsilon_i-\epsilon_j}\sum_{abk}(aj\tilde{|}bk)(ai\hat{|}bk)e^{-(\epsilon_a+\epsilon_b-\epsilon_k)t_z}\right). \tag{5.27}$$

Eine Transformation der Energienenner, wie sie in Gl. (5.27) erfolgt, ist unter Verwendung einer Cholesky-Zerlegung nicht möglich, da mit der Cholesky-Zerlegung nur Indexpaare ai und bj voneinander getrennt werden können. Eine Separation einzelner Indizes i bzw. j ist mit einer Cholesky-Zerlegung jedoch nicht möglich. In dem Ausdruck aus Gl. (5.27), der mit Hilfe der Laplace-Transformation erhalten wurde, kann der Vorfaktor der Summation über a, b und k als

$$g^z_{ij} = \frac{e^{\epsilon_i t_z}-e^{\epsilon_j t_z}}{\epsilon_i-\epsilon_j} = t_z\,e^{(\epsilon_i+\epsilon_j)\,t_z/2}\,\frac{\sinh[(\epsilon_i-\epsilon_j)\,t_z/2]}{(\epsilon_i-\epsilon_j)\,t_z/2} \tag{5.28}$$

formuliert werden. Der Faktor g^z_{ij} ist eine stetige Funktion der Orbitalenergien ϵ_i und ϵ_j und ist, wie in Abb. 5.2 erkennbar, auch im Limit $\epsilon_i-\epsilon_j\to 0$ definiert und gut numerisch integrierbar. Dadurch können numerische Instabilitäten bei der Berechnung von P_{ij}, wie sie in Abschnitt 3.7 diskutiert werden, vermieden werden. [16]
Verwendet man die RI-Dreiindex-Intermediate, kann

$$P^{\xi}_{ij} = -\sum_{Qaz} g^z_{ij}\,\breve{Y}^Q_{aiz}\,\hat{B}^Q_{aj}\cdot e^{-\epsilon_a t_z} \tag{5.29}$$

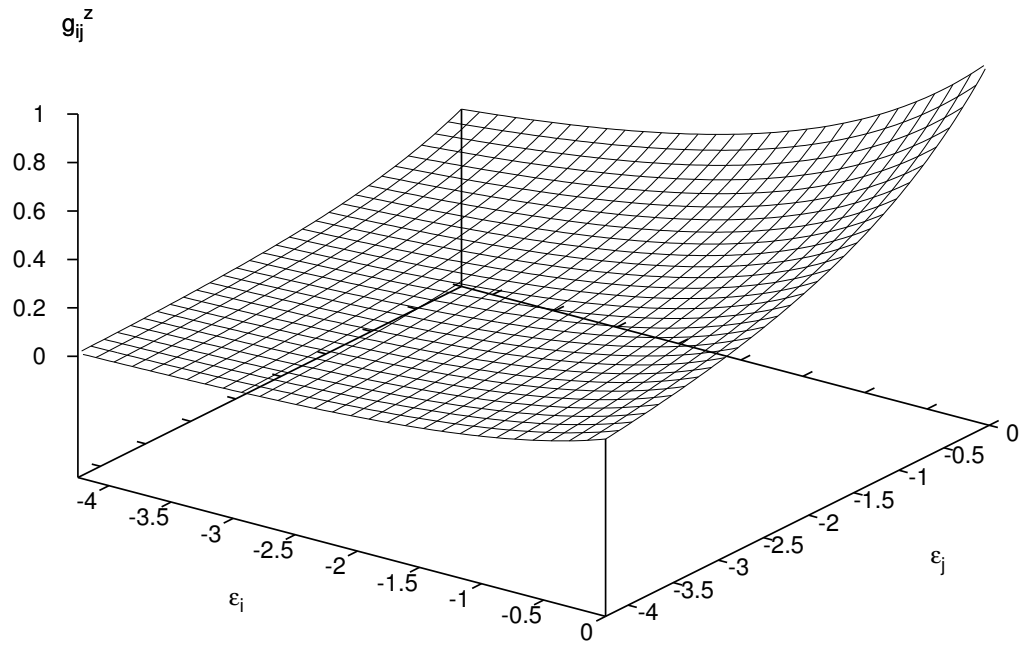


Abbildung 5.2 Auftragung von g_{ij}^z aus Gl. (5.28) in Abhängigkeit der Orbitalenergien ϵ_i und ϵ_j und mit $t_z = 1$. Man erkennt, dass g_{ij}^z eine stetige Funktion der Orbitalenergien ϵ_i und ϵ_j ist. Die von links nach rechts verlaufende Diagonale des gezeigten Quadranten repräsentiert den Wertebereich für $\epsilon_i \approx \epsilon_j$. Man erkennt, dass g_{ij}^z auch im Limit $\epsilon_i - \epsilon_j \to 0$ definiert und gut numerisch integrierbar ist.

aus einem Y-Intermediat berechnet werden, das eine ähnliche Form wie die Intermediate zur Berechnung von Energien hat:

$$\breve{Y}_{aiz}^{Q} = -c_{\mathrm{os}} w_z \sum_{P} \left(N_z^{QP} (B_{ai}^{P} + \breve{B}_{ai}^{P}) + \breve{N}_z^{QP}\, B_{ai}^{P} \right) + n_z^{Q} \bar{t}_{ai} + \breve{n}_z^{Q} \hat{F}_{ai} \ . \tag{5.30}$$

Dabei ist N_z^{QP} in Gl. (5.15) und n_z^Q in Gl. (5.18) gegeben und die weiteren Intermediate sind als

$$\breve{N}_z^{QP} = \sum_{bj} (B_{bj}^{P} + \breve{B}_{bj}^{P}) \hat{B}_{bj}^{Q}\, e^{-(\epsilon_b - \epsilon_j)\, t_z} \ , \tag{5.31}$$

$$\breve{n}_z^{Q} = \sum_{bj} \bar{t}_{bj}\, \hat{B}_{bj}^{Q}\, e^{-(\epsilon_b - \epsilon_j)\, t_z} \tag{5.32}$$

definiert. Mit Hilfe von $\breve{Y}_{aiz}^{Q}$ kann ebenfalls der Doppelanregungsbeitrag P_{ab}^{ξ} virtuell/virtuell-Block der Einteilchendichte berechnet werden:

$$P_{ab}^{\xi} = \sum_{Qiz} g_{ab}^{z}\ \breve{Y}_{aiz}^{Q}\ \hat{B}_{bi}^{Q} \cdot e^{\epsilon_i\, t_z} \ , \tag{5.33}$$

wobei g_{ab}^{z} als

$$g_{ab}^{z} = -\frac{e^{-\epsilon_a t_z} - e^{-\epsilon_b t_z}}{\epsilon_a - \epsilon_b} = t_z\, e^{-(\epsilon_a+\epsilon_b)\, t_z/2}\, \frac{\sinh[(\epsilon_a - \epsilon_b)\, t_z/2]}{(\epsilon_a - \epsilon_b)\, t_z/2} \tag{5.34}$$

definiert ist. [16] Die verbleibenden Doppelanregungsbeiträge aus Gl. (5.22) können über

$$C_{ai} = -c_{\mathrm{os}} \sum_{Qz} w_z\, \breve{n}_z^Q\, \hat{B}_{bj}^Q\, e^{-(\epsilon_b - \epsilon_j)\, t_z} \tag{5.35}$$

erhalten werden. Das Intermediat $\breve{Y}_{aiz}^Q$ aus Gl. (5.30) hängt noch von den Laplace-Stützstellen ab. Für die Berechnung der Zweiteilchendichte Δ_{pq}^P (vgl. Gl. (3.63)) wird ein Intermediat

$$\breve{Y}_{ai}^Q(\bar{t}^{\mathrm{gz}}) = \sum_{bj} \bar{t}_{aibj}^{\mathrm{gz}} \hat{B}_{bj}^Q \tag{5.36}$$

benötigt, das durch Summation von $\breve{Y}_{aiz}^Q$ über die Laplace-Stützstellen erhalten werden kann:

$$\breve{Y}_{ai}^Q(\bar{t}^{\mathrm{gz}}) = \sum_{z} \breve{Y}_{aiz}^Q\, e^{-(\epsilon_a - \epsilon_i)\, t_z}\ . \tag{5.37}$$

Um alle zeitbestimmenden Schritte bei der Bildung von Δ_{pq}^P mit $O(N^4)$-skalierenden Rechenkosten zu erhalten, wird zusätzlich die Berechnung von

$$\tilde{Y}_{ai}^Q(t) = c_{\mathrm{os}} \sum_{bj} t_{aibj} \breve{B}_{bj}^P \tag{5.38}$$

modifiziert. Dieses Intermediat kann auf ähnliche Art und Weise bestimmt werden wie die Y-Intermediate bei der Energieberechnung:

$$\tilde{Y}_{ai}^P(t) = -c_{\mathrm{os}} \sum_{Qz} w_z\, \breve{N}_z^{PQ} \hat{B}_{ai}^Q\, e^{-(\epsilon_a - \epsilon_i)\, t_z}\ . \tag{5.39}$$

Dabei wird die Summation über die Laplace-Stützstellen direkt ausgeführt. Alle anderen Beiträge zu den Ein- und Zweiteilchendichten des Grundzustands sind mit dem konventionellen Algorithmus keine zeitbestimmenden Schritte und skalieren mit Rechenkosten, die maximal mit der vierten Potenz der Systemgröße ansteigen.
Für eine Gradientenberechnung sind die zeitbestimmenden Schritte des LT-SOS-CC2-Algorithmus die Berechnung der N- und Y-Intermediate sowie der Einteilchendichten P_{ij} und P_{ab}. Die Berechnung der N- und Y-Intermediate skaliert jeweils mit $N_x^2 N_o N_v N_L$, wie schon in Abschnitt 5.2 diskutiert. Die Rechenkosten für P_{ij} skalieren mit $N_x N_o^2 N_v N_L$ (vgl. Gl. (5.29)) und die für P_{ab} mit $N_x N_o N_v^2 N_L$ (vgl. Gl. 5.33).
Die zeitbestimmenden Schritte für eine Gradientenrechnung mit dem konventionellen CC2-Algorithmus sind die Berechnung der Doppelanregungsbeiträge zu den Clusteramplituden t und den Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}$ sowie deren Kontraktion zu Y-Intermediaten und

die Berechnung von Einteilchendichten P_{ij} und P_{ab}. Wie schon in Abschnitt 5.2 diskutiert, skaliert die Bildung der Doppelanregungsamplituden und deren Kontraktion zu Y-Intermediaten mit $N_x N_o^2 N_v^2$. Die Berechnung von P_{ij} skaliert mit $N_o^3 N_v^2$ und die Berechnung von P_{ab} mit $N_o^2 N_v^3$.
Für die Berechnung der Grundzustandsdichte $D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^{\mathrm{gz}})$ werden mit LT-SOS-CC2 zwei N-Intermediate benötigt. $\breve{Y}$ wird durch zwei Kontraktionen und $\tilde{Y}$ durch eine Kontraktion von N-Intermediaten gebildet (vgl. Gl. (5.30) und (5.39)). Um P_{ij} und P_{ab} zu berechnen, muss jeweils eine Kontraktion ausgeführt werden (vgl. Gl. (5.29) und (5.33)). Mit dem konventionellen Algorithmus müssen die Doppelanregungsbeiträge zu den Clusteramplituden t und den Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}^{\mathrm{gz}}$ berechnet und zu $\breve{Y}$ und $\tilde{Y}$ kontrahiert werden.
Setzt man wieder $N_x \approx 3N_v$ voraus, wie es für die meisten Basissätze der Fall ist, ergibt sich für das Verhältnis zwischen dem $O(N^4)$- und dem $O(N^5)$-skalierendem Algorithmus ungefähr $4.2N_L/N_o$ für die Berechnung einer Grundzustandsdichte. Indem das N-Intermediat aus Gl. (5.15) nach dem Lösen der Grundzustandsgleichungen auf die Festplatte geschrieben und bei der Gradientenberechnung wieder eingelesen wird, können mit dem SOS-CC2-Algorithmus mit Laplace-Transformation nochmal knapp 20% an Rechenzeit eingespart werden.
Je höher der Vorfaktor von N_L/N_o ist, desto geringer sind die Einsparungen an Rechenzeit des $O(N^4)$-skalierenden Algorithmus. Das bedeutet, dass man für eine Gradientenberechnung im Grundzustand fast genauso stark von der Verwendung von LT-SOS-CC2 profitiert wie für die Lösung der Grundzustandsgleichungen mit einem Verhältnis von $4N_L/N_o$. Im Vergleich zur Lösung des Eigenwertproblems mit einem Verhältnis von $4.8N_L/N_o$ sind die Einsparungen an Rechenzeit für eine Gradientenberechnung im Grundzustand sogar größer.

5.4 Gradienten angeregter Zustände und Übergangsmomente

Für den Gradient eines angeregten Zustands wird die Einteilchen-Dichte $D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$ benötigt (vgl. Gl. (3.53)), die aus den Lagrangemultiplikatoren des angeregten Zustands $\bar{t}^{\mathrm{ex}}$ gebildet wird. Die Doppelanregungsbeiträge zu diesen Lagrangemultiplikatoren

$$\bar{t}^{\mathrm{ex}}_{aibj} = -c_{\mathrm{os}} \frac{S_{ij}^{ab}\big(\sum_P B_{ai}^P (B_{bj}^P + \breve{B}_{bj}^P + \breve{\bar{B}}_{bj}^P) + \hat{F}_{ia}\bar{t}_{bj} + \bar{F}_{ia}\bar{E}_{bj}\big)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} \tag{5.40}$$

enthalten zusätzlich die Einfachanregungsbeiträge der linken Eigenvektoren $\bar{E}$ und eine modifizierte Fockmatrix $\bar{F}$, die in Tab. A.4 gegeben ist. Das Intermediat $\breve{B}_{bj}^P$ ist in diesem Zusammenhang vom Einfachanregungsteil der Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}^{\mathrm{ex}}_{\mu_1}$ abhängig und ist zusammen mit dem Intermediat $\breve{\bar{B}}_{bj}^P$ in Tab. A.2 angegeben. Aufgrund der Analogie der Ausdrücke für die Doppelanregungsbeiträge der Lagrangemultiplikatoren des angeregten

Zustands $\bar{t}^{\mathrm{ex}}_{\mu_2}$ aus Gl. (5.40) und der des Grundzustands $\bar{t}^{\mathrm{gz}}_{\mu_2}$ aus Gl. (5.23) kann der Algorithmus für die Einteilchendichte $D^{F,\xi}_{pq}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$ auf ähnliche Art und Weise erhalten werden wie der für die Grundzustandsdichte $D^{F,\xi}_{pq}(\bar{t}^{\mathrm{gz}})$. Der einzige Unterschied bei der Berechnung von $D^{F,\xi}_{pq}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$ besteht darin, dass zwei zusätzliche n-Intermediate gebildet werden müssen, die die Beiträge von $\bar{E}$ und $\bar{F}$ berücksichtigen.
Die Berechnung von Gradienten angeregter Zustände erfordert zusätzlich die Einteilchendichte $D^{F,A}_{pq}(\bar{E}, E)$ (vgl. Gl. (3.53)), deren Doppelanregungsbeiträge in den Intermediaten

$$P^A_{ij} = -\sum_{abk} \bar{E}_{ajbk} E_{aibk} \ , \tag{5.41}$$

$$P^A_{ab} = \sum_{ijc} \bar{E}_{aicj} E_{bicj} \ , \tag{5.42}$$

$$\bar{C}_{ai} = c_{\mathrm{os}} \sum_{bj} E_{aibj} \bar{E}_{bj} \tag{5.43}$$

zusammengefasst werden können. Dabei sind die Doppelanregungsbeiträge zum rechten und linken Eigenvektor durch

$$E_{aibj} = -\frac{S^{ab}_{ij}\big(\sum_Q \bar{B}^Q_{ai} \hat{B}^Q_{bj}\big)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j - \omega} \ , \tag{5.44}$$

$$\bar{E}_{aibj} = -c_{\mathrm{os}} \frac{S^{ab}_{ij}\big(\sum_P B^P_{ai} \breve{B}^P_{bj} + \hat{F}_{ai} \bar{E}_{bj}\big)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j + \omega} \tag{5.45}$$

gegeben. Der Algorithmus zur Berechnung von P^A_{ij}, P^A_{ab} und $\bar{C}_{ai}$ ist in Abb. 5.3 skizziert. Bei der Berechnung von P^A_{ij} und P^A_{ab} ist die Anregungsfrequenz ω aus den Nennern in Gl. (5.44) und (5.45) in den Vorfaktoren

$$g^z_{ij}(\omega) = \frac{e^{(\epsilon_i+\omega)\,t_z} - e^{(\epsilon_j+\omega)\,t_z}}{\epsilon_i - \epsilon_j} = t_z\, e^{(\epsilon_i+\epsilon_j+2\omega)\,t_z/2}\, \frac{\sinh[(\epsilon_i - \epsilon_j)\,t_z/2]}{(\epsilon_i - \epsilon_j)\,t_z/2} \tag{5.46}$$

und

$$g^z_{ab}(\omega) = -\frac{e^{-(\epsilon_a-\omega)\,t_z} - e^{-(\epsilon_b-\omega)\,t_z}}{\epsilon_a - \epsilon_b} = t_z\, e^{-(\epsilon_a+\epsilon_b-2\omega)\,t_z/2}\, \frac{\sinh[(\epsilon_a - \epsilon_b)\,t_z/2]}{(\epsilon_a - \epsilon_b)\,t_z/2} \tag{5.47}$$

enthalten.
In der Skizze in Abb. 5.3 werden die Intermediate

$$\breve{Y}^Q_{ai}(\bar{E}) = \sum_{bj} \bar{E}_{aibj} \hat{B}^Q_{bj} \ , \tag{5.48}$$

$$\breve{\bar{Y}}^Q_{ai}(\bar{E}) = \sum_{bj} \bar{E}_{aibj} \bar{B}^Q_{bj} \ , \tag{5.49}$$

die unabhängig von den Laplace-Stützstellen sind, aus den Laplace-abhängigen Intermediaten $\breve{Y}^Q_{aiz}$ und $\breve{\breve{Y}}^Q_{aiz}$ durch Summation über die Stützstellen erhalten (vgl. Gl. (5.37)). Zusätzlich zu dem Algorithmus, der in Abb. 5.3 skizziert ist, werden die Intermediate

$$\bar{Y}^P_{ai}(E) = c_{\text{os}} \sum_{bj} E_{aibj} B^P_{bj} \,, \tag{5.50}$$

$$\tilde{Y}^P_{ai}(E) = c_{\text{os}} \sum_{bj} E_{aibj} \breve{B}^P_{bj} \tag{5.51}$$

zur Berechnung der Zweiteilchendichte benötigt. Diese Intermediate können mit $O(N^4)$-skalierenden Rechenkosten über

$$\bar{Y}^P_{ai}(E) = -c_{\text{os}} \sum_{Qz} w_z (N^{PQ}_z \bar{B}^Q_{ai} + \bar{N}^{PQ}_z \hat{B}^Q_{ai})\, e^{-(\epsilon_a - \epsilon_i)\, t_z} \,, \tag{5.52}$$

$$\tilde{Y}^P_{ai}(E) = -c_{\text{os}} \sum_{Qz} w_z (\breve{N}^{PQ}_z \bar{B}^Q_{ai} + \breve{\bar{N}}^{PQ}_z \hat{B}^Q_{ai})\, e^{-(\epsilon_a - \epsilon_i)\, t_z} \tag{5.53}$$

berechnet werden.
Für die Berechnung der A-Dichte $D^{F,A}(\bar{E}, E)$ des angeregten Zustands werden mit Laplace-Transformation vier N-Intermediate benötigt. Zwei davon werden zu $\breve{Y}$ und die anderen beiden zu $\breve{\bar{Y}}$ kontrahiert (vgl. Abb. 5.3). Vier zusätzliche Kontraktionen werden ausgeführt, um $\bar{Y}$ und $\tilde{Y}$ zu erhalten (vgl. Gl. (5.52) und (5.53)). Zur Berechnung von P_{ij} und P_{ab} werden jeweils zwei Kontraktionen benötigt (vgl. Abb. 5.3). Beim konventionellen Algorithmus werden die Doppelanregungsbeiträge zu den linken und rechten Eigenvektoren gebildet und zu den vier Y-Intermediaten kontrahiert.
Nimmt man wieder an, dass $N_x \approx 3N_v$ ist, beträgt das Verhältnis zwischen dem $O(N^4)$- und dem $O(N^5)$-skalierenden Algorithmus für die Berechnung einer A-Dichte $D^{F,A}(\bar{E}, E)$ ungefähr $6N_L/N_o$. Wenn man das mit dem Verhältnis für die Grundzustandsdichte $D^{F,\xi}_{pq}(\bar{t}^{\text{gz}})$ vergleicht, erkennt man, dass der Vorfaktor von N_L/N_o für die A-Dichte höher ist. Damit sind die Einsparungen an Rechenzeit mit LT-SOS-CC2 für die A-Dichte geringer als für die Grundzustandsdichte. Indem das N-Intermediat aus Gl. (5.15) nach der Lösung der Grundzustandsgleichungen auf Platte geschrieben und bei der Dichteberechnung wieder eingelesen wird, können für die A-Dichte zusätzlich ca. 10% an Rechenzeit eingespart werden.
Für die Berechnung von Übergangsmomenten wird die Einteilchendichte $D^{\eta}_{pq}(E)$ benötigt (vgl. Gl. (3.65)). Die Doppelanregungsbeiträge zu $D^{\eta}_{pq}(E)$ werden auf die gleiche Art und Weise gebildet wie die zu $D^{A}_{pq}(\bar{E}, E)$ in den Gleichungen (5.41), (5.42) und (5.43), wobei der linke Eigenvektor $\bar{E}$ durch die Lagrangemultiplikatoren des Grundzustands $\bar{t}^{\text{gz}}$ ersetzt wird. Da der Doppelanregungsbeitrag eines linken Eigenvektors ähnlich zu dem eines Lagrangemultiplikators für den Grundzustand gebildet wird (vergleiche Gleichungen (5.45) und (5.23)), kann ein Algorithmus für die Dichte $D^{\eta}_{pq}(E)$ analog zum Algorithmus für $D^{A}_{pq}(\bar{E}, E)$ in Abb. 5.3 erhalten werden.

Schleife über z

Schleife über J

lese $\hat{B}^Q_{bj}$, $\bar{B}^Q_{bj}$, B^P_{bj}, $\breve{B}^P_{bj}$ für $j \in J$

$\hat{K}^Q_{bj,z} \leftarrow \hat{B}^Q_{bj} \cdot e^{-t_z\,(\epsilon_b - \epsilon_j)}$

$N^{QP}_z \leftarrow \sum_{bj} \hat{K}^Q_{bj,z}\, B^P_{bj}, \qquad \breve{N}^{QP}_z \leftarrow \sum_{bj} \hat{K}^Q_{bj,z}\, \breve{B}^P_{bj}$

$n^Q_z \leftarrow \sum_{bj} \hat{K}^Q_{bj,z}\, \hat{F}_{jb}, \qquad \breve{n}^Q_z \leftarrow \sum_{bj} \hat{K}^Q_{bj,z}\, \bar{E}_{bj}$

$\bar{K}^Q_{bj,z} \leftarrow \bar{B}^Q_{bj} \cdot e^{-t_z\,(\epsilon_b - \epsilon_j)}$

$\bar{N}^{QP}_z \leftarrow \sum_{bj} \bar{K}^Q_{bj,z}\, B^P_{bj}, \qquad \breve{\bar{N}}^{QP}_z \leftarrow \sum_{bj} \bar{K}^Q_{bj,z}\, \breve{B}^P_{bj}$

$\bar{n}^Q_z \leftarrow \sum_{bj} \bar{K}^Q_{bj,z}\, \hat{F}_{jb}, \qquad \breve{\bar{n}}^Q_z \leftarrow \sum_{bj} \bar{K}^Q_{bj,z}\, \bar{E}_{bj}$

beende Schleife über J

skaliere N^{QP}_z, $\bar{N}^{QP}_z$, $\breve{N}^{QP}_z$, $\breve{\bar{N}}^{QP}_z$, n^Q_z, $\breve{n}^Q_z$, $\bar{n}^Q_z$, $\breve{\bar{n}}^Q_z$ mit $-c_{\mathrm{os}} w_z$

Schleife über I

lese $\hat{B}^Q_{ai}$, $\bar{B}^Q_{ai}$, B^P_{ai}, $\breve{B}^P_{bi}$ und $\breve{Y}^Q_{ai}$, $\breve{\bar{Y}}^Q_{ai}$ für $i \in I$

$\breve{Y}^Q_{aiz} \leftarrow \sum_P \left(\breve{N}^{QP}_z B^P_{ai,z} + N^{QP}_z \breve{B}^P_{ai,z} \right) + \breve{n}^Q_z \hat{F}_{ia} + n^Q_z \bar{E}_{ai}$

$\breve{\bar{Y}}^Q_{aiz} \leftarrow \sum_P \left(\breve{\bar{N}}^{QP}_z B^P_{ai,z} + \bar{N}^{QP}_z \breve{B}^P_{ai,z} \right) + \breve{\bar{n}}^Q_z \hat{F}_{ia} + \bar{n}^Q_z \bar{E}_{ai}$

Schleife über a,b

$P_{ab} \leftarrow \sum_{Qiz} g^z_{ab}(\omega) \left(\breve{\bar{Y}}^Q_{aiz} \hat{B}^Q_{bi} + \breve{Y}^Q_{aiz} \bar{B}^Q_{bi} \right) \cdot e^{t_z\,\epsilon_i}$

beende Schleife über a,b

Schleife über J

lese $\hat{B}^Q_{aj}$, $\bar{B}^Q_{aj}$ für $j \in J$

Schleife über a

$P_{ij} \leftarrow \sum_{Qaz} g^z_{ij}(\omega) \left(\breve{\bar{Y}}^Q_{aiz} \hat{B}^Q_{aj} + \breve{Y}^Q_{aiz} \bar{B}^Q_{aj} \right) \cdot e^{-t_z\,\epsilon_a}$

beende Schleife über a

beende Schleife über J

$\bar{C}_{ai} \leftarrow \sum_{Qz} \left(\breve{n}^Q_z \bar{B}^Q_{ai} + \breve{\bar{n}}^Q_z \hat{B}^Q_{ai} \right) \cdot e^{-t_z\,(\epsilon_a - \epsilon_i - \omega)}$

$\breve{Y}^Q_{ai} \leftarrow \sum_z \breve{Y}^Q_{aiz} \cdot e^{-t_z\,(\epsilon_a - \epsilon_i - \omega)}, \qquad \breve{\bar{Y}}^Q_{ai} \leftarrow \sum_z \breve{\bar{Y}}^Q_{aiz} \cdot e^{-t_z\,(\epsilon_a - \epsilon_i - \omega)}$

speichere $\breve{Y}^P_{ai}$, $\breve{\bar{Y}}^P_{ai}$ auf Platte

beende Schleife über I

beende Schleife über z

Abbildung 5.3 Algorithmus zur Berechnung der SOS-CC2-Einteilchendichte $D^{F,A}(\bar{E}, E)$

Zusätzlich zur Einteilchendichte $D^{\eta}_{pq}(E)$ werden zur Berechnung von Übergangsmomenten die Einteilchendichten $D^{\xi}_{pq}(\bar{M})$ und $D^{\xi}_{pq}(\bar{E})$ benötigt (vgl. Gleichungen (3.65) und (3.66)). Die Doppelanregungsbeiträge zu den Lagrangemultiplikatoren $\bar{M}$ sind denen von $\bar{t}^{\mathrm{ex}}$ in Gl. (5.40) ähnlich (vgl. Tab. A.5) und die Doppelanregungsbeiträge zum linken Eigenvektor aus Gl. (5.45) entsprechen in der Berechnung denen der Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}^{\mathrm{gz}}$ aus Gl. (5.23). Damit können Algorithmen zur Berechnung von $D^{\xi}_{pq}(\bar{M})$ und $D^{\xi}_{pq}(\bar{E})$ analog zu denen für $D^{\xi}_{pq}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$ und $D^{\xi}_{pq}(\bar{t}^{\mathrm{gz}})$ entwickelt werden. Zweiteilchendichten werden für die Berechnung von Übergangsmomenten nicht benötigt.

Bei der Diskussion der erwarteten Beschleunigung von Gradientenrechnungen, die der $O(N^4)$-skalierende Algorithmus für große Systeme liefert, wurden jeweils die zeitbestimmenden Schritte für die Bildung der Zweiteilchendichten $\hat{d}^{\mathrm{nsep}}_{pqrs}$ mit berücksichtigt. Für die Dichten $D^{\xi}_{pq}(\bar{M})$, $D^{\xi}_{pq}(\bar{E})$ und $D^{\eta}_{pq}(E)$, die für die Berechnung von Übergangsmomenten gebraucht werden (vgl. Gl. (3.65) und (3.66)), werden ausschließlich Einteilchendichten benötigt. Während der Berechnung von Einteilchendichten mit LT-SOS-CC2 werden einige Y-Intermediate, die zur Berechnung der zugehörigen Zweiteilchendichte benötigt werden, durch Summation über die Stützstellen als Nebenprodukte mit geringen zusätzlichen Kosten erhalten (vgl. z. B. Gl. (5.37)). Beim konventionellen Algorithmus erfordert die Bildung dieser Y-Intermediate zusätzliche Kontraktionen mit $N_o^2 N_v^2 N_x$-skalierenden Kosten. Daher sind die Einsparungen des LT-SOS-CC2-Algorithmus geringer, wenn keine Zweiteilchendichten benötigt werden.

Für SOS-ADC(2) sind die Einfachanregungsbeiträge zu den Clusteramplituden t_{μ_1} und den Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}^{\mathrm{gz}}_{\mu_1}$ und $\bar{t}^{\mathrm{ex}}_{\mu_1}$ gleich Null. Damit werden die ähnlichkeitstransformierten Dreiindex-Intermediate $\hat{B}^P_{ai}$ zu den unmodifizierten Intermediaten B^P_{ai} und die Intermediate $\breve{B}^P_{ai}$, die von den Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}^{\mathrm{gz}}_{\mu_1}$ oder $\bar{t}^{\mathrm{ex}}_{\mu_1}$ abhängen, sind gleich Null. Abgesehen davon können Algorithmen mit $O(N^4)$-skalierenden Rechenkosten für SOS-ADC(2) auf die gleiche Weise erhalten werden wie für SOS-CC2.

5.5 Implementierte Funktionalitäten und Parallelisierung

Wie in den vorangegangenen Abschnitten ausgeführt wurden Algorithmen mit $O(N^4)$-skalierenden Rechenkosten für die Bestimmung von Energien und Gradienten von Grund- und angeregten Zuständen sowie die Berechnung von Oszillatorstärken implementiert. [63, 64] Grundzustände können im Rahmen dieser Implementierung mit SOS-MP2 und SOS-CC2 beschrieben werden. Für angeregte Zustände stehen Algorithmen für SOS-ADC(2) und SOS-CC2 zur Verfügung. Als Vereinfachung der ADC(2)-Implementierung ergeben sich für einige Eigenschaften zusätzlich Algorithmen für SOS-CIS(D) und SOS-CIS(D_∞). Eine Übersicht über die implementierten Funktionalitäten ist Tab. 5.1 zu entnehmen.

Tabelle 5.1 Übersicht über die Funktionalitäten, die mit einer numerischen Laplace-Transformation der Orbitalenergienenner und $O(N^4)$-skalierenden Rechenkosten implementiert wurden.

Eigenschaft	Methoden	Referenzwellenfunktionen
Grundzustandsenergien	SOS-CC2, SOS-MP2	RHF, UHF, ROHF
Grundzustandsgradienten	SOS-CC2, SOS-MP2	RHF, UHF
Anregungsenergien	SOS-CC2, SOS-ADC(2), SOS-CIS(D_∞), SOS-CIS(D)	RHF[2], UHF, ROHF
Oszillatorstärken	SOS-CC2, SOS-ADC(2)[1]	RHF[2], UHF, ROHF
Gradienten und Eigenschaften von angeregten Zuständen	SOS-CC2, SOS-ADC(2), SOS-CIS(D_∞)	RHF[2], UHF

[1]Terme zweiter Ordnung mit $O(N^6)$-skalierenden Rechenkosten werden wie bei der Implementierung von unskaliertem ADC(2) vernachlässigt.
[2]Ist für die Berechnung von Singulett- und Triplett-Zuständen implementiert.

Alle angegebenen Funktionalitäten sind für *restricted closed-shell* und *unrestricted open-shell* Hartree-Fock-Referenzwellenfunktionen (RHF und UHF) implementiert. Dabei können auf der Basis von RHF sowohl Singulett- als auch Triplett-Zustände beschrieben werden. Die Berechnung von Anregungsenergien und Oszillatorstärken ist zudem auf der Basis einer *high-spin restricted open-shell* Hartree-Fock(ROHF)-Wellenfunktion möglich. Bei allen vorhandenen Funktionalitäten kann die Symmetrie ausgenutzt werden. Für Grundzustände ist die Symmetriebehandlung für abelsche und nicht-abelsche Punktgruppen implementiert. Bei angeregten Zuständen kann die Symmetrie nur für abelsche Punktgruppen voll ausgenutzt werden. Die Beschreibung von Punktgruppen mit entarteten irreduziblen Darstellungen ist auch für die entsprechenden unskalierten Methoden nicht im `TURBOMOLE`-Programmpaket verfügbar.

Die Algorithmen zur Berechnung von Energien, Gradienten und Übergangsmomenten wurden mit einem *Message Passing Interface* (MPI) parallelisiert. Bei der parallelen Ausführung wird jedem Prozess ein Satz von besetzten Orbitalen j zugewiesen. Jeder Prozess berechnet damit in der Schleife über j die zugehörigen Beiträge zu den N- und n-Intermediaten (vgl. Abb. 5.1 und 5.3). Nach der Schleife über j werden die Beiträge zu den N- und n-Intermediaten aufsummiert und die summierten Ergebnisse an alle Prozesse kommuniziert. Daraus kann in der folgenden Schleife über i jeder Prozess für seinen Satz von Orbitalen die Beiträge zu den Y- und C-Intermediaten (bzw. σ_{ai}^I bei Anregungsenergien) sowie den Dichtebeiträgen P_{ab} und P_{ij} (bei Gradienten und Übergangsmomenten) berechnen.

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer numerischen Laplace-Transformation können die Orbitalenergienenner zerlegt werden, die bei der Berechnung der Doppelanregungsamplituden auftreten. Die Anzahl der Stützstellen, die bei der numerischen Integration verwendet werden, ist dabei unabhängig von der Systemgröße. Mit dieser Näherung können für SOS-CC2 und SOS-ADC(2) Algorithmen für Energien von Grund- und angeregten Zuständen erhalten werden, deren Rechenkosten nur mit der vierten Potenz der Systemgröße skalieren.
Die zeitbestimmenden Schritte bei der Berechnung von Energien sind dabei die Bildung von N- und Y-Intermediaten, wie sie z. B. in den Gleichungen (5.14) und (5.15) auftreten. Für die Berechnung von Gradienten werden Ein- und Zweiteilchendichten benötigt. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der Berechnung von Zweiteilchendichten sind denen bei der Energieberechnung sehr ähnlich. Die Berechnung von Einteilchendichten erfordert dagegen eine neue Strategie. Dabei können mit Hilfe der Laplace-Transformation numerische Instabilitäten für nahezu entartete Orbitalenergienenner – wie sie beim konventionellen Algorithmus auftreten – vermieden werden.
Durch die reduzierte Skalierung der Rechenkosten in Kombination mit der parallelen Implementierung können mit LT-SOS-CC2 und LT-SOS-ADC(2) angeregte Zustände von Molekülen beschrieben werden, für die bislang aufgrund des hohen Rechenaufwands keine Methode mit einer vergleichbaren Genauigkeit angewendet werden konnten.

6 Genauigkeit und Effizienz der numerischen Laplace-Transformation

Wie in Kapitel 5 erläutert, wird in dieser Arbeit eine numerische Laplace-Transformation verwendet, um die Orbitalenergienenner entsprechend Gl. (5.4) zu zerlegen. In Abschnitt 6.1 wird zunächst anhand von Testrechnungen für die SOS-CC2-Grundzustandsenergie ein Kriterium entwickelt, mit dem sich eine obere Schranke für den Fehler der numerischen Integration abschätzen lässt. In den Abschnitten 6.2 und 6.3 wird die Aussagefähigkeit dieses Kriterium für Anregungsenergien und Übergangsmomente sowie für die Bestimmung von Gleichgewichtsstrukturen in angeregten Zuständen beschrieben. In Abschnitt 6.4 werden Ansätze vorgestellt, mit denen die Anzahl der verwendeten Stützstellen verringert werden kann ohne dadurch den Fehler der numerische Integration zu erhöhen. Schließlich wird in Abschnitt 6.5 die Effizienz des implementierten Algorithmus mit numerischer Laplace-Transformation anhand von Aminosäureketten mit unterschiedlicher Kettenlänge demonstriert.

6.1 Diagnosekriterium für den Laplace-Fehler

Die Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation in Gl. (5.3) ist von der Anzahl der Stützstellen N_L abhängig. Die numerische Integration muss in dem Intervall $[\Delta\epsilon_{\min}, \Delta\epsilon_{\max}]$ eine gute Näherung sein, wobei $\Delta\epsilon_{\min}$ und $\Delta\epsilon_{\max}$ die kleinste bzw. größte Energiedifferenz in einem Nenner von Doppelanregungsamplituden ist. Entsprechend Gl. (5.7) und (5.8) sind die Grenzen des Intervalls von den Orbitalenergien des betrachteten Systems abhängig. Ohne Kenntnis des untersuchten Systems lässt sich damit nur schwer vorher sagen, wie viele Stützstellen nötig sind, um eine ausreichende Genauigkeit der numerischen Integration zu erreichen. Daher ist die Entwicklung eines Kriteriums wünschenswert, anhand dessen die Größe des zu erwartenden Fehlers der numerischen Laplace-Transformation abgeschätzt werden kann. Im Folgenden wird anhand von Testrechnungen für die SOS-CC2-Grundzustandsenergie ein solches Kriterium entwickelt.
Der zusätzliche Fehler, der durch die numerische Laplace-Transformation entsteht, wird in dieser Arbeit als Laplace-Fehler ΔE^{Lap} bezeichnet und ist durch

$$\Delta E^{\mathrm{Lap}} = E_{\mathrm{SOS}} - E^{\mathrm{Lap}}_{\mathrm{SOS}} \tag{6.1}$$

Tabelle 6.1 Untere und obere Grenzen $\Delta\epsilon_{\min}$ und $\Delta\epsilon_{\max}$ des Intervalls zur Bestimmung der Stützstellen für die numerische Laplace-Transformation (in a.u.) für verschiedene Moleküle und Basissätze.

Molekül	Basissatz	$\Delta\epsilon_{\min}$	$\Delta\epsilon_{\max}$
3 Glyzine	SVP	0.434	11.572
3 Glyzine	TZVP	0.429	12.803
Benzol	SVP	0.947	10.465
Benzol	TZVP	0.924	10.793
Benzol	TZVPP	0.923	16.730
Benzol	QZVPP	0.899	63.030
MnO_4^-	TZVP	0.273	17.355
$SiCl_4$	TZVP	1.160	7.906
Zn_2	TZVP	0.733	7.207
$SiCl_4$	aug-cc-pVTZ	1.035	17.106
Zn_2	aug-cc-pVTZ	0.559	41.693
$SiCl_4$	aug-cc-pwCVTZ	1.033	319.154
Zn_2	aug-cc-pwCVTZ	0.559	235.729

gegeben. Dabei ist $E_{\mathrm{SOS}}^{\mathrm{Lap}}$ die Energie, die mit LT-SOS-CC2 erhalten wurde, und E_{SOS} ist die mit dem konventionellen Algorithmus berechnete SOS-CC2-Energie.

Der Fehler der SOS-CC2-Grundzustandsenergie wurde für eine Kette aus drei Glyzineinheiten sowie Benzol bestimmt, wobei die Basissätze SVP [65], TZVP [66], TZVPP [67] und QZVPP [68] und entsprechenden Hilfsbasissätze für die RI-Näherung [67, 69] verwendet wurden. Weitere Testrechnungen wurden an den anorganischen Molekülen MnO_4^-, $SiCl_4$ und Zn_2 unter Verwendung der Basissätze TZVP, aug-cc-pVTZ [70–76] und aug-cc-pwCVTZ [69, 72–74, 76, 77] durchgeführt. Die Testsysteme wurden so ausgewählt, dass bei der Bestimmung der Stützstellen für die numerische Laplace-Transformation möglichst unterschiedliche Intervalle $[\Delta\epsilon_{\min}, \Delta\epsilon_{\max}]$ auftreten. Die Intervalle $[\Delta\epsilon_{\min}, \Delta\epsilon_{\max}]$ für die betrachteten Systeme sind Tab. 6.1 zu entnehmen. Man erkennt, dass die untere Intervallgrenze $\Delta\epsilon_{\min}$ hauptsächlich vom betrachteten Molekül abhängt. Durch die Verwendung einer größeren Basis mit zusätzlichen Polarizationsfunktionen oder diffusen Orbitalen wird die untere Intervallgrenze nur leicht verringert. Bei allen Rechnungen wurde die *frozen-core*-Näherung verwendet. Die obere Intervallgrenze $\Delta\epsilon_{\max}$ hängt hauptsächlich vom verwendeten Basissatz und der Anzahl an eingefrorenen Orbitalen ab. Bei den segmentiert-kontrahierten Basissätzen, wie SVP, TZVP, TZVPP und QZVPP, wurden zusätzlich zu

den *Core*-Orbitalen hochliegende *Anticore*-Orbitale von der Behandlung der Elektronenkorrelation ausgeschlossen (siehe dazu auch die Diskussion in Abschnitt 6.4). Daher erhält man für $SiCl_4$ und Zn_2 bei der Verwendung des generell-kontrahierten Basissatzes aug-cc-pVTZ eine größere, obere Intervallgrenze als mit dem Basissatz TZVP. Bei Verwendung des *Core*-Valenz-Basissatzes aug-cc-pwCVTZ wurden nur die Elektronen in den 1s-Orbitalen eingefroren, so dass die obere Intervallgrenze sehr groß ist.
Die Ergebnisse der durchgeführten Testrechnungen für die Genauigkeit der CC2-Grundzustandsenergie sind in Abb. 6.1 dargestellt. Dabei wurde der absolute Laplace-Fehler in Beziehung zur quadratischen Abweichung F^{Lap} gesetzt, die in Gl. (5.5) gegeben ist und im Weiteren als Laplace-Fehlerfunktion bezeichnet wird. Man erkennt, dass der Laplace-Fehler bei gegebenem Wert der Fehlerfunktion F^{Lap} für die organischen Testsysteme im Mittel etwas kleiner ist als für die anorganischen Moleküle. Das liegt daran, dass die anorganischen Moleküle ein größeres Intervall $[\Delta\epsilon_{\mathrm{min}}, \Delta\epsilon_{\mathrm{max}}]$ aufweisen, für das die Bestimmung der optimalen Stützstellen schwieriger ist. Der absolute Laplace-Fehler für die Grundzustandsenergie ist allerdings in praktisch allen Fällen kleiner als die Wurzel aus der Laplace-Fehlerfunktion $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$, d. h. die Bedingung

$$|\Delta E^{\mathrm{Lap}}| \leq \sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \tag{6.2}$$

ist erfüllt. Das gilt auch für $SiCl_4$ und Zn_2 bei Verwendung der *Core*-Valenz-Basis aug-cc-pwCVTZ, also wenn ein sehr großes Intervall $[\Delta\epsilon_{\mathrm{min}}, \Delta\epsilon_{\mathrm{max}}]$ vorliegt. Die Fehlerfunktion F^{Lap} gibt damit eine verlässliche, obere Grenze für den Laplace-Fehler der Grundzustandsenergie an.

6.2 Genauigkeit für vertikale Anregungen und Übergangsmomente

Bei der Berechnung angeregter Zustände enthält der Energienenner des Versuchsvektors $\epsilon_{aibj} = \epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j - \omega$ zusätzlich die Anregungsenergie ω (vgl. Gl. (3.31)). Damit wird der kleinste Energienenner $\Delta\epsilon_{\mathrm{min}}$, der bei der Berechnung der Laplace-Fehlerfunktion entsprechend Gl. (5.5) auftreten kann, um die Anregungsenergie ω verschoben:

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

Da die Anregungsenergie ω vor der Rechnung nicht bekannt ist, ist das optimale Intervall $[\Delta\epsilon_{\mathrm{min}}, \Delta\epsilon_{\mathrm{max}}]$ für die Bestimmung der Stützstellen nur schwer festzulegen. Daher soll im Folgenden getestet werden, ob man die Frequenz ω bei der Bestimmung des Intervalls $[\Delta\epsilon_{\mathrm{min}}, \Delta\epsilon_{\mathrm{max}}]$ vernachlässigen kann.
Dazu wurde der Laplace-Fehler für vertikale Anregungsenergien anhand eines Testsatzes bestehend aus 89 Singulett- und 71 Triplett-Anregungen evaluiert. Die Details des Testsatzes werden in Abschnitt 7.1 beschrieben. Für diesen Testsatz wurden LT-SOS-CC2-Rechnungen mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ unter Anwendung der *frozen-core*-Näherung

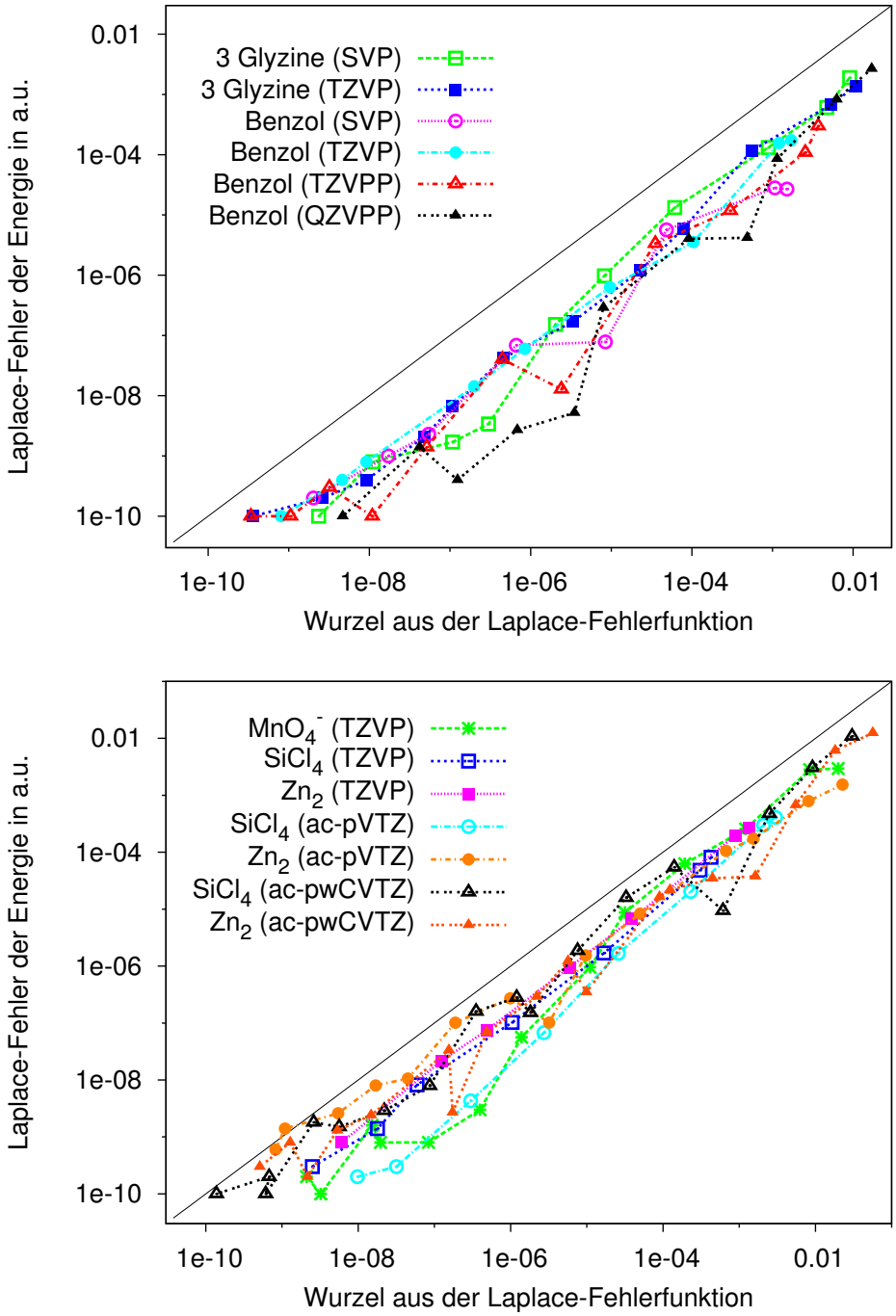


Abbildung 6.1 Absoluter Laplace-Fehler der SOS-CC2-Grundzustandsenergie $|\Delta E^{\mathrm{Lap}}|$ in Abhängigkeit von der Wurzel der Laplace-Fehlerfunktion $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ für eine Kette aus drei Glyzin-Einheiten und Benzol mit dem SVP-, TZVP-, TZVPP- und QZVPP-Basissatz sowie für verschiedene anorganische Moleküle mit den Basissätzen TZVP, aug-cc-pVTZ (ac-pVTZ) und aug-cc-pwCVTZ (ac-pwCVTZ). Die eingezeichneten Diagonalen kennzeichnen jeweils die Wertebereiche in denen $|\Delta E^{\mathrm{Lap}}| = \sqrt{F^{\mathrm{Lap}}}$ ist.

Tabelle 6.2 Laplace-Fehler für vertikale Anregungsenergien für den Testsatz aus Tab. B.1 und B.2. Maximaler absoluter Fehler (MAX), mittlerer Fehler (ME), mittlerer absoluter Fehler (MAE) und Standardabweichung (SD) in meV sind für verschiedene Konvergenzkriterien der Laplace-Fehlerfunktion F^{Lap} gegeben.

F^{Lap}	$\leq$	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
MAX		7.84	19.91	19.92	32.95	71.83
ME		0.13	0.33	0.47	0.91	1.40
MAE		0.13	0.35	0.51	0.98	2.03
SD		0.64	1.63	1.71	2.81	6.19

durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Konvergenzkriterien für die Laplace-Fehlerfunktion F^{Lap} angewendet, wobei die untere Grenze des Intervalls zur Optimierung der Stützstellen ohne Berücksichtigung der Frequenz ω bestimmt wurde. Die Ergebnisse wurden mit SOS-CC2-Rechnungen ohne Anwendung der Laplace-Transformation verglichen.

Die statistische Auswertung der Ergebnisse für die vertikalen Anregungsenergien kann Tab. 6.2 entnommen werden. Mit einem Konvergenzkriterium von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-4}$ erwartet man anhand des Diagnosekriteriums aus Gl. (6.2) einen Laplace-Fehler von weniger als 0.1 mH oder 2.7 meV. Mit einem Laplace-Fehler von 7.84 meV ist der 2 $^1\mathrm{B}_{3\mathrm{g}}$-Zustand von s-Tetrazin der einzige Fall, wo diese Erwartung nicht erfüllt ist. Für alle anderen Zustände ist der Laplace-Fehler signifikant kleiner als erwartet, wie man an der geringen Standardabweichung von 0.64 meV erkennen kann. Bei Betrachtung der anderen Konvergenzkriterien erhält man das gleiche Bild. Der Laplace-Fehler ist nur für den 2 $^1\mathrm{B}_{3\mathrm{g}}$-Zustand von s-Tetrazin höher als erwartet (vgl. Werte für den maximalen absoluten Fehler (MAX) aus Tab. 6.2). Für ein Konvergenzkriterium von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-3}$ würde man z. B. einen Laplace-Fehler von weniger als 1 mH oder 27 meV erwarten. Die Standardabweichung von 1.71 meV zeigt, dass der Laplace-Fehler in den meisten Fällen deutlich kleiner ist. Mit dem verwendeten aug-cc-pVTZ-Basissatz ist schon der Fehler der RI-Näherung in der Größenordnung von meV, [34] so dass ein kleinerer Laplace-Fehler die Genauigkeit nicht weiter verbessert.

Mit der Forderung, dass $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-4}$ sein soll, werden für alle Moleküle des Testsatzes sieben Stützstellen für die numerische Integration benötigt. Eine Konvergenz von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-3}$ wird mit fünf bis sechs Stützstellen erreicht. Das bedeutet, dass für übliche Anwendungsrechnungen sechs bis sieben Stützstellen ausreichen, um für Anregungsenergien eine zufriedenstellende Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation zu erhalten. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen, die für Laplace-transformiertes SOS-CIS(D) erhalten wurden. [29]

Der Laplace-Fehler für Übergangsmomente wurde anhand einiger, ausgewählter Moleküle aus dem Testsatz für vertikale Anregungsenergien untersucht. Für diese Moleküle wurden, ebenfalls mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ und der *frozen-core*-Näherung, Oszillatorstärken mit SOS-CC2 und verschiedenen Konvergenzkriterien für die Laplace-Fehlerfunktion berechnet. Oszillatorstärken werden in der Regel nicht mit einer hohen Genauigkeit benötigt, da die meisten experimentellen Daten für Oszillatorstärken ebenfalls nicht sehr genau sind. Zudem sind auch die methodischen Fehler von CC2 und verwandten Methoden, wie z. B. CCSD, für Oszillatorstärken größer als für Anregungsenergien. [78] Daher wurden für die Berechnung der Oszillatorstärken eher weiche Konvergenzkriterien für die Laplace-Fehlerfunktion zwischen $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-3}$ und $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-1}$ angewendet.
Die erhaltenen Ergebnisse für Oszillatorstärken sind Tab. B.3 zu entnehmen. Der Laplace-Fehler für Oszillatorstärken ist mit Konvergenzkriterien von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-3}$ und $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-2}$ komplett zu vernachlässigen. Der größte Fehler tritt für den 3 $^1\mathrm{A}_1$-Zustand von Pyrimidin auf und beträgt mit beiden Konvergenzkriterien weniger als 2% der Oszillatorstärke. Für ein Konvergenzkriterium von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-1}$ erhält man einen Laplace-Fehler von maximal 7% der Oszillatorstärke für den 2 $^1\mathrm{A}'$-Zustand von Formamid. Sogar mit diesem großen Wert der Laplace-Fehlerfunktion ist der Fehler in den Oszillatorstärken noch sehr gering.

6.3 Genauigkeit für 0-0-Anregungen und Gleichgewichtsstrukturen

In diesem Abschnitt wird der Laplace-Fehler von 0-0-Anregungsenergien und Strukturparametern im angeregten Zustand untersucht. Dazu wurden Moleküle aus dem Testsatz verwendet, anhand dessen in Ref. [32] schon die Genauigkeit der RI-Näherung für Strukturen im angeregten Zustand getestet wurde. Aus dem Testsatz aus Ref. [32] wurden die Moleküle ausgewählt, die noch nicht in Ref. [39] mit SOS-CC2 untersucht wurden. Für diese Moleküle wurden mit LT-SOS-CC2 Strukturen im Grund- und angeregten Zustand optimiert, wobei der Basissatz aug-cc-pVQZ [70, 71, 75] mit der *frozen-core*-Näherung und unterschiedliche Konvergenzkriterien für die Laplace-Fehlerfunktion F^{Lap} angewendet wurden. Für Mg_2 wurde der Basissatz aug-cc-pCVQZ [79] verwendet und nur die Elektronen in den 1s-Orbitalen eingefroren, da die Korrelation der $2s^2 2p^6$-Schale wichtig für die Bindung in Mg_2 ist. Für die erhaltenen Gleichgewichtsstrukturen wurden mit LT-SOS-CC2 Nullpunktsschwingungskorrekturen in der harmonischen Näherung berechnet. Dabei wurden die zu Beginn der Geometrieoptimierungen bestimmten Stützstellen in den folgenden Geometriezyklen sowie bei der Berechnung der Schwingungskorrekturen festgehalten, um numerische Probleme zu vermeiden.
Die Ergebnisse für den Laplace-Fehler von 0-0-Anregungsenergien sind in Tab. 6.3 zusammengestellt. Anhand des Diagnosekriteriums für den Laplace-Fehler aus Gl. (6.2) erwartet man mit $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-4}$ Laplace-Fehler von bis zu 2.7 meV. In Tab. 6.3 erkennt man, dass

Tabelle 6.3 0-0-Anregungsenergien (eV) berechnet mit SOS-CC2 und ihr Laplace-Fehler (meV) mit unterschiedlichen Konvergenzkriterien für die Laplace-Fehlerfunktion F^{Lap}. Für Mg_2 ist die adiabatische Anregungsenergie gegeben.

			Laplace-Fehler mit			
Molekül	Zustand	SOS-CC2	$F^{\mathrm{Lap}} \leq$ 10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}
Mg_2	$1\ ^1\Sigma_u^+$	3.29	0.19	1.22	7.41	-34.46
C_3	$1\ ^1\Pi_u$	3.50	0.85	3.43	9.97	76.28
C_2H_2	$1\ ^1A_u$	5.36	0.02	0.00	3.46	10.93
CH_2O	$1\ ^1A''$	3.71	0.11	0.37	5.38	18.01
	$1\ ^3A''$	3.34	0.04	0.12	2.52	-14.13
CH_2S	$1\ ^1A_2$	2.23	0.10	0.51	4.13	18.42
	$1\ ^3A''$	1.98	0.02	0.35	1.50	-2.78
trans-$(CHO)_2$	$1\ ^1A_u$	3.03	0.04	0.16	2.18	7.85
HC_2CHO	$1\ ^1A''$	3.51	0.16	0.54	5.30	60.53

der Laplace-Fehler in allen Fällen ungefähr eine Größenordnung niedriger ist als erwartet. Der größte Fehler von 0.85 meV tritt für den $1\ ^1\Pi_u$-Zustand von C_3 auf. Mit einem Konvergenzkriterium von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-3}$ ist der Laplace-Fehler ebenfalls in allen Fällen ungefähr eine Größenordnung niedriger als der maximal erwartete Fehler von 27 meV. Konvergenzkriterien von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-2}$ bzw. $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-1}$ sollten, entsprechend der Abschätzung für Grundzustandsenergien, in Laplace-Fehlern von bis zu 270 meV bzw. 2.700 eV resultieren. In Tab. 6.3 erkennt man eindeutig, dass Fehler solcher Größenordung nicht auftreten. Das ist einer günstigen Fehlerkompensation im Grund- und angeregten Zustand zu verdanken. Diese Fehlerkompensation findet nur statt, wenn die Rechnungen im Grund- und angeregten Zustand mit der gleichen Anzahl an Stützstellen durchgeführt werden. Verwendet man eine unterschiedliche Anzahl an Stützstellen, nimmt der Laplace-Fehler signifikant zu.

Die Laplace-Fehler für Strukturparameter in elektronisch angeregten Zuständen sind in Tab. B.4 aufgeführt. Mit einem Konvergenzkriterium von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-4}$ beträgt der größte, absolute Fehler einer Bindungslänge 0.011 pm für Mg_2. Der größte Fehler eines Winkels von 0.012° tritt beim Diederwinkel von CH_2S auf. Eine Konvergenz von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-3}$ resultiert in maximalen, absoluten Fehler von 0.05 pm für die Bindungslänge von Mg_2 und 0.08° für den Diederwinkel von CH_2S. Selbst mit sehr weichen Konvergenzkriterien von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-2}$ und $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-1}$ bleibt der Laplace-Fehler von Bindungswinkeln unter 0.5° bzw. 1° und der maximale Fehler von Bindungslängen liegt unter 0.2 pm bzw. 0.6 pm. Insgesamt

sind die Laplace-Fehler von Strukturparametern im angeregten Zustand sehr klein. Schon mit sehr weichen Konvergenzkriterien für die Laplace-Fehlerfunktion erhält man Fehler der numerischen Laplace-Transformation, die verglichen mit den Methodenfehlern von CC2 und ADC(2) zu vernachlässigen sind.
Um eine Konvergenz der Laplace-Fehlerfunktion von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-1}$ zu erreichen, wurden für Mg_2 drei Stützstellen für die numerische Integration benötigt. Für alle anderen Moleküle waren bereits zwei Stützstellen ausreichend. Für Mg_2 wurden nur die Elektronen in den 1s-Orbitalen eingefroren und der Basissatz aug-cc-pCVQZ verwendet. Daher war der Bereich der Orbitalenergienenner für Mg_2 größer als für die anderen Moleküle, so dass mehr Stützstellen verwendet werden mussten. Mit einem Kriterium von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-2}$ wurden für Mg_2 fünf und für alle anderen Moleküle drei oder vier Stützstellen benötigt. Eine Konvergenz von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-3}$ resultierte in fünf bis sechs Stützstellen bzw. sieben für Mg_2. Um $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-4}$ zu erreichen, wurden sieben Stützstellen bzw. neun für Mg_2 verwendet. Das bedeutet, dass man in vielen Fällen schon mit einer geringen Anzahl von Stützstellen eine zufriedenstellende Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation erhalten kann. Im folgenden Abschnitt sollen Ansätze vorgestellt werden, mit denen die Anzahl von Stützstellen in kritischen Fällen noch reduziert werden kann, z. B. wenn – wie bei Mg_2 – der Bereich an Orbitalenergienennern verhältnismäßig groß ist. Weiterhin soll diskutiert werden, wie man die Rechenkosten bei der iterativen Lösung der Gleichungssysteme reduzieren kann, wenn viele Stützstellen benötigt werden.

6.4 Ansätze zur Reduktion der Anzahl an Stützstellen

Die Anzahl an benötigten Stützstellen für die numerische Laplace-Transformation ist von der Größe des Intervalls $[\Delta\epsilon_{\mathrm{min}}, \Delta\epsilon_{\mathrm{max}}]$ abhängig, für das die Stützstellen bestimmt werden und das im Folgenden als Laplace-Intervall bezeichnet wird. Diese Abhängigkeit wird z. B. in Ref. [61] diskutiert. In Abschnitt 6.3 wurde beschrieben, dass man in vielen Fällen schon mit einer geringen Anzahl von Stützstellen eine zufriedenstellende Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation erhalten kann. Die Anzahl an Stützstellen wurde dabei unter Verwendung generell-kontrahierter Basissätze, wie den Basissätzen aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ, bestimmt. Bei der Verwendung segmentiert-kontrahierter Basissätze treten dagegen oftmals hochliegende *Anticore*-Orbitale auf. Dadurch wird die obere Grenze $\Delta\epsilon_{\mathrm{max}}$ des Laplace-Intervalls signifikant erhöht.
Für den in Abschnitt 6.2 beschriebenen Testsatz für vertikale Anregungsenergien werden mit dem Basissatz TZVP – trotz einer geringeren Anzahl virtueller Orbitale – genauso viele Stützstellen benötigt wie bei Verwendung des Basissatzes aug-cc-pVTZ. Die Anzahl an Stützstellen kann für den Basissatz TZVP verringert werden, indem man die hochliegenden *Anticore*-Orbitale von der Berechnung der Elektronenkorrelation ausschließt. Der Fehler, der durch diese Näherung entsteht, wurde anhand des Testsatzes für vertikale Anregungsenergien aus Tab. B.1 und B.2 evaluiert. Dazu wurden CC2-Rechnungen mit dem

Basissatz TZVP durchgeführt, wobei die hochliegenden *Anticore*-Orbitale bei der Berechnung der Elektronenkorrelation nicht berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse wurden mit CC2-Rechnungen verglichen, bei denen alle virtuellen Orbitale in die Berechnung eingehen. Man erhält für vertikale Anregungsenergien einen maximalen, absoluten Fehler von 2 meV. Damit liegt der Fehler, der durch das Einfrieren hochliegender, virtueller Orbitale entsteht, in der Größenordnung des RI-Fehlers für Anregungsenergien [25] sowie des Laplace-Fehlers mit sieben Stützstellen und ist im Vergleich zum Fehler der Methode zu vernachlässigen.

Durch das Einfrieren der hochliegenden *Anticore*-Orbitale des Basissatzes TZVP kann für die meisten Moleküle des untersuchten Testsatzes die Anzahl der Stützstellen um ein bis zwei verringert werden. Mit der Forderung, dass $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-4}$ sein soll, würden statt sieben nur noch fünf bis sechs Stützstellen benötigt. Eine Konvergenz von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-3}$ würde mit nur vier bis fünf statt mit fünf bis sechs Stützstellen erreicht werden. Damit ergibt sich für die meisten Fälle eine Einsparung von 15–30% an Rechenzeit in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten einer LT-SOS-CC2-Rechnung.

Im Folgenden soll der Fehler von adiabatischen Anregungsenergien und Gleichgewichtsstrukturen untersucht werden, der durch das Einfrieren der virtuellen *Anticore*-Orbitale entsteht. Dazu wurden für die Moleküle Anilin, 2,6-Difluorpyridin, Pyrazin und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol Geometrieoptimierungen mit CC2 im Grund- und tiefsten angeregten Zustand mit dem Basissatz TZVPP durchgeführt, wobei in einem Fall nur die besetzten *Core*-Orbitale und ein weiteres Mal auch die virtuellen *Anticore*-Orbitale eingefroren wurden. Durch das Einfrieren der *Anticore*-Orbitale ergeben sich absolute Fehler in den adiabatischen Anregungsenergien von maximal 0.9 meV. Bei den Gleichgewichtsstrukturen im Grund- und angeregten Zustand ergeben sich absolute Fehler von maximal 0.01 pm in den Bindungslängen, 0.025° in den Bindungswinkeln und 0.15° in den Diederwinkeln. Diese Fehler liegen in der Größenordnung des RI-Fehlers für Strukturparameter [32] und können damit im Vergleich zum Fehler der Methode vernachlässigt werden. Nimmt man einen spürbaren Fehler in Kauf, kann sogar ein weitaus größerer Teil der virtuellen Orbitale eingefroren werden. Ein solcher rigider Ansatz zur Reduktion des virtuellen Raums wurde von Send *et al.* in Ref. [80] für die Berechnung von CC2-Anregungsenergien vorgestellt.

Bei der Verwendung generell-kontrahierter Basissätze, wie dem Basissatz aug-cc-pVTZ, treten keine virtuellen *Anticore*-Orbitale auf. Dennoch gibt es oftmals einige hochliegende, virtuelle Orbitale, die durch eine energetische Lücke von den darunter liegenden, virtuellen Orbitalen separiert sind. Um die Anzahl an Stützstellen zu verringern, kann man eine obere Grenze einführen, bis zu der virtuelle Orbitale in die Bestimmung des Laplace-Intervalls eingehen. Um den Fehler zu bestimmen, der durch die Vernachlässigung hochliegender Orbitale bei der Bestimmung des Laplace-Intervalls entsteht, wurden Testrechnungen für den in Abschnitt 6.2 eingeführten Testsatz für vertikale Anregungsenergien unter Verwendung des Basissatzes aug-cc-pVTZ durchgeführt. Es wurden Anregungsenergien mit LT-SOS-CC2 und Konvergenzkriterien für die Laplace-Fehlerfunktion von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-4}$ und $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-2}$ berechnet, wobei Orbitalenergien von mehr als 10 H nicht in die Berech-

Tabelle 6.4 Laplace-Fehler für vertikale Anregungsenergien für den Testsatz aus Tab. B.1 und B.2. Es sind der maximale absoluter Fehler (MAX), mittlere Fehler (ME), mittlere absolute Fehler (MAE) und die Standardabweichung (SD) in meV gegeben. Dabei wurden zur Festlegung des Intervalls, für das die Stützstellen bestimmt wurden, nur Orbitale mit einer Energie kleiner $\epsilon_{\max}$ (in a. u.) berücksichtigt.

$F^{\mathrm{Lap}} \leq$	10^{-8}		10^{-4}	
$\epsilon_{\max}$	∞	10	∞	10
MAX	7.84	9.19	71.83	96.58
ME	0.13	0.14	1.40	3.32
MAE	0.13	0.15	2.03	3.67
SD	0.64	0.75	6.19	8.22

nung des Laplace-Intervalls eingingen. Für ein Konvergenzkriterium von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-4}$ verringerte sich die Anzahl der benötigten Stützstellen dadurch bei 20 von 24 Molekülen von sieben auf nur sechs Stützstellen. Für eine Konvergenz von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-2}$ wurden mit einem reduzierten Laplace-Intervall in allen Fällen nur noch drei Stützstellen benötigt, während mit dem vollen Laplace-Intervall bei 23 von 24 Molekülen vier Stützstellen verwendet werden mussten.

Die durch die Verkleinerung des Intervalls entstandenen Laplace-Fehler sind in Tab. 6.4 zusammen mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6.2 dargestellt, bei deren Berechnung das Laplace-Intervall aus allen aktiven Orbitalen bestimmt wurde. Man erkennt, dass für beide Konvergenzkriterien die Fehler der numerischen Laplace-Transformation leicht zunehmen, wenn das Laplace-Intervall verkleinert wird. Für ein Konvergenzkriterium von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-4}$ nehmen die Standardabweichung und der maximale, absolute Fehler um knapp 20% zu, während sich der mittlere Fehler nur geringfügig verändert. Für ein Konvergenzkriterium von $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-2}$ steigen der maximale, absolute Fehler und die Standardabweichung um ca. 30%, während der mittlere Fehler um mehr als das Doppelte zunimmt. Die Fehler mit einem verringerten Laplace-Intervall liegen jedoch bei beiden Konvergenzkriterien in der gleichen Größenordnung wie die Fehler mit dem vollen Laplace-Intervall und sind im Vergleich zum Methodenfehler klein.

In Fällen, in denen die Anzahl der Stützstellen durch die oben diskutierten Ansätze nicht merklich reduziert werden kann oder in denen ein sehr kleiner Laplace-Fehler erreicht werden soll, gibt es eine weitere Möglichkeit, Rechenzeit in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten zu sparen. Bei der iterativen Lösung der Gleichungssysteme für rechte bzw. linke Eigenvektoren kann in den ersten Zyklen, in denen die Vektoren erst mit geringer Genauigkeit bekannt sind, die Anzahl an Stützstellen reduziert werden. Bei der Lösung des

nicht-linearen Eigenwertproblems wird im TURBOMOLE-Programmpaket zunächst eine Voroptimierung mit einem modifizierten Davidson-Verfahren vorgenommen. [25] Dabei wird ein reduzierter Raum aufgebaut, für den angenommen wird, dass das Eigenwertproblem linear ist. Wenn die Norm der Residuen für dieses Eigenwertproblem ausreichend klein geworden ist, wird ein neuer Makrozyklus gestartet und erneut ein reduzierter Raum aufgebaut. Nach der Voroptimierung wird ein schneller konvergierendes DIIS-Verfahren [81] angewendet, um das Eigenwertproblem mit hinreichender Genauigkeit zu lösen. Um die Anzahl der Stützstellen zu Beginn des iterativen Verfahren zu reduzieren, werden in der ersten Iteration des modifizierten Davidson-Verfahrens nur zwei Stützstellen verwendet. Wenn ein neuer Makrozyklus gestartet wird, wird die Anzahl der Stützstellen an die Genauigkeit der Lösung des Eigenwertproblems angepasst. Dazu werden soviele Stützstellen gewählt, dass die Wurzel aus der Laplace-Fehlerfunktion kleiner ist als die maximale Änderung der Anregungsenergie seit dem Start des Makrozyklus. In dem darauf folgenden DIIS-Verfahren wird die Anzahl an Stützstellen so gewählt, dass die Wurzel aus der Laplace-Fehlerfunktion kleiner ist als die minimale Norm des Residuums. Zusätzlich wird sicher gestellt, dass in der letzten Iteration des DIIS-Verfahrens jeweils die maximale Anzahl an Stützstellen verwendet wird.
Um die Konvergenz des Eigenwertproblems mit variabler Anzahl an Stützstellen zu testen, wurden LT-SOS-CC2-Rechnungen an dem oben beschriebenen Testsatz für vertikale Anregungsenergien mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ durchgeführt. Dabei konvergierte die iterative Lösung des Eigenwertproblems für die Konvergenzkriterien $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-4}$ und $\sqrt{F^{\mathrm{Lap}}} \leq 10^{-2}$ jeweils zu den gleichen Ergebnissen wie mit konstanter Anzahl an Stützstellen. Die Einsparungen an Rechenzeit, die durch diese Vorgehensweise erzielt werden, lassen sich nicht eindeutig vorher sagen, wie es für eine insgesamte Reduktion der Anzahl an Stützstellen der Fall ist. Bei Verwendung von wenigen Stützstellen wird die maximale Anzahl schnell erreicht, so dass sich nur geringe Einsparungen ergeben. Mit diesem Verfahren lassen sich jedoch Anregungsenergien mit vielen Stützstellen mit verringerten Rechenkosten bestimmen. Bei der Bestimmung von Eigenschaften, die über Anregungsenergien hinausgehen, macht die Bestimmung der rechten und linken Eigenvektoren ebenfalls einen Großteil der Rechenzeit aus, so dass sich auch hier merkliche Einsparungen ergeben.

6.5 Demonstration der Effizienz für große Systeme

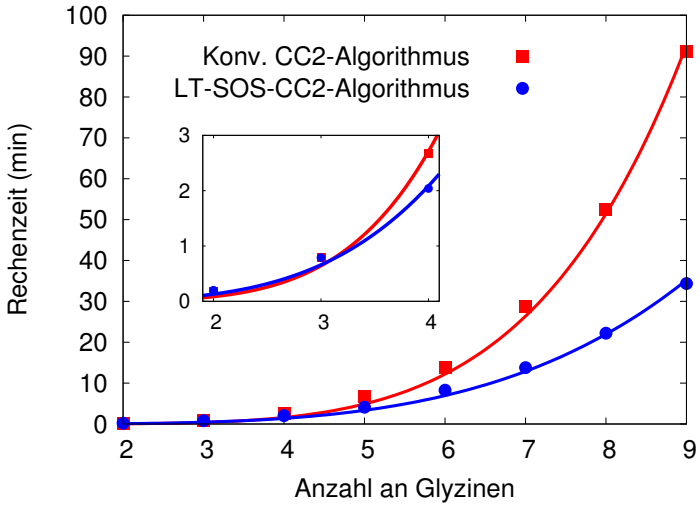
In diesem Abschnitt soll demonstriert werden, dass die Rechenzeit des LT-SOS-CC2-Algorithmus tatsächlich nur mit der vierten Ordnung der Systemgröße zunimmt. Das Skalierungsverhalten wurde dazu anhand einer Aminosäurekette aus Glyzinen untersucht. Die Kettenlänge variiert dabei zwischen zwei und neun Glyzinen. Für diese Testsysteme wurden Rechnungen mit dem Basissatz TZVP und einer festen Anzahl von acht Stützstellen durchgeführt, wobei einmal der konventionelle CC2-Algorithmus und ein weiteres Mal der LT-SOS-CC2-Algorithmus verwendet wurde. Mit acht Stützstellen wird für alle Kettenlän-

gen ein ausreichend kleiner Wert der Laplace-Fehlerfunktion von $F^{\mathrm{Lap}} \leq 2.5 \cdot 10^{-8}$ erreicht. Die Rechnungen wurden jeweils auf einem Intel-Xeon-Prozessor des Typs E5345 durchgeführt. An die benötigten Rechenzeiten wurden zum Vergleich Polynomfunktionen der Kettenlänge N_{gly}:

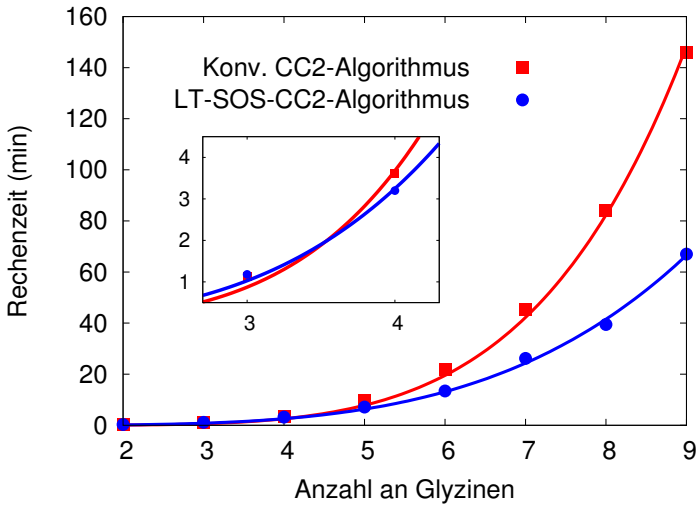
$$f(N_{\mathrm{gly}}) = \alpha N_{\mathrm{gly}}^5 \ , \tag{6.4}$$

$$g(N_{\mathrm{gly}}) = \beta N_{\mathrm{gly}}^4 \tag{6.5}$$

angepasst.
In Abb. 6.2 sind die Rechenzeiten pro CC2-Iteration aufgetragen, die zur Lösung der Grundzustandsgleichungen bzw. des Eigenwertproblems benötigt wurden. Wie schon in Abschnitt 5.2 diskutiert, nehmen die Einsparungen an Rechenzeit mit dem LT-SOS-CC2-Algorithmus mit der Größe der betrachteten Moleküle zu. Für kleine Systeme ist der konventionelle CC2-Algorithmus effizienter. Das Verhältnis der Rechenzeiten von LT-SOS-CC2 und konventionellem Algorithmus ist proportional zu N_L/N_o, wobei N_L die Anzahl der Stützstellen für die numerische Laplace-Transformation und N_o die Anzahl an besetzten Orbitalen ist. Für N_L/N_o ergibt sich für Grundzustandsrechnungen ein Vorfaktor von 4 und für die Lösung des Eigenwertproblems ein Vorfaktor von 4.8 (vgl. Diskussion in Abschnitt 5.2). Je höher der Vorfaktor von N_L/N_o ist, desto geringer sind die Einsparung an Rechenzeit mit LT-SOS-CC2. Entsprechend sollten die Einsparungen für Grundzustandsrechnungen etwas größer sein als für die Lösung des Eigenwertproblems.
In Abb. 6.2 erkennt man, dass der Umbruchpunkt, an dem beide Algorithmen die gleiche Rechenzeit benötigen, für Grundzustandsrechnungen bei drei Glyzinen erreicht wird. Für die Lösung des Eigenwertproblems wird der Umbruchpunkt etwas später, zwischen drei und vier Glyzinen, erreicht. Diese Beobachtung stimmt mit dem theoretisch abgeschätzten Verhältnis der Rechenzeiten überein. Mit Rechenzeiten von ca. einer Minute für eine Grundzustandsiteration bzw. ca. zwei Minuten für eine Iteration des Eigenwertproblems sind die Rechenzeiten an den Umbruchpunkten noch gering. Anhand von Abb. 6.2 kann man erkennen, dass LT-SOS-CC2 für Systeme mit mehr als drei Glyzinen schneller ist und die Einsparungen an Rechenzeit mit zunehmender Systemgröße stark ansteigen. Für eine Kette von sieben Glyzinen benötigt der konventionelle Algorithmus in etwa doppelt so viel Rechenzeit wie der LT-SOS-CC2-Algorithmus. (Die genauen Faktoren sind 2.1 für den Grundzustand und 1.7 für den angeregten Zustand.)
Die Optimierung der Parameter aus den Gleichungen (6.4) und (6.5) für eine Iteration im Grundzustand ergibt ein Verhältnis von $\beta/\alpha = 3.4$. Für die Lösung des Eigenwertproblems ist β viermal so groß wie α. Wie in Abschnitt 5.2 diskutiert, ergibt sich für die zeitbestimmenden Schritte einer Grundzustandsrechnung ein Verhältnis der Rechenzeiten von $4N_L/N_o$ zwischen LT-SOS-CC2 und dem konventionellen Algorithmus. Für die Lösung des Eigenwertproblem erhält man entsprechend ein Verhältnis von $4.8N_L/N_o$. Nutzt man aus, dass $N_L = 8$ und $N_o/N_{\mathrm{gly}} = 11$, ergibt sich aus den theoretischen Abschätzungen für die zeitbestimmenden Schritte der Algorithmen ein Verhältnis der Rechenzeiten von



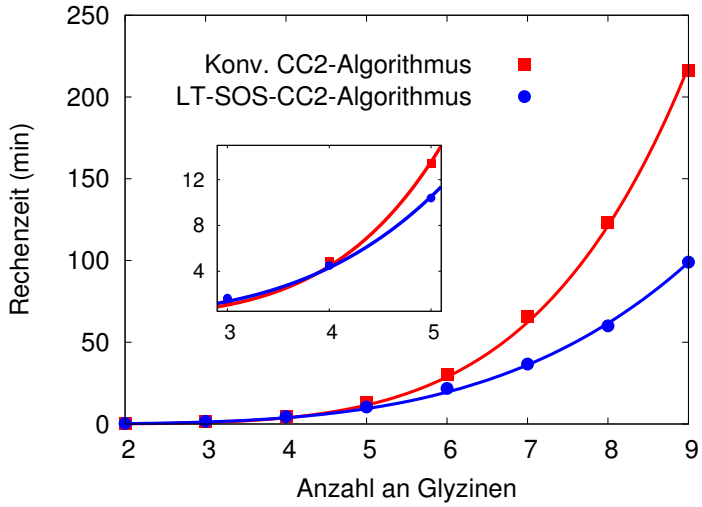
(a) Rechenzeiten für eine Grundzustandsiteration



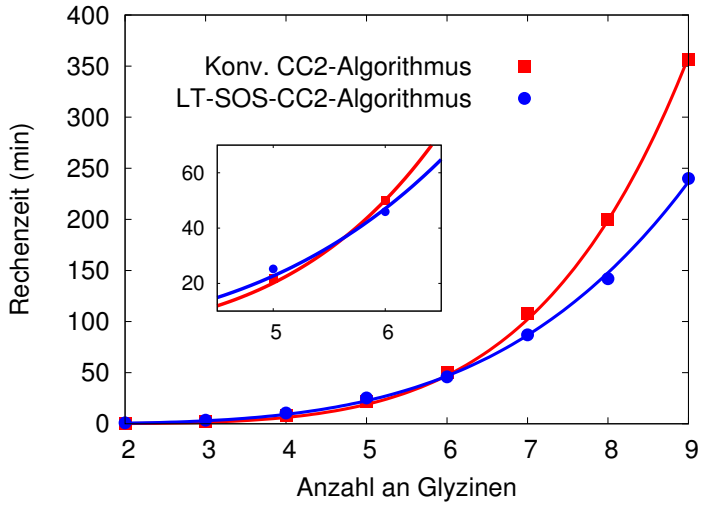
(b) Rechenzeiten für eine Iteration des Eigenwertproblems

Abbildung 6.2 Rechenzeiten für Energien von Grund- und angeregten Zuständen mit dem konventionellen CC2-Algorithmus und LT-SOS-CC2 für Glyzinketten unterschiedlicher Länge.

$2.9N_{\mathrm{gly}}$ für Grundzustandsrechnungen und $3.5N_{\mathrm{gly}}$ für die Lösung des Eigenwertproblems. Anhand dieser Abschätzung ergeben sich in beiden Fällen ca. 15% größere Einsparungen des LT-SOS-CC2-Algorithmus als aus der Ausgleichsrechnung. Bezieht man zusätzliche $O(N^4)$-skalierende Schritte mit großem Vorzeichen in die Abschätzung ein, ergibt sich für Grundzustandsrechnungen ein Verhältnis von $3.4N_{\mathrm{gly}}$ und für die Lösung des Eigenwertproblems ein Verhältnis von $3.8N_{\mathrm{gly}}$. Diese Abschätzungen passen sehr gut zu dem Verhältnis β/α der Ausgleichsrechnung.
In Abb. 6.3 sind die Zeiten für die Berechnung der Grundzustandsdichte $D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^{\mathrm{gz}})$ und der A-Dichte $D^{F,A}(\bar{E}, E)$ aufgetragen, die für Gradienten in angeregten Zuständen benötigt werden. Man erkennt, dass die Einsparungen mit LT-SOS-CC2, wie erwartet, für die Grundzustandsdichte höher sind als für die A-Dichte. Für die Grundzustandsdichte liegt der Umbruchpunkt bei vier Glyzinen, während er für die A-Dichte zwischen fünf und sechs Glyzinen erreicht wird. Für die A-Dichte ergeben sich also erst bei größeren Systeme Einsparungen mit LT-SOS-CC2. Für neun Glyzine ist LT-SOS-CC2 für die Grundzustandsdichte mehr als doppelt so schnell wie der konventionelle Algorithmus. Für die A-Dichte ergeben sich bei dieser Systemgröße ca. 30% Einsparungen an Rechenzeit.
Die Anpassung der Parameter aus den Gleichungen (6.4) und (6.5) ergibt für die Grundzustandsdichte ein Verhältnis von $\beta/\alpha = 4$. Für die A-Dichte ist das Verhältnis von β/α gleich 5.9. Wie in Abschnitt 5.3 diskutiert, erhält man als Abschätzung für das Verhältnis zwischen den Rechenzeiten der beiden Algorithmen $4.2N_L/N_o$ für die Grundzustandsdichte. Für die A-Dichte beträgt dieses Verhältnis $6N_L/N_o$ (vgl. Abschnitt 5.4). Nutzt man wieder aus, dass $N_L = 8$ und $N_o/N_{\mathrm{gly}} = 11$ ist, erhält man ein Verhältnis der Rechenzeiten von $3.1N_{\mathrm{gly}}$ für die Grundzustandsdichte und $4.4N_{\mathrm{gly}}$ für die A-Dichte. In beiden Fällen sind die theoretisch abgeschätzten Einsparungen ca. 30% größer als in der Ausgleichsrechnung. In Abb. 6.2 sind allerdings die kompletten Rechenzeiten aufgetragen, während in den theoretischen Abschätzungen nur die zeitbestimmenden Schritte berücksichtigt wurden. Durch die Vernachlässigung nicht-zeitbestimmender Schritte ergeben sich bei der Abschätzung der Rechenzeiten erwartungsgemäß zu hohe Einsparungen. Die Betrachtung zusätzlicher $O(N^4)$-skalierender Schritte bei der Abschätzung der Rechenzeiten ist für Dichteberechnungen schwieriger als für die Bestimmung von Energien. Da die Rechenzeiten für die zusätzlichen $O(N^4)$-skalierenden Schritte bei beiden Algorithmen gleich sind, würden die erwarteteten Einsparungen durch ihre Berücksichtigung verringert werden, so dass die Abschätzungen besser zu den Ausgleichsrechnungen passen.
Bei den in diesem Abschnitt dargestellten Testrechnungen wurde noch nicht ausgenutzt, dass nach der Lösung der Grundzustandsgleichungen ein N-Intermediat auf die Festplatte geschrieben und für die Lösung des Eigenwertproblems und die Dichteberechnungen wieder verwendet werden kann. Dadurch würden sich mit LT-SOS-CC2 bei der Lösung des Eigenwertproblems ca. 25%, bei der Bildung der Dichte $D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^{\mathrm{gz}})$ knapp 20% und bei der Berechnung von $D^{F,A}(\bar{E}, E)$ ca. 10% zusätzlich an Rechenzeit einsparen lassen, so dass sich die Umbruchpunkte in den Abbildungen 6.2(b), 6.3(a) und 6.3(b) zu kleineren Systemgrößen hin verschieben würden.



(a) Grundzustandsdichte $D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^{\mathrm{gz}})$



(b) A-Dichte $D^{F,A}(\bar{E}, E)$

Abbildung 6.3 Rechenzeiten für Dichten des Grund- und angeregten Zustands mit dem konventionellen CC2-Algorithmus und LT-SOS-CC2 für Glyzinketten unterschiedlicher Länge.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation für die Orbitalenergienenner untersucht. Der dabei entstehende Fehler (Laplace-Fehler) ist nicht nur von der Anzahl der verwendeten Stützstellen für die numerische Integration, sondern auch von der Bandbreite der Orbitalenergienenner des betrachteten Systems abhängig. Damit lässt sich der Laplace-Fehler nur schwer vorher sagen.
Aus diesem Grund wurde zunächst ein Diagnosekriterium für den Laplace-Fehler der CC2-Grundzustandsenergie entwickelt. Die Wurzel aus der Laplace-Fehlerfunktion F^{Lap}, die in Gl. (5.5) definiert wurde, stellt eine verlässliche, obere Schranke für den Laplace-Fehler der Grundzustandsenergie dar. Weiterhin konnte in Abschnitt 6.2 anhand eines Testsatzes aus 89 Singulett- und 71 Triplett-Anregungen organischer Moleküle gezeigt werden, dass das Diagnosekriterium für den Laplace-Fehler auch auf die Berechnung vertikaler Anregungsenergien angewendet werden kann. Für vertikale Anregungsenergien erhält man mit sechs bis sieben Stützstellen eine gute Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation. Der Laplace-Fehler von Übergangsmomenten ist sogar mit einer noch kleineren Anzahl an Stützstellen schon zu vernachlässigen. Für 0-0-Anregungsenergien ist der Laplace-Fehler bei einem vergleichbaren Wert der Laplace-Fehlerfunktion kleiner als für vertikale Anregungsenergien. Auch die Laplace-Fehler von Strukturparametern sind mit einer geringen Anzahl an Stützstellen schon sehr klein.
Ist die Bandbreite der Orbitalenergienenner eines Systems groß und soll gleichzeitig eine hohe Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation erreicht werden, müssen viele Stützstellen verwendet werden. Um die Anzahl an Stützstellen in solchen Fällen zu reduzieren, können hochliegende*Anticore*-Orbitale von der Berechnung der Elektronenkorrelation ausgeschlossen werden. Der dabei entstehende Fehler liegt für segmentiert-kontrahierte Basissätze in der Größenordnung des RI-Fehlers und kann somit vernachlässigt werden. Bei Verwendung generell-kontrahierter Basissätze können stattdessen hochliegende Orbitale bei der Bestimmung des Intervalls zur Optimierung der Stützstellen ausgeschlossen werden. Der zusätzliche Fehler, der dabei entsteht, ist ebenfalls klein. Darüber hinaus kann man bei der Lösung des Eigenwertproblems in den ersten Iterationen eine reduzierte Anzahl an Stützstellen verwenden ohne die Konvergenz des Eigenwertproblems zu beeinträchtigen. Damit können selbst bei Verwendung vieler Stützstellen die Rechenkosten für die Bestimmung von Anregungsenergien verringert werden.
Schließlich wurde das reduzierte Skalierungsverhalten des implementierten Algorithmus anhand von Aminosäureketten aus Glyzinen mit unterschiedlicher Kettenlänge demonstriert. Für eine Kette aus sieben Glyzinen ist LT-SOS-CC2 bei der Bestimmung von Grundzustands- und Anregungsenergien ungefähr doppelt so schnell wie der konventionelle CC2-Algorithmus. Die Einsparungen bei Dichteberechnungen im angeregten Zustand sind etwas geringer. Hier ergeben sich für die aufwändig zu berechnende A-Dichte für eine Kette aus neun Glyzinen aber immer noch Einsparungen von ca. 30% an Rechenzeit.

7 Genauigkeit von SOS-CC2 und SOS-ADC(2)

Die Genauigkeit von SOS-CC2 und SCS-CC2 wurde erstmals von Hellweg *et al.* in Ref. [39] untersucht. Dabei wurden Gleichgewichtsstrukturen in Grund- und angeregten Zuständen, harmonische Schwingungsfrequenzen und adiabatische elektronische Anregungen betrachtet. In dieser Arbeit soll in Abschnitt 7.1 zunächst die Genauigkeit des SOS-Ansatzes für vertikale Anregungsenergien anhand eines Testsatzes bestehend aus 89 Singulett- und 71-Triplett-Zustände untersucht werden. Zusätzlich wurden für 18 ausgewählte Zustände Übergangsmomente berechnet. Dabei wird neben SOS-CC2 auch SOS-ADC(2) betrachtet. Anhand eines Testsatzes aus neun elektronischen Anregungen wird die Genauigkeit von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) für Strukturen angeregter Zustände, harmonische Schwingungsfrequenzen und adiabatische elektronische Anregungen evaluiert und mit experimentellen Referenzdaten verglichen. Zusätzlich wurden für Formaldehyd und Thioformaldehyd Dipolmomente angeregter Zustände mit SOS-CC2 und SOS-ADC(2) berechnet.

7.1 Vertikale Anregungsenergien und Übergangsmomente

In diesem Abschnitt soll die Genauigkeit von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) für vertikale Anregungsenergien untersucht werden. Dazu wurde ein Testsatz von Singulett- und Triplett-Anregungen verwendet, für den in Ref. [82] CC3-Ergebnisse als Referenzdaten vorliegen. Zum besseren Vergleich wurde die Nummerierung der Zustände aus Ref. [82], bei der keine Rydberg-Zustände berücksichtigt sind, beibehalten. Alle Rechnungen in diesem Kapitel wurden mit dem Programmpaket `TURBOMOLE` [57] und unter Verwendung der *frozen-core*-Näherung durchgeführt.
Die Referenzdaten aus Ref. [82] sind überwiegend mit CC3 [83] und dem Basissatz aug-cc-pVTZ berechnet worden. In den Fällen, in denen CC3-Rechnungen mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ aufgrund des hohen Rechenaufwands nicht durchgeführt werden konnten, wurde der Basissatz TZVP für die CC3-Rechnungen verwendet und mit Basissatzkorrekturen aus CC2 und CCSDR(3) [84] kombiniert. Für die Basissatzextrapolation mussten die Ergebnisse aus den Rechnungen mit TZVP und aug-cc-pVTZ einander zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird in Ref. [85] beschrieben. Um eine verlässliche Grundlage für die Zuordnung

der SOS-Ergebnisse zu bekommen, wurden die CC2-Rechnungen mit beiden Basissätzen wiederholt. Einige der angeregten Zustände, die mit CC2 und dem Basissatz aug-cc-pVTZ berechnet wurden, konnten den Ergebnissen mit TZVP nicht eindeutig zugeordnet werden. Da nicht klar ist, ob die Basissatzextrapolation für diese Zustände verlässlich ist, wurden diese Zustände aus dem Testsatz ausgeschlossen. Zusätzlich wurden Zustände mit einem starken Doppelanregungsanteil nicht in die Untersuchungen einbezogen, da schon unskaliertes CC2 gute Ergebnisse nur für Zustände liefert, deren Charakter von Einfachanregungen dominiert wird. Ein Maß für den Anteil der Einfachanregungen an einem Zustand ist das $\%T_1$-Kriterium:

$$\%T_1 = \frac{||T_1||}{||T_{\text{gesamt}}||}, \tag{7.1}$$

das den Anteil der Einfachanregungsamplituden T_1 am gesamten Eigenvektor T_{gesamt} angibt. In dieser Arbeit wurden Zustände ausgeschlossen, die bei den CC3-Rechnungen aus Ref. [86] ein $\%T_1$-Kriterium von weniger als 80% ausweisen. Die Ergebnisse für die verbleibenden 89 Singulett- und 71-Triplett-Zustände können Tab. B.1 und Tab. B.2 entnommen werden.
Im Folgenden wird der Fehler der betrachteten Methoden als Abweichung von den CC3-Ergebnissen

$$\Delta E_{\text{Methode}} = E_{\text{Methode}} - E_{\text{CC3}} \tag{7.2}$$

abgeschätzt. Der maximale absolute Fehler (MAX), mittlere Fehler (ME), mittlere absolute Fehler (MAE) und die Standardabweichung (SD) für unskaliertes CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2) sind in Tab. 7.1 dargestellt. Der maximale absolute Fehler aller Methoden ist vergleichsweise hoch, da in dem Testsatz immer noch einige Triplett-Zustände enthalten sind, die nennenswerte Doppelanregungsbeiträge besitzen. Dies liegt daran, dass das $\%T_1$-Kriterium auf Triplett-Zustände nicht auf die gleiche Art und Weise angewendet werden kann wie auf Singulett-Zustände. Für den 1 $^3\mathrm{E}_{2g}$-Zustand von Benzol, den 3 $^3\mathrm{B}_{1g}$-Zustand von Naphthalen und die 3 $^3\mathrm{A}_1$- und 3 $^3\mathrm{B}_2$-Zustände von Pyridin weist ein $\%T_1$-Kriterium von weniger als 96% in den CC3-Rechnungen aus Ref. [86] schon auf einen starken Doppelanregungsbeitrag hin. Der 2 $^3\mathrm{A}_g$-Zustand von Naphthalen wird durch den in der Nähe liegenden 3 $^3\mathrm{A}_g$-Zustand gestört, der in den CC3-Rechnungen [86] ein $\%T_1$-Kriterium von nur 95% besitzt. Für alle anderen Triplett-Zustände aus Tab. B.2 weichen die CC2-Ergebnisse um weniger als 0.3 eV von den CC3-Referenzdaten ab.
Der 1 $^1\mathrm{B}_2$-Zustand von Pyrrol ist der einzige Singulett-Zustand aus Tab. B.1, bei dem sich der CC2-Wert um mehr als 0.3 eV von den Referenzergebnissen unterscheidet. Für diesen Zustand resultiert die Basissatzextrapolation von TZVP nach aug-cc-pVTZ aus Ref. [85] in einer Änderung des CC3-Werts um 0.51 eV. Da die CC2-Ergebnisse mit der TZVP-Basis gut mit den entsprechenden CC3-Werten übereinstimmen, [86] könnte es sein, dass die Basissatzkorrektur der CC3-Ergebnisse in diesem Fall nicht zuverlässig ist. SOS-CC2 und SOS-ADC(2) liefern nur für die oben diskutierten Fälle, in denen die CC2-Ergebnisse ebenfalls eine große Abweichung von den CC3-Werten haben, Fehler von mehr als 0.3 eV.

Tabelle 7.1 Statistische Auswertung der Fehler für die vertikalen Anregungsenergien aus Tab. B.1 und Tab. B.2. Es sind der maximale absolute Fehler (MAX), mittlere Fehler (ME), mittlere absolute Fehler (MAE) und die Standardabweichung (SD) in eV angegeben.

	CC2	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
MAX	0.65	0.67	0.69
ME	0.09	0.22	0.20
MAE	0.12	0.24	0.22
SD	0.14	0.16	0.18

Wie man in Tab. 7.1 erkennt, sind die mittleren und mittleren absoluten Fehler von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) ungefähr doppelt so hoch wie für unskaliertes CC2. Das ist darin begründet, dass die spin-skalierten Methoden stärker blauverschoben sind, was für SOS-CC2 auch schon in Ref. [39] für adiabatische Anregungen gezeigt wurde. Dabei sind die Unterschiede zwischen SOS-CC2 und SOS-ADC(2) klein. Die Standardabweichung von SOS-CC2 ist mit 0.16 eV nur geringfügig höher als für unskaliertes CC2. Das bedeutet, dass die Fehlerverteilung von CC2 durch die Spin-Skalierung nicht stark beeinflusst wird. SOS-ADC(2) hat mit 0.18 eV eine leicht höhere Standardabweichung als SOS-CC2. Insgesamt kann man sagen, dass SOS-CC2 und SOS-ADC(2) Anregungsenergien mit einer ähnlichen Genauigkeit voraussagen wie unskaliertes CC2.
Für einige, ausgewählte Moleküle des Testsatzes wurden zusätzlich Oszillatorstärken mit CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. B.3 dargestellt. Referenzdaten mit einer genaueren Methode liegen für die Oszillatorstärken nicht vor. Es sollen lediglich die Abweichungen der SOS-Ergebnisse von den CC2-Werten betrachtet werden. Man erkennt, dass die Oszillatorstärken mit den SOS-Methoden in allen Fällen die gleiche Größenordnung haben wie mit CC2. Für den 2 $^1A_1$- und den 3 $^1A_1$-Zustand von Pyrimidin, den 2 $^1A_1$-Zustand von Formaldehyd und den 2 $^1A'$-Zustand von Formamid unterscheidet sich der Charakter der Anregung mit SOS-CC2 und SOS-ADC(2) von dem mit CC2 erhaltenen. Entsprechend weichen die Oszillatorstärken der SOS-Methoden um maximal einen Faktor von drei von den CC2-Ergebnissen ab. Für alle anderen Zustände mit einer nennenswerten Oszillatorstärke ist die Abweichung von den CC2-Ergebnissen für SOS-CC2 maximal ein Faktor von 1.3 und im Fall von SOS-ADC(2) maximal ein Faktor von 1.5.

7.2 0-0-Anregungsenergien

Die Genauigkeit von SOS-CC2 für 0-0-Anregungsenergien wurde erstmals von Hellweg *et al.* in Ref. [39] untersucht. In dieser Arbeit soll zusätzlich die Genauigkeit von SOS-ADC(2) für

Tabelle 7.2 0-0-Anregungsenergien (eV) berechnet mit CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2). Für Mg_2 ist die adiabatische Anregungsenergie gegeben. Zum Vergleich sind experimentelle Daten und Ergebnisse mit unskaliertem ADC(2) aufgeführt.

Molekül	Zustand	Exp.	CC2[a]	ADC(2)[b]	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
Mg_2	$1\ ^1\Sigma_u^+$	3.23[c]	3.28	—	3.29	3.27
C_3	$1\ ^1\Pi_u$	3.06[d]	3.08	—	3.50	3.58
C_2H_2	$1\ ^1A_u$	5.23[d]	5.33	5.38	5.36	5.32
CH_2O	$1\ ^1A''$	3.49[e]	3.52	3.30	3.71	3.53
	$1\ ^3A''$	3.12[e]	3.05	2.91	3.34	3.22
CH_2S	$1\ ^1A_2$	2.03[e]	2.15	2.03	2.23	2.11
	$1\ ^3A''$	1.80[e]	1.79	1.69	1.98	1.89
trans-$(CHO)_2$	$1\ ^1A_u$	2.72[d]	2.70	2.63	3.03	2.95
HC_2CHO	$1\ ^1A''$	3.24[d]	3.17	2.90	3.51	3.28

[a]Die Ergebnisse sind identisch zu denen in Ref. [32].
[b]Die Ergebnisse sind Ref. [55] entnommen. [c]Exp. Daten aus Ref. [87]
[d]Exp. Daten aus Ref. [88] [e]Exp. Daten aus Ref. [89]

0-0-Anregungen evaluiert werden. Dazu wurde der Testsatz verwendet, der in Abschnitt 6.3 schon zur Untersuchung des Laplace-Fehlers verwendet wurde und für den experimentelle Referenzdaten für 0-0-Anregungsenergien vorliegen. Die Strukturen der Moleküle wurden im Grund- und angeregten Zustand mit CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2) mit dem Programmpaket `TURBOMOLE` [57] optimiert. Im Rahmen der harmonischen Näherung wurden für die Gleichgewichtsstrukturen Nullpunktsschwingungskorrekturen bestimmt. Die Kraftkonstanten zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen wurden dabei durch numerische Ableitung der analytischen Gradienten erhalten. Für alle Rechnungen wurde der Basissatz aug-cc-pVQZ [70, 71, 75] und die *frozen-core*-Näherung verwendet. Während der Optimierungen wurde die experimentell bestimmte Symmetrie als Randbedingung vorgegeben. Dabei wurde mit CC2 und SOS-ADC(2) für den $1\ ^1\Pi_u$-Zustand von C_3 jeweils eine imaginäre Frequenz in der Schwingungsanalyse erhalten. SOS-ADC(2) liefert darüber hinaus noch eine weitere imaginäre Frequenz für den $1\ ^1A_u$-Zustand von C_2H_2.
Die erhaltenen 0-0-Anregungsenergien sind in Tab. 7.2 aufgeführt. Für Mg_2 ist die adiabatische Anregungsenergien angegeben, da für diese ein experimenteller Referenzwert vorliegt. Zum Vergleich sind in Tab. 7.2 Ergebnisse mit unskaliertem ADC(2) aus Ref. [55] aufgeführt. Wie schon in Ref. [39] diskutiert, haben adiabatische Anregungsenergien mit SOS-CC2 eine systematische Blauverschiebung. Für alle Moleküle außer C_3 liefert SOS-ADC(2) Ergebnisse, die weniger blauverschoben sind als mit SOS-CC2. Der Unterschied ist beson-

Tabelle 7.3 Statistische Auswertung der Fehler für die vertikalen Anregungsenergien von Formaldehyd, Aceton, p-Benzoquinon, Formamid, Acetamid und Propanamid aus Tab. B.1 und Tab. B.2. Es sind der maximale absolute Fehler (MAX), mittlere Fehler (ME), mittlere absolute Fehler (MAE) und die Standardabweichung (SD) in eV angegeben.

	CC2	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
MAX	0.31	0.50	0.54
ME	0.07	0.28	0.15
MAE	0.09	0.28	0.17
SD	0.10	0.13	0.16

ders für die Aldehyde und Thioaldehyde ausgeprägt. Hier liefert SOS-ADC(2) Ergebnisse, die um 0.08 bis 0.23 eV weniger von den experimentellen Werten abweichen als die SOS-CC2-Ergebnisse. Betrachtet man die Ergebnisse mit unskaliertem ADC(2), ergeben sich für fast alle 0-0-Anregungen der Aldehyde und Thioaldehyde zu niedrige Energien. Im Fall von Molekülen mit einem doppelt gebundenen Sauerstoff oder Schwefel scheint SOS-ADC(2) also von einer guten Fehlerkompensation zu profitieren. Betrachtet man andere Molekülklassen, liefert unskaliertes ADC(2) dagegen adiabatische Anregungsenergien, die im Mittel blauverschoben gegenüber den CC2-Ergebnissen sind. [55] Daher kann man davon ausgehen, dass SOS-ADC(2) nicht für alle Arten von Molekülen eine so gute Fehlerkompensation bereit stellt.

Um zu überprüfen, ob die gute Fehlerkompensation von SOS-ADC(2) auch bei vertikale Anregungsenergien auftritt, werden nochmal die Ergebnisse aus Tab. B.1 und Tab. B.2 für Aldehyde, Ketone und Amide betrachtet. Für die vertikalen Anregungsenergien von Formaldehyd, Aceton, p-Benzoquinon, Formamid, Acetamid und Propanamid wurde eine separate, statistische Auswertung durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 7.3 angegeben sind. Man erkennt, dass der maximale Fehler und die Standardabweichung – wie bei der Betrachtung des gesamten Testsatzes in Tab. 7.1 – für SOS-ADC(2) leicht höher sind als für SOS-CC2. Der mittlere und mittlere absolute Fehler ist für SOS-ADC(2) allerdings um ca. 40% geringer als für SOS-CC2, wenn ausschließlich Aldehyde, Ketone und Amide betrachtet werden. Für den gesamten Testsatz unterscheiden sich die mittleren und mittlere absoluten Fehler von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) dagegen nur geringfügig. SOS-ADC(2) liefert also für Moleküle mit einem doppelt gebundenen Sauerstoff auch für vertikale Anregungsenergien eine gute Fehlerkompensation.

In Tab. 7.2 erkennt man weiter, dass die SOS-Methoden für den 1 $^1\Pi_u$-Zustand von C_3 verhältnismäßig große Fehler von 0.44 eV bzw. 0.52 eV liefern. Da schon unskaliertes CC2 für diesen Zustand keine Gleichgewichtsstruktur mit korrekter Symmetrie findet, scheint die Beschreibung dieses Zustands mit Methoden zweiter Ordnung problematisch ist.

Tabelle 7.4 Bindungslängen der CO- und CS-Bindungen (in pm) von Aldehyden und Thioaldehyden in angeregten Zuständen.

Molekül	Zustand	Parameter	Exp.	CC2[a]	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
CH_2O	$1\ ^1A''$	d(CO)	132.3[b]	135.5	134.2	135.9
	$1\ ^3A''$	d(CO)	130.7[b]	133.6	132.4	133.1
CH_2S	$1\ ^1A_2$	d(CS)	168.2[b]	170.6	170.4	171.6
	$1\ ^3A''$	d(CS)	168.3[b]	168.8	168.6	169.0
trans-$(CHO)_2$	$1\ ^1A_u$	d(CO)	125.0[c]	125.4	124.7	124.5
HC_2CHO	$1\ ^1A''$	$d(C_3O)$	132.5[d]	140.6	137.4	139.8

[a]Die Ergebnisse entsprechen denen in Ref. [32].
[b]Exp. Daten aus Ref. [89]. [c]Exp. Daten aus Ref. [90]. [d]Exp. Daten aus Ref. [88].

7.3 Gleichgewichtsstrukturen, harmonische Schwingungsfrequenzen und Dipolmomente

Die Genauigkeit von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) für Gleichgewichtsstrukturen in angeregten Zuständen und harmonische Schwingungsfrequenzen wurde anhand des gleichen Testsatzes untersucht, der in Abschnitt 7.2 zur Evaluierung der 0-0-Anregungsenergien verwendet wurde. Dabei wurden der gleiche Basissatz und die gleichen Randbedinungen angewendet wie in Abschnitt 7.2. Zusätzlich wurden mit CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2) Dipolmomente für den Grundzustand und die angeregten Zustände von CH_2O und CH_2S berechnet.

Die mit CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2) erhaltenen Ergebnisse für die betrachteten Strukturparameter im angeregten Zustand sind in Tab. B.5 aufgeführt. Wie schon in Ref. [32] diskutiert, überschätzt CC2 die Länge der Bindungen im angeregten Zustand. Dieser Fehler wird durch die Anwendung der Spin-Skalierung im Rahmen von SOS-CC2 reduziert. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen überein, die von Hellweg *et al.* in Ref. [39] gefunden wurden. Dieser Effekt ist besonders bei den CO-Bindungen von Aldehyden in $n\pi^*$-Zuständen ausgeprägt. Die Abstände der CO- und CS-Bindungen der Aldehyde und Thioaldehyde des betrachteten Testsatzes sind daher in Tab. 7.4 nochmal separat dargestellt. Man erkennt, dass die Bindungslänge der CO-Bindung für den $1\ ^1A''$- und den $1\ ^3A''$-Zustand von Formaldehyd mit CC2 ungefähr 3 pm zu lang ist. Die CO-Bindung im $1\ ^1A''$-Zustand von HC_2CHO ist mit CC2 sogar ca. 8 pm zu lang. Mit SOS-CC2 reduziert sich dieser Fehler auf ca. 2 pm für den $1\ ^1A''$- und den $1\ ^3A''$-Zustand von Formaldehyd und ca. 5 pm für den $1\ ^1A''$-Zustand von HC_2CHO. Den gleichen Trend kann man für

Tabelle 7.5 Harmonische Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von CO- und CS-Streckschwingungen berechnet mit CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2).

Molekül	Zustand	Mode	Exp.	CC2[a]	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
CH_2O	$1\ ^1A''$	$\nu_3(a')$	1183.0[b]	1014.0	1093.6	1002.2
CH_2S	$1\ ^1A_2$	$\nu_3(a_1)$	859.0[b]	798.1	812.4	796.7
	$1\ ^3A''$	$\nu_3(a')$	859.0[b]	845.5	862.3	841.8
trans-$(CHO)_2$	$1\ ^1A_u$	$\nu_2(a_g)$	1391.4[c]	1368.3	1418.9	1443.5
		$\nu_{10}(b_u)$	1280.8[c]	1247.1	1242.7	1235.7
HC_2CHO	$1\ ^1A''$	$\nu_6(a')$	951.6[d]	777.1	903.0	832.3

[a]Die Ergebnisse sind bis auf numerische Ungenauigkeiten identisch mit denen aus Ref. [32]. [b]Exp. Daten aus Ref. [89]
[c]Exp. Daten aus Ref. [91] [d]Exp. Daten aus Ref. [88]

die CS-Bindungen in den angeregten Zuständen von Thioformaldehyd erkennen, wobei der Effekt in diesen Fällen nicht ganz so stark ausgeprägt ist.
Für SOS-ADC(2) lässt sich keine systematische Verbesserung gegenüber den CC2-Ergebnissen ausmachen. Für die CO- und CS-Bindungen von Formaldehyd, Thioformaldehyd und HC_2CHO liefert SOS-ADC(2) längere Bindungsabstände als SOS-CC2, die teilweise sogar länger sind als die mit CC2 erhaltenen. Für die meisten CH- und CC-Bindungen aus Tab. B.5 sind die Bindungen mit SOS-ADC(2) dagegen kürzer als mit SOS-CC2, so dass es teilweise zu einer Überkorrektur kommt, z.B. für die CC-Bindung im $1\ ^1A_u$-Zustand von C_2H_2 und für die C_1C_2-Bindung von HC_2CHO.
Die Längen aller CH-, CC-, CO- und CS-Bindungen des betrachteten Testsatzes weichen mit den SOS-Methoden um weniger als 2 pm von den CC2-Ergebnissen ab. Die Abweichung ist nur im Fall von Mg_2 größer, wo die Spin-Skalierung aufgrund der schwachen Bindung eine außergewöhnlich große Rolle spielt. Abschließend sei anzumerken, dass nur SOS-CC2 in allen Fällen Gleichgewichtsstrukturen mit der richtigen Symmetrie liefert. Unskaliertes CC2 versagt bei der Beschreibung der Gleichgewichtsstruktur von C_3 im $1\ ^1\Pi_u$-Zustand. SOS-ADC(2) liefert sowohl für C_3 als auch für den $1\ ^1A_u$-Zustand von C_2H_2 eine imaginäre Frequenz, wenn die korrekte Symmetrie vorausgesetzt wird.
Die erhaltenen harmonischen Schwingungsfrequenzen sind Tab. B.6 zu entnehmen. Da die experimentellen Referenzdaten nicht um Anharmonizitäten korrigiert sind, ist zu erwarten, dass die berechneten Frequenzen leicht über den experimentell erhaltenen liegen. Für die $\nu_2(\sigma_u)$-Mode von C_3 im $1\ ^1\Pi_u$-Zustand liefern CC2 und SOS-ADC(2) imaginäre Frequenzen, während diese Mode mit SOS-CC2 gut reproduziert wird. Die hier erhaltenen CC2-Ergebnisse für die Moden von C_3 unterscheiden sich von den Werten aus Ref. [32], die mit dem gleichen Basissatz erhalten wurden. In Ref. [32] passen die Ergebnisse für die

Tabelle 7.6 Dipolmomente (D) berechnet mit CC2 und SOS-CC2 in der unrelaxierten und relaxierten Formulierung. Für SOS-ADC(2) sind nur relaxierte Dipolmomente angegeben. Experimentelle Referenzdaten sind Ref. [89] entnommen.

Molekül	Zustand	Exp.	CC2[a]		SOS-CC2		SOS-ADC(2)
			unrelax.	relax.	unrelax.	relax.	relax.
CH_2O	X $^1A_1$	2.33	2.27[b]	2.38	2.33	2.42	2.42[c]
	1 $^1A''$	1.56	1.10	1.73	1.22	1.73	1.97
	1 $^3A''$	1.29	1.08	1.46	1.16	1.47	1.62
CH_2S	X $^1A_1$	1.65	1.66	1.72	1.69	1.73	1.67[c]
	1 $^1A_2$	0.79	0.38	0.96	0.45	0.94	1.16
	1 $^3A''$	0.57	0.24	0.55	0.25	0.54	0.66

[a]Mit Ausnahme des unrelaxierten Werts für den X $^1A_1$-Zustand von CH_2O sind die Ergebnisse identisch zu denen aus Ref. [32].
[b]Der unrelaxierte Wert mit CC2/aug-cc-pVTZ aus Ref. [32] ist nicht korrekt.
[c]Für den Grundzustand sind SOS-MP2-Ergebnisse angegeben.

Moden von C_3 für den Basissatz aug-cc-pVQZ nicht zu den Ergebnissen für kleinere Basissätze. Daher sind die CC2/aug-cc-pVQZ-Werte aus Ref. [32] für diese Moden vermutlich nicht korrekt.
Da die Fehler der harmonischen Schwingungsfrequenzen mit den Fehlern der Bindungslängen verknüpft sind, sind insbesondere für die CO- und CS-Streckschwingungen der Aldehyde und Thioaldehyde mit SOS-CC2 kleinere Fehler zu erwarten als mit CC2 und SOS-ADC(2). Die Ergebnisse für diese Moden sind daher nochmal separat in Tab. 7.5 dargestellt. Man erkennt, dass SOS-CC2 für die CO-Streckschwingungen im 1 $^1A''$-Zustand von CH_2O und im 1 $^1A''$-Zustand von HC_2CHO signifikant bessere Ergebnisse liefert als CC2 und SOS-ADC(2). Das ist auch für die CS-Streckschwingungen von CH_2S im 1 $^1A_2$- und im 1 $^3A''$-Zustand der Fall, allerdings sind die Unterschiede hier nicht so ausgeprägt wie für die CO-Streckschwingungen. Die antisymmetrische Streckschwingung von trans-Glyoxal im 1 ^1A_u-Zustand ($\nu_{10}(b_u)$) wird mit allen Methoden ähnlich gut reproduziert. Die Länge der entsprechenden CO-Bindung ist ebenfalls mit allen Methoden etwa gleich (vgl. Tab. 7.4). Für die antisymmetrische CO-Streckschwingung von trans-Glyoxal ($\nu_2(a_g)$) liefern SOS-CC2 und SOS-ADC(2) dagegen schlechtere Ergebnisse als CC2. Das ist darin begründet, dass an dieser Mode zusätzlich die CC-Streckschwingung beteiligt ist, für deren Bindungsabstand SOS-CC2 und SOS-ADC(2) schlechtere Ergebnisse liefern als CC2 (vgl. Tab. B.5).
In Tab. 7.6 sind die mit CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2) erhaltenen Dipolmomente für den Grundzustand und die angeregten Zustände von CH_2O und CH_2S aufgeführt. Für

CC2 und SOS-CC2 sind unrelaxierte und relaxierte Dipolmomente angegeben. Unrelaxierte Eigenschaften werden dabei aus den unrelaxierten Dichten aus Tab. 3.2 ausgerechnet, während relaxierte Eigenschaften aus den orbitalrelaxierten Dichten aus Tab. 3.1 gebildet werden. Für SOS-ADC(2) sind in Tab. 7.6 nur Ergebnisse in der relaxierten Formulierung aufgeführt, da die Berechnung unrelaxierter Dipolmomente für ADC(2)-Methoden im `Turbomole`-Programmpaket nicht implementiert ist. Zum Vergleich sind experimentelle Daten für die Dipolmomente angegeben. Man erkennt, dass die Abweichungen zwischen den Methoden kleiner sind als die Unterschiede, die sich durch die Berechnung der Dipolmomente aus unterschiedlichen Dichten ergeben. Die SOS-CC2-Dipolmomente in der unrelaxierten Formulierung weichen um maximal 0.12 D von den CC2-Ergebnissen ab. In der relaxierten Darstellung sind die Unterschiede noch kleiner. Die Ergebnisse mit SOS-ADC(2) unterscheiden sich bis zu 0.24 D von den CC2-Werten.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Genauigkeit von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) für die Berechnung von vertikalen und 0-0-Anregungsenergien, Übergangsmomenten, Gleichgewichtsstrukturen in angeregten Zuständen, harmonischen Schwingungsspektren und Dipolmomenten evaluiert.
Die Genauigkeit vertikaler Anregungsenergien wurde anhand eines Testsatzes bestehend aus 89 Singulett- und 71 Triplett-Anregungen organischer Moleküle untersucht und mit Referenzdaten aus CC3-Rechnungen verglichen. Dabei liefern SOS-CC2 und SOS-ADC(2) im Vergleich zu unskaliertem CC2 im Mittel blauverschobene Ergebnisse. Die Standardabweichungen von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) liegen jedoch nur leicht über der von unskaliertem CC2. Für Aldehyde, Ketone und Amide sind die Ergebnisse mit SOS-ADC(2) weniger blauverschoben als die SOS-CC2-Anregungsenergien. Die Oszillatorstärken von SOS-CC2 weichen um maximal 30% und die von SOS-ADC(2) um maximal 50% von den mit CC2 erhaltenen ab, wenn Zustände betrachtet werden, die mit verschiedenen Methoden den gleichen Charakter haben.
Für 0-0-Anregungsenergien, Gleichgewichtsstrukturen und harmonische Schwingungsspektren wurde die Genauigkeit von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) anhand eines Testsatzes bestehend aus neun elektronischen Übergängen untersucht und mit experimentellen Referenzdaten verglichen. Dabei erhält man sowohl mit SOS-CC2 als auch mit SOS-ADC(2) 0-0-Anregungsenergien, die blauverschoben gegenüber den CC2-Ergebnissen sind. Für Aldehyde und Thioaldehyde sind die Ergebnisse mit SOS-ADC(2) weniger blauverschoben als mit SOS-CC2.
SOS-CC2 liefert für CO-Bindungslängen und die CO-Streckschwingungen von Aldehyden in $n\pi^*$-Zuständen einen geringeren Fehler als SOS-ADC(2) und unskaliertes CC2. Die Bindungslängen und harmonischen Schwingungsfrequenzen, die mit den SOS-Methoden berechnet wurden, unterscheiden sich für die meisten anderen Bindungen nur geringfügig von

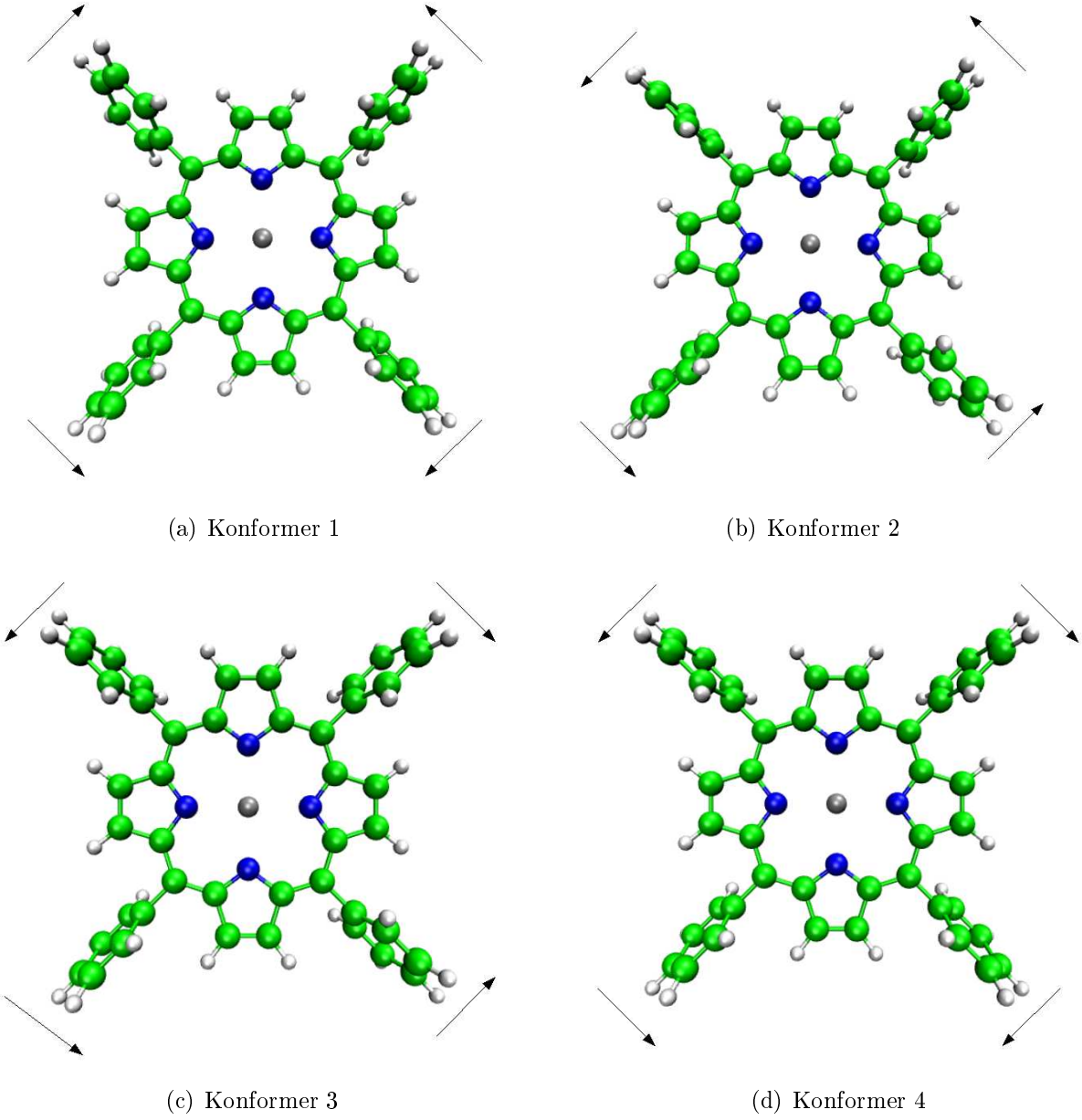
den CC2-Ergebnissen. Dipolmomente weichen mit SOS-CC2 um maximal 0.12 D und mit SOS-ADC(2) um maximal 0.24 D von den entsprechenden CC2-Werten ab.
Insgesamt lässt sich anhand der durchgeführten Rechnungen sagen, dass SOS-CC2 und SOS-ADC(2) für die Berechnung von vertikalen Anregungsenergien, Übergangsmomenten, 0-0-Anregungsenergien, Gleichgewichtsstrukturen, harmonischen Schwingungsspektren und Dipolmomenten gute Genauigkeiten liefern, die vergleichbar mit der Genauigkeit von unskaliertem CC2 sind.

8 Entwicklung eines Testsatzes für 0-0-Anregungen organischer Chromophore

Um die Genauigkeit einer quantenchemischen Methode zu beurteilen, werden genaue, experimentelle Daten benötigt, die mit den berechneten Ergebnissen verglichen werden können. Hochaufgelöste Messungen sind jedoch oftmals nur für kleine Moleküle vorhanden. In vielen der vorhandenen Testsätze für größere, organische Chromophore werden als Referenz experimentelle Daten herangezogen, die in einem Lösungsmittel gemessen wurden. Dadurch ist der Vergleich mit theoretischen Ergebnissen nur mit begrenzter Genauigkeit möglich. Das gilt beispielsweise auch für den Testsatz von Grimme und Izgorodina [26], der in Ref. [39] für die Bewertung der Genauigkeit von SCS-CC2 und SOS-CC2 herangezogen wurde. Um die Ergebnisse quantenchemischer Methoden zu evaluieren, werden zudem oft vertikale Anregungsenergien mit experimentellen Bandenmaxima verglichen. Dabei ergibt sich durch die Vernachlässigung von Nullpunktsschwingungsbeiträgen eine eingeschränkte Genauigkeit.
In diesem Kapitel wird die Entwicklung eines Testsatzes beschrieben, anhand dessen die Genauigkeit von ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 ohne die oben beschriebenen Einschränkungen untersucht wird. Dazu wurde ein Testsatz bestehend aus 66 tiefliegenden, elektronischen Anregungen großer organischer Moleküle zusammen gestellt, [92,93] für die experimentelle Daten aus hochaufgelösten Gasphasenmessungen vorliegen und die damit direkt mit den Ergebnissen aus *ab-initio*-Rechnungen verglichen werden können.

8.1 Zuordnung der experimentellen Daten zu den Konformeren

Bei der Zusammenstellung des Testsatzes wurden 66 organische Chromophore herangezogen, die in Tab. B.7 aufgeführt sind. Bei vielen der betrachteten Moleküle gibt es mehrere Konformere, wobei die Zuordnung der Übergänge zu einem Konformer allein auf der Grundlage der experimentellen Daten nicht in allen Fällen eindeutig ist.
Bei Zn-Tetraphenylporphyrin (Zn-TPP) sind die seitlichen Phenylgruppen in einem Winkel von ca. 60° gegen die Molekülebene verdreht. Diese Verkippung kann für jedes der vier



(a) Konformer 1

(b) Konformer 2

(c) Konformer 3

(d) Konformer 4

Abbildung 8.1 Die vier Konformere von Zn-Tetraphenylporphyrin. Die Pfeile geben die Drehrichtung der Phenylgruppen relativ zur Molekülebene an. Für den Vergleich mit den experimentellen Daten wurde Konformer 1 betrachtet, das im Grundzustand energetisch am günstigsten ist und mit DFT/B3LYP/TZVP die niedrigste 0-0-Anregungsenergie hat.

Tabelle 8.1 0-0-Anregungsenergien von Tetraphenylporphyrin (TPP) und Zn-Tetraphenylporphyrin (Zn-TPP) berechnet mit DFT/B3LYP und dem Basissatz TZVP.

	TPP	Zn-TPP
Konformer 1	2.013	2.186
Konformer 2	2.077	2.192[a]
Konformer 3	2.066	—[b]
Konformer 4	2.210	2.192

[a]im angeregten Zustand kein Minimum
[b]im angeregten Zustand nicht stabil

Phenyle in zwei unterschiedliche Richtungen erfolgen. Durch Kombination aller dabei entstehenden Möglichkeiten ergeben sich vier Konformere, die nicht symmetrieäquivalent und in Abb. 8.1 dargestellt sind. Auf die gleiche Art und Weise lassen sich die vier Konformere von Tetraphenylporphyrin (TPP) konstruieren, wobei die Nummerierung der Konformere der für Zn-TPP aus Abb. 8.1 entspricht. Experimentell lassen sich entsprechend jeweils vier elektronische Übergänge nachweisen. [94]
Es wurden mit DFT/B3LYP und dem Basissatz TZVP für alle Konformere von Zn-TPP und TPP 0-0-Anregungsenergien bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 8.1 aufgeführt. Bei der Geometrieoptimierung von Zn-TPP im angeregten Zustand lagert sich Konformer 3 in das im Grundzustand energetisch günstigste Konformer 1 um. Die erhaltene Struktur für Konformer 2 von Zn-TPP im angeregten Zustand wurde durch das harmonische Schwingungsspektrum als Übergangszustand identifiziert. Die 0-0-Anregungsenergien der Konformere 2 und 4 von Zn-TPP liegen beide ca. 0.007 eV über der 0-0-Anregungsenergie von Konformer 1. Für TPP können im angeregten Zustand vier Gleichgewichtsstrukturen identifiziert werden, wobei Konformer 1 die niedrigste Anregungsenergie hat. Die 0-0-Anregungsenergien der anderen Konformere liegen um 0.06 eV (Konformer 2), 0.05 eV (Konformer 3) bzw. 0.20 eV (Konformer 4) höher als die von Konformer 1, das auch im Grundzustand am stabilsten ist. Daher wurde bei beiden Molekülen der tiefste, elektronische Übergang jeweils dem Konformer 1 zugeordnet. Da die Rechnungen an TPP und Zn-TPP sehr rechenaufwändig sind, wird im Folgenden nur noch jeweils dieses eine Konformer betrachtet.
Die Nomenklatur der sechs betrachteten Konformere von Tryptamin ist Ref. [95] entnommen, wobei die betrachteten Übergänge in Ref. [95] den Konformeren zugeordnet werden.
Catechol kann durch Variation der Stellung der OH-Gruppen drei verschiedene Konformere ausbilden. In Ref. [96] wird der gemessene, elektronische Übergang eindeutig dem Konformer zugeordnet, das eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ausbildet und in Abb. 8.2 dargestellt ist.

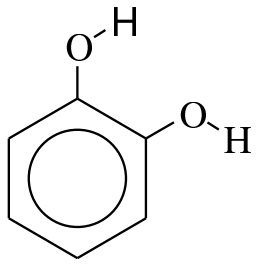
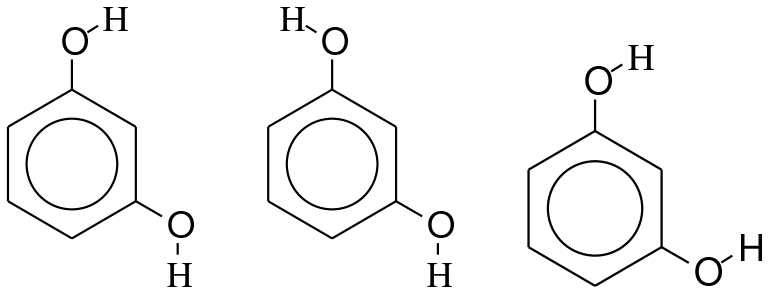


Abbildung 8.2 Struktur des betrachteten Konformers von Catechol.



(a) Konformer 1 (b) Konformer 2 (c) Konformer 3

Abbildung 8.3 Die Konformere von Resorcinol.

Resorcinol kann ebenfalls drei verschiedene Konformere ausbilden, die in Abb. 8.3 dargestellt sind und für die in Ref. [97] drei unterschiedliche Anregungsenergien gemessen wurden. Dabei wird in Ref. [97] der Übergang bei 4.486 eV dem Konformer 1 zugeordet, während für die Anregungsenergien bei 4.455 eV und 4.483 eV keine eindeutige Zuordnung getroffen wird. Um auch die beiden verbleibenden experimentellen Übergänge zuzuordnen, wurden für alle Konformere SCS-CC2-Rechnungen durchgeführt. SCS-CC2 liefert von allen hier betrachteten Methoden die beste Genauigkeit. Mit dem Basissatz TZVPP wurden Gleichgewichtsstrukturen und Nullpunktsschwingungskorrekturen bestimmt. Für die erhaltenen Strukturen wurden Energiekorrekturen mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ berechnet. Damit erhält man für Konformer 3 die niedrigste Anregungsenergie von 4.422 eV. Die Anregungsenergie von Konformer 2 liegt 0.033 eV darüber und die von Konformer 1 nochmal 0.002 eV höher. Damit können die Konformere von Resorcinol den experimentellen Daten entsprechend Tab. 8.2 zugeordnet werden.

Methoxyphenol kann bei ortho- und meta-Stellung der beiden Substituenten – ebenfalls durch unterschiedliche Konfigurationen an den beiden Sauerstofffunktionalitäten – jeweils vier unterschiedliche Konformere ausbilden. In Ref. [98] wird für ortho-Methoxyphenol nur ein Übergang gemessen, der dem Konformer zugeordnet wird, das in Abb. 8.4 dargestellt ist und eine intramolekulare Wasserstoffbrücke besitzt.

Die vier Konformere von meta-Methoxyphenol sind in Abb. 8.5 dargestellt. Für meta-Methoxyphenol werden in Ref. [98] zwei Übergänge angegeben, die jeweils nicht eindeutig

Tabelle 8.2 0-0-Anregungsenergien der drei Konformere von Resorcinol, berechnet mit SCS-CC2 und TZVPP und Energiekorrekturen mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ

	SCS-CC2	Exp.
Konf. 2	4.4553	4.4828[a]
Konf. 1	4.4568	4.4860[a]
Konf. 3	4.4221	4.4551[a]

[a]Exp. Daten aus Ref. [97]

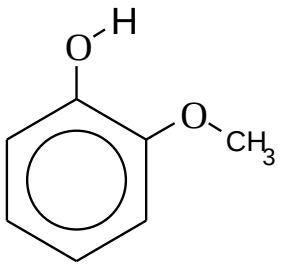
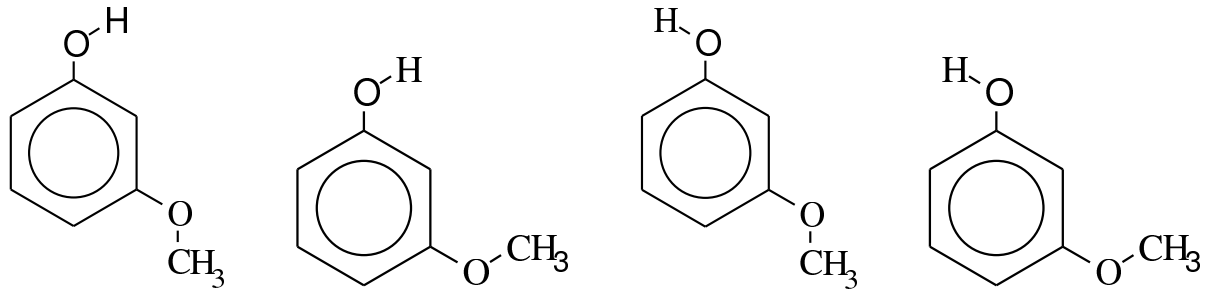


Abbildung 8.4 Struktur des betrachteten Konformers von ortho-Methoxyphenol.

einem Konformer zugeordnet werden können. In Ref. [98] wird vermutet, dass die Übergänge von den Konformeren 1 und 4 verursacht werden, die im Grundzustand am stabilsten sind. Im Rahmen der hier durchgeführten Rechnungen sind diese Konformere im Grundzustand ebenfalls am stabilsten, jedoch ergeben sich nach Geometrieoptimierungen mit SCS-CC2/TZVPP und aug-cc-pVTZ-Energiekorrekturen im Grundzustand nur Energiedifferenzen von maximal 2 kJ/mol, so dass man davon ausgehen kann, dass im Grundzustand alle Konformere populiert sind. Daher wird im Folgenden die Zuordnung der Übergänge anhand von 0-0-Anregungsenergien getroffen, die mit SCS-CC2/TZVPP und aug-cc-pVTZ-Korrektur erhalten wurden. Damit tritt die tiefste Anregungsenergie von 4.418 eV für Konformer 2 auf. Darüber findet sich die Anregungsenergie für Konformer 4 mit 4.425 eV. Diese werden den experimentellen Übergängen bei 4.459 eV und 4.467 eV zugeordnet.

Für die Zuordnung der beiden Übergänge von para-Methoxyphenol zu den beiden Konformeren wird in Ref. [98] ebenfalls keine eindeutige Aussage gemacht. Daher wird in diesem Fall die gleiche Strategie wie für meta-Methoxyphenol angewendet und die Übergänge anhand der energetischen Reihenfolge der 0-0-Anregungsenergien mit SCS-CC2/TZVPP und aug-cc-pVTZ-Energiekorrektur zugeordnet. Damit liegt die Anregungsenergie des trans-Konformers um 0.014 eV höher als die des cis-Konformers, was zur Energiedifferenz der experimentellen Übergänge von 0.012 eV passt (vgl. Tab. B.10).



(a) Konformer 1 (b) Konformer 2 (c) Konformer 3 (d) Konformer 4

Abbildung 8.5 Die Konformere von meta-Methoxyphenol.

8.2 Genauigkeit von DFT, ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2

Für die Moleküle des Testsatzes wurden zunächst mit DFT, dem Funktional B3LYP und dem Basissatz TZVP Geometrieoptimierungen im Grund- und angeregten Zustand durchgeführt und Nullpunktsschwingungskorrekturen in der harmonischen Näherung berechnet. Anschließend wurden die erhaltenen Gleichgewichtsstrukturen mit ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 und dem Basissatz TZVPP im Grund- und angeregten Zustand nachoptimiert. Für diese Rechnungen wurde ein größerer Basissatz verwendet, da diese Methoden eine langsamere Basissatzkonvergenz als DFT aufweisen. Unter Verwendung der Nullpunktsschwingungskorrekturen aus den B3LYP-Rechnungen wurden 0-0-Anregungsenergien berechnet, die in Tab. B.8 aufgeführt sind.

Weiterhin wurden mit ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 und dem TZVPP-Basissatz Nullpunktsschwingungskorrekturen erhalten. Lediglich für TPP und Zn-TPP konnte aufgrund des hohen Rechenaufwands keine methodenkonsistente Schwingungskorrektur berechnet werden. Für diese beiden Moleküle wurden bei der Auswertung weiterhin die Nullpunktsschwingungskorrekturen aus den B3LYP-Rechnungen verwendet. Die 0-0-Anregungsenergien, die mit methodenkonsistenten Nullpunktsschwingungskorrekturen erhalten wurden, sind in Tab. B.9 aufgeführt. Im letzten Schritt wurden für alle Methoden Energiekorrekturen aus Einzelpunktrechnungen mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ erhalten. Die damit berechneten 0-0-Anregungsenergien sind Tab. B.10 zu entnehmen.

Alle Rechnungen wurden mit dem `TURBOMOLE`-Programmpaket [57] durchgeführt. [99] Für die Rechnungen mit ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 wurden die RI- und die *frozen-core*-Näherung verwendet. Für die Rechnungen mit SOS- und SCS-CC2 wurden dabei die gleichen Skalierungsfaktoren wie in Ref. [39] benutzt.

Bei den durchgeführten Rechnungen traten in drei Fällen Probleme auf. Bei der keto-Form von 2-Hydroxyquinolin wurden die mit B3LYP und CC2 erhaltenen Strukturen im angeregten Zustand als Übergangszustände identifiziert, wenn bei den Optimierungen als

Tabelle 8.3 Statistische Auswertung der 0-0-Anregungsenergien mit B3LYP-Schwingungskorrektur aus Tab. B.8. Angegeben sind der maximale absolute Fehler (MAX), mittlere Fehler (ME), mittlere absolute Fehler (MAE) und die Standardabweichung (SD) in eV.

	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2
MAX	0.37	0.27	0.25	0.23	0.27
ME	0.08	0.06	0.08	0.08	0.03
MAE	0.19	0.09	0.09	0.08	0.06
SD	0.20	0.10	0.07	0.07	0.08

Randbedinung C_s-Symmetrie gefordert wurde. Bei Optimierungen, die mit den gleichen Methoden in C_1-Symmetrie durchgeführt wurden, konnten nur Gleichgewichtsstrukturen für einen $n\pi^*$-Zustand erhalten werden, der bei der Berechnung des vertikalen Anregungsspektrums den zweiten angeregten Zustand darstellt. Für Chlorin erhält man mit CC2 aufgrund numerischer Probleme selbst in C_1-Symmetrie noch eine imaginäre Frequenz bei der Berechnung des harmonischen Schwingungsspektrums für den angeregten Zustand. In den oben genannten Fällen wurde die Schwingungskorrektur im angeregten Zustand jeweils ohne Berücksichtigung der imaginären Frequenz bestimmt. Bei der Optimierung von Catechol im angeregten Zustand wird mit B3LYP ein $\pi\sigma^*$-Zustand als S_1 erhalten. Dadurch läuft die Optimierung in Richtung einer Struktur mit einem ungewöhnlich großen OH-Abstand der Hydroxylgruppe, die nicht durch eine Wasserstoffbrücke stabilisiert wird, und kann nicht zur Konvergenz gebracht werden.
Es handelt sich bei allen betrachteten Zuständen jeweils um den tiefsten, angeregten Singulett-Zustand. Die erhaltenen Symmetrien der betrachteten Strukturen im Grund- und angeregten Zustand sind in Tab. B.7 angegeben. In einigen Fällen wurden mit unterschiedlichen Methoden Gleichgewichtsstrukturen mit verschiedenen Symmetrien erhalten. In diesen Fällen wurde für die Zuordnung der Zustände zu einer irreduziblen Darstellung jeweils die Gleichgewichtsstruktur mit der höchsten Symmetrie zugrunde gelegt. Bei der Zuordnung der irreduziblen Darstellungen wurden außerdem die Konventionen aus Ref. [100] verwendet. Lediglich bei Tetrafluorbenzol und Zn-TPP, die beide in C_{2v}-Symmetrie vorliegen, sind diese Konventionen nicht eindeutig, da die Moleküle im angeregten Zustand nicht planar sind und die zweizählige Drehachse nicht in der Molekülebene liegt. In diesen Fällen wurde jeweils die z-Achse als Drehachse senkrecht zur Molekülebene gelegt. Bei Tetrafluorbenzol liegen die beiden Wasserstoffatome auf der y-Achse. Die Lage der x- und y-Achse bei Zn-TPP ist Abb. 8.6 zu entnehmen.
Die statistische Auswertung der Ergebnisse kann den Tabellen 8.3, 8.4 und 8.5 entnommen werden. In Tab. 8.3 ist die Auswertung der 0-0-Anregungsenergien aus Tab. B.8 aufgeführt, bei der die Strukturen mit der jeweiligen Methode optimiert wurden und die Schwingungs-

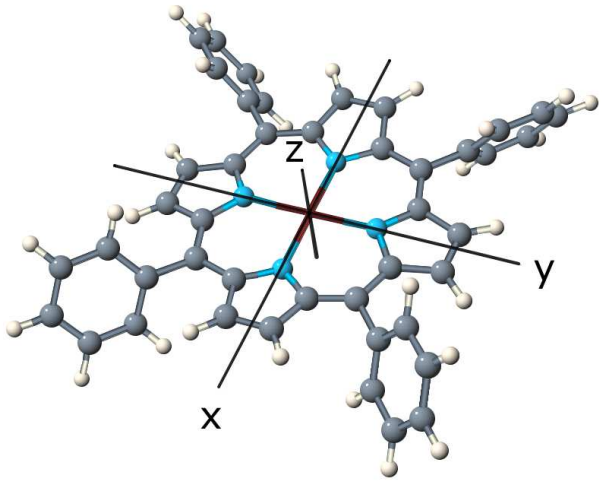


Abbildung 8.6 Struktur von Zn-Tetraphenylporphyrin mit Angabe der Achsen. Der betrachtete, angeregte Zustand liegt in der irreduziblen Darstellung B_1.

korrekturen aus den B3LYP-Rechnungen stammen. Man erkennt, dass der maximale absolute Fehler von ADC(2) und allen CC2-Methoden kleiner als 0.3 eV ist, während er für B3LYP bei 0.37 eV liegt. Der maximale absolute Fehler von SOS-CC2 liegt dabei nur geringfügig über dem von unskaliertem und SCS-CC2. Die mittleren Fehler sind mit maximal 0.08 eV für alle Methoden gering. Für ADC(2) und alle CC2-Methoden ist der mittlere absolute Fehler nicht oder nur geringfügig größer als der mittlere Fehler, während er für B3LYP mit 0.19 eV ungefähr doppelt so hoch ausfällt wie der mittlere Fehler. Von allen betrachteten Methoden liefert SOS-CC2 sogar den kleinsten mittleren und mittleren absoluten Fehler. Die Standardabweichung von B3LYP ist mit 0.20 eV vergleichsweise hoch. Für ADC(2) und alle CC2-Methoden liegt sie bei maximal 0.10 eV. Dabei liefert SOS-CC2 nur eine unwesentlich größere Standardabweichung als CC2 und SCS-CC2.

Insgesamt erhält man für den hier betrachteten Testsatz aus großen Molekülen mit SOS-CC2 bessere Ergebnisse für 0-0-Anregungsenergien als für den kleinen Testsatz aus Abschnitt 7.2, der Moleküle mit maximal sechs Atome beinhaltet. Insbesondere erkennt man für den großen Testsatz keine Blauverschiebung der Ergebnisse. In Ref. [39] erhält man mit SOS-CC2 blauverschobene 0-0-Anregungsenergien, wenn die Strukturoptimierungen mit B3LYP durchgeführt und Energiekorrekturen mit SOS-CC2 berechnet werden. Für einen verkleinerten Testsatz wurde in Ref. [39] jedoch gezeigt, dass die Blauverschiebung der Ergebnisse reduziert wird, wenn auch die Strukturen mit SOS-CC2 optimiert werden. Dieses Ergebnis kann hier anhand eines großen Testsatzes bestätigt werden. Es ist keine signifikante Blauverschiebung der SOS-CC2-Ergebnisse zu erkennen.

Die statistische Auswertung der 0-0-Anregungsenergien mit methodenkonsistenter Schwingungskorrektur ist in Tab. 8.4 aufgeführt. Man erkennt, dass sich die Fehler aller Methoden im Vergleich zu den Ergebnissen mit B3LYP-Schwingungskorrektur nur geringfügig verän-

Tabelle 8.4 Statistische Auswertung der 0-0-Anregungsenergien mit methodenkonsistenter Schwingungskorrektur aus Tab. B.9. Angegeben sind der maximale absolute Fehler (MAX), mittlere Fehler (ME), mittlere absolute Fehler (MAE) und die Standardabweichung (SD) in eV.

	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2
MAX	0.37	0.32	0.20	0.19	0.29
ME	0.08	0.05	0.06	0.06	0.03
MAE	0.19	0.09	0.07	0.06	0.06
SD	0.20	0.11	0.06	0.06	0.08

Tabelle 8.5 Statistische Auswertung der 0-0-Anregungsenergien aus Tab. B.10 mit methodenkonsistenter Schwingungskorrektur und Energiekorrektur mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ. Angegeben sind der maximale absolute Fehler (MAX), mittlere Fehler (ME), mittlere absolute Fehler (MAE) und die Standardabweichung (SD) in eV.

	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2
MAX	0.35	0.38	0.17	0.13	0.25
ME	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
MAE	0.18	0.08	0.07	0.05	0.05
SD	0.20	0.11	0.07	0.06	0.08

dern. Der maximale absolute Fehler nimmt bei ADC(2) und SOS-CC2 leicht zu, während er für CC2 und SCS-CC2 sinkt. Das könnte darin begründet sein, dass B3LYP unempfindlicher gegenüber Multireferenzeffekten ist. Für ADC(2) nimmt auch die Standardabweichung leicht zu, während der mittlere Fehler sinkt. Für CC2 und SCS-CC2 sinken der mittlere Fehler, der mittlere absolute Fehler und die Standardabweichung. Für SOS-CC2 verändern sich sowohl die mittleren Fehler als auch die Standardabweichung nicht nennenswert.

Tab. 8.5 ist die statistische Auswertung der 0-0-Anregungsenergien aus Tab. B.10 zu entnehmen, die mit methodenkonsistenter Schwingungskorrektur und Energiekorrektur mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ erhalten wurden. Der maximale absolute Fehler nimmt für alle Methoden außer ADC(2) durch die Energiekorrektur mit dem größeren Basissatz ab. Für ADC(2) tritt der maximale absolute Fehler beim $\pi\pi^*$-Zustand von Pyridon auf, für den ADC(2) schon ohne Energiekorrektur eine um 0.32 eV zu niedrige Anregungsenergie liefert. Mit einem größeren Basissatz wird in der Regel der angeregte Zustand stärker stabilisiert als der Grundzustand, so dass die Anregungsenergie sinkt. Da ADC(2) für den Zustand mit dem maximalen Fehler schon mit TZVPP eine zu niedrige Anregungsenergie liefert,

wird der Fehler durch die Verwendung des größeren Basissatzes erhöht. Der $\pi\pi^*$-Zustand von Pyridon hat sowohl mit ADC(2) als auch mit allen CC2-Methoden einen signifikanten Anteil an Doppelanregungen von 11-16% und weist für die Gleichgewichtsstruktur im angeregten Zustand ein großes D_1-Kriterium [101, 102] von bis zu 0.13 auf. In Ref. [103] wird mit CASSCF für die Gleichgewichtsstruktur des tiefsten $\pi\pi^*$-Zustands von Pyridon zudem eine nicht-planare Struktur erhalten, während in dieser Arbeit die entsprechenden Gleichgewichtsstrukturen mit allen Methoden C_s-Symmetrie besitzen. Daher kann man davon ausgehen, dass der erste angeregte $\pi\pi^*$-Zustand von Pyridon mit Einfachreferenzmethoden nicht mehr optimal beschrieben wird.
Die mittleren Fehler aller Methoden sind mit der Energiekorrektur mit aug-cc-pVTZ annähernd gleich Null. Die mittleren absoluten Fehler der meisten Methoden sind im Vergleich zu den Ergebnissen mit TZVPP nur geringfügig gesunken. Der Einfluss der Energiekorrektur auf die Standardabweichung ist erwartungsgemäß ebenfalls gering, da die Ergebnisse mit dem größeren Basissatz insgesamt rotverschoben werden. SOS-CC2 liefert – ebenso wie mit dem Basissatz TZVPP – eine Standardabweichung, die nur geringfügig größer als die von CC2 und SCS-CC2 ist. Im Vergleich zu SOS-CC2 hat DFT mit B3LYP dagegen eine mehr als doppelt so große Standardabweichung.

8.3 Zusammenfassung

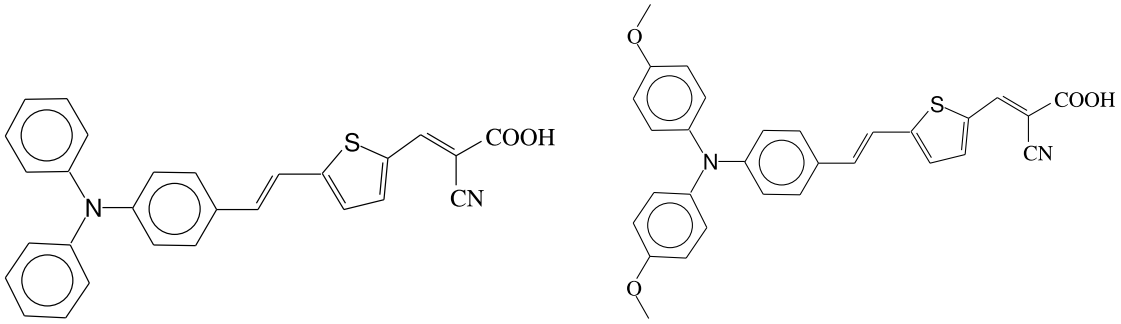
In diesem Kapitel wurde die Entwicklung eines Testsatzes bestehend aus 66 tiefliegenden, elektronischen Anregungen organischer Chromophore beschrieben. Für die elektronischen Übergänge des Testsatzes liegen experimentelle Referenzdaten aus hochaufgelösten Gasphasenmessungen vor. Anhand dieses Testsatzes wurde die Genauigkeit von DFT/B3LYP, ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 für 0-0-Anregungsenergien evaluiert. Dazu wurden mit allen Methoden Gleichgewichtsstrukturen und Nullpunktsschwingungskorrekturen mit dem Basissatz TZVP bzw. TZVPP und Energiekorrekturen mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ berechnet.
Schon mit Nullpunktsschwingungskorrekturen aus den B3LYP-Rechnungen haben ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 maximale absolute Fehler von weniger als 0.3 eV. Die methodenkonsistente Berechnung der Nullpunktsschwingungskorrekturen hat für den beschriebenen Testsatz nur einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse. Mit aug-cc-pVTZ-Energiekorrektur ist der mittlere Fehler aller betrachteten Methoden annähernd Null. Man kann also keine Blauverschiebung der SOS-CC2-Ergebnisse für 0-0-Anregungsenergien erkennen, wie sie in Ref. [39] diskutiert wird.
Bei allen beschriebenen Berechnungsmethoden für 0-0-Anregungsenergien sind der mittlere absolute Fehler und die Standardabweichung für SOS-CC2 kleiner als für ADC(2) und ähnlich groß wie für CC2 und SCS-CC2. Man kann daher anhand dieses umfangreichen Testsatzes feststellen, dass SOS-CC2 etwa die gleiche Genauigkeit liefert wie CC2 und SCS-CC2.

9 Anwendungen an großen Molekülen

In diesem Kapitel werden Anwendungen des implementierten Algorithmus an großen Molekülen demonstriert. Zunächst wurden zwei organische Farbstoffe mit 53 und 61 Atomen mit konventionellem CC2 und LT-SOS-CC2 untersucht. Weiterhin wurden Rechnungen am Chlorophyll durchgeführt, wobei auch dessen Phytyl-Seitenkette mit in die Betrachtung einbezogen wurde, so dass das gesamte System 137 Atome hat. Schließlich wurde ein ditopisches bis(Terpyridin) mit 160 Atomen untersucht. Bei den letzten beiden Molekülen wurden die Rechnungen nur mit LT-SOS-CC2 durchgeführt, da der erforderliche Rechenaufwand mit konventionellem CC2 zu hoch ist. Es werden Ergebnisse für vertikale Anregungsenergien und Gleichgewichtsstrukturen vorgestellt und die Beschleunigung der Rechenzeiten durch die Verwendung von LT-SOS-CC2 diskutiert.
Bei allen hier beschriebenen Anwendungen wurde noch nicht ausgenutzt, dass die Anzahl der verwendeten Stützstellen in den ersten Iterationen der Lösung von rechtem und linkem Eigenwertproblem reduziert werden kann, wie in Abschnitt 6.4 beschrieben wurde. Weiterhin wurde das N-Intermediat des Grundzustands noch nicht auf die Festplatte geschrieben und bei der Berechnung von angeregten Zuständen und Dichten wieder eingelesen. Dadurch würden sich mit dem LT-SOS-CC2-Algorithmus weitere Einsparungen ergeben.

9.1 Organische Farbstoffe

Es wurden Rechnungen an zwei organischen Farbstoffen durchgeführt, die als potentielle, photoaktive Substanzen in organischen Solarzellen gehandelt werden. Die Struktur von 3-(5-(4-(Diphenylamino)Styryl)Thiophen-2-yl)-2-Cyanoacrylsäure (D5) ist in Abb. 9.1(a) und die von 5-(4-(bis(4-Methoxyphenylamino)Styryl)Thiophen-2-yl)-2-Cyanoacrylsäure (D9) in Abb. 9.1(b) dargestellt. Diese Farbstoffe wurden in Ref. [104] mit SOS-CIS(D) untersucht, wobei die Ergebnisse mit experimentellen Daten aus Messungen in Ethanol [105] verglichen wurden.
In dieser Arbeit wurden zunächst Strukturen von D5 und D9 betrachtet, die mit B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d) unter Verwendung des SM8-Solvensmodells für Ethanol im Grundzustand optimiert wurden. [104, 106] Für diese Strukturen wurden vertikale Anregungsenergien mit konventionellem CC2 und LT-SOS-CC2 unter Anwendung des Basissatzes aug-cc-pVTZ berechnet. Für den Farbstoff D5 erhält man experimentell eine Anre-



(a) D5 (b) D9

Abbildung 9.1 Strukturen der betrachteten Farbstoffe.

gungsenergie von 2.81 eV. [105] Die mit SOS-CC2 erhaltene Anregungsenergie passt mit 2.85 eV sehr gut zum experimentellen Ergebnis, während der CC2-Wert mit 2.50 eV deutlich stärker davon abweicht. Für den Farbstoff D9 erhält man das gleiche Bild. SOS-CC2 liefert eine Anregungsenergie von 2.74 eV, die nahe beim experimentellen Wert von 2.68 eV [105] liegt, während das CC2-Ergebnis mit 2.37 eV deutlich niedriger ausfällt. Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muss man allerdings im Auge behalten, dass bei der Berechnung der Anregungsenergien keine Solvenseffekte berücksichtigt wurden und die Ergebnisse daher nur bedingt mit den experimentellen Daten verglichen werden können.

Die Rechenzeiten des konventionellen CC2-Algorithmus betrugen für einen angeregten Zustand auf acht Intel-Xeon-Prozessoren vom Typ E5345 insgesamt 95 Stunden für D5 und 257 Stunden für D9. Der LT-SOS-CC2-Algorithmus benötigte unter den gleichen Bedingungen Rechenzeiten von nur 58 Stunden für D5 bzw. 114 Stunden für D9 für jeweils einen angeregten Zustand. Dabei wurden für die numerische Laplace-Transformation elf Stützstellen verwendet, womit ein sehr kleiner Wert der Laplace-Fehlerfunktion von weniger als 10^{-12} erreicht wurde. Trotz der vergleichsweise großen Anzahl an Stützstellen erhält man mit LT-SOS-CC2 signifikante Einsparungen an Rechenzeit. Für D5 mit 53 Atomen benötigt der konventionelle Algorithmus ungefähr 60% mehr Rechenzeit, für D9 mit 61 Atomen sogar mehr als doppelt soviel Rechenzeit. Dieses Beispiel zeigt sehr gut wie schnell die Einsparungen an Rechenzeit für große Systeme mit zunehmender Anzahl an Atomen ansteigen.

D5 besitzt bei Verwendung des Basissatzes aug-cc-pVTZ und der *frozen-core*-Näherung 80 aktive, besetzte und 1865 virtuelle Orbitale sowie 4459 Hilfsbasisfunktionen für die RI-Näherung. D9 hat entsprechend 92 aktive, besetzte und 2125 virtuelle Orbitale sowie 5067 Hilfsbasisfunktionen für die RI-Näherung. Bei der Lösung des Eigenwertproblems benötigt der konventionelle Algorithmus für eine Iteration zwei Stunden und 30 Minuten bei D5 und fünf Stunden und 15 Minuten bei D9. Mit LT-SOS-CC2 werden bei D5 nur eine Stunde und 25 Minuten und bei D9 zwei Stunden und 30 Minuten benötigt. Für D5 ist der LT-SOS-CC2-Algorithmus also um einen Faktor von 1.8 schneller, für D9 um einen Faktor

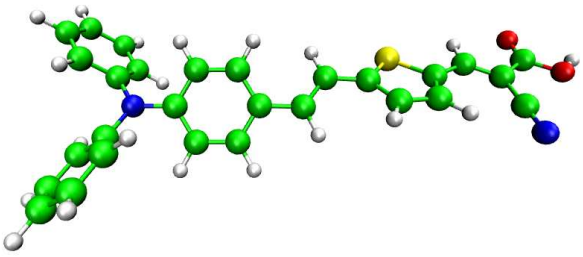
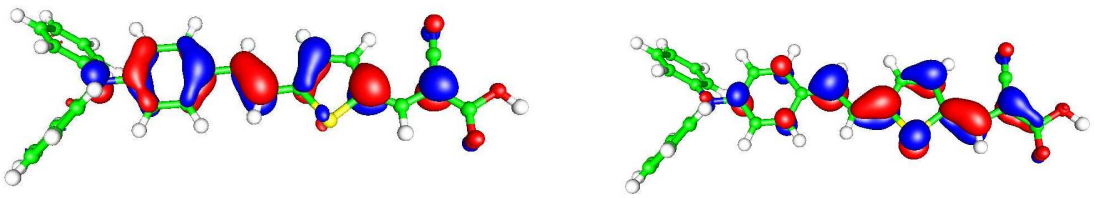


Abbildung 9.2 Struktur von D5, im Grundzustand optimiert mit LT-SOS-CC2 und dem Basissatz TZVP.

von 2.1. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, kann man das Verhältnis der Rechenzeiten zwischen konventionellem und LT-SOS-CC2-Algorithmus theoretisch abschätzen. Betrachtet man bei der Abschätzung nur die zeitbestimmenden Schritte erhält man ohne die Annahme $N_x \approx 3N_v$ zu machen für D5 eine Beschleunigung um einen Faktor von 1.9 und für D9 um einen Faktor von 2.2. Die tatsächlich erhaltene Beschleunigung ist damit nur geringfügig kleiner als die theoretisch abgeschätzte. Für größere Systeme geben die theoretischen Abschätzungen anhand der zeitbestimmenden Schritte das Verhältnis der Rechenzeiten der beiden Algorithmen also sehr gut wieder.

Zusätzlich wurden die Strukturen von D5 und D9 mit LT-SOS-CC2 im Grund- und ersten angeregten Zustand auf sieben Intel-Xeon-Prozessoren des Typs E5420 optimiert. Dazu wurde der Basissatz TZVP und sechs Stützstellen für die numerische Laplace-Transformation verwendet, womit ein Wert der Laplace-Fehlerfunktion von maximal $6 \cdot 10^{-9}$ erreicht wurde. Zusätzlich wurden die virtuellen *Anticore*-Orbitale von der Berechnung der Elektronenkorrelation ausgeschlossen.

Die erhaltene Struktur von D5 im Grundzustand ist in Abb. 9.2 dargestellt. Man erkennt, dass die endständigen Phenylgruppen – wie auch bei der Grundzustandsstruktur aus Ref. [104] – nicht in der Ebene des intermediären Benzolrings liegen. Zusätzlich ist der Thiophenring bei der hier erhaltenen Struktur deutlich gegenüber dem intermediären Benzolring verdreht. Die Verdrehung findet hauptsächlich an der ersten und dritten CC-Bindung zwischen dem Benzolring und dem Thiophenring statt, die um 30° bzw. 26° von der Planarität abweichen. Diese Bindungen haben mit Längen von 146 bzw. 147 pm eher den Charakter von Einfachbindungen und sind damit annähernd frei drehbar. Die mittlere CC-Bindung zwischen Benzol und Thiophen mit einer Bindungslänge von 135 pm bleibt dagegen weitestgehend planar. Bei der Struktur von D5 aus Ref. [104], die mit B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d) unter Verwendung des SM8-Solvensmodells erhalten wurde, findet man ähnliche Unterschiede in den Bindungslängen. Allerdings ist bei dieser Struktur die Styrylfunktionalität planar und liegt in einer Ebene mit dem Thiophenring. Da die Energieunterschiede bei der Drehung um CC-Einfachbindungen sehr gering sind, kann die Verwendung einer anderen Methode oder die Berücksichtigung von Solvenseffekten die Diederwinkel an diesen Bindungen leicht beeinflussen.



(a) HOMO (b) LUMO

Abbildung 9.3 Grenzorbitale der Gleichgewichtsstruktur von D5 im angeregten Zustand.

Bei der mit LT-SOS-CC2 erhaltenen Gleichgewichtsstruktur von D5 im angeregten Zustand liegen die Styrylfunktion und das Thiophen wieder in einer Ebene. An dem optimierten Zustand ist der Übergang vom höchsten, besetzten Orbital (HOMO) in das tiefste, unbesetzte Orbital (LUMO) zu mehr als 90% beteiligt. HOMO und LUMO der Gleichgewichtsstruktur von D5 im angeregten Zustand sind in Abb. 9.3 dargestellt. Das HOMO ist an der mittleren CC-Bindung zwischen Benzol und Thiophen lokalisiert, die im Grundzustand signifikanten Doppelbindungscharakter hat, während es an der ersten und dritten Bindung eine Knotenebene aufweist. Das LUMO hat dagegen an der mittleren CC-Bindung eine Knotenebene und ist stärker an den beiden benachbarten CC-Bindungen lokalisiert. Beim HOMO-LUMO-Übergang wird also Elektronendichte von der mittleren CC-Bindung abgezogen und zu den beiden benachbarten CC-Bindungen hin verschoben. Damit wird die Planarität der Styrylfunktion im angeregten Zustand von D5 begünstigt. Die Bindungslängen der drei CC-Bindungen zwischen Benzol und Thiophen variieren im angeregten Zustand nur noch zwischen 140 und 141 pm und liegen damit zwischen den Bindungslängen einer Einfach- und einer Doppelbindung im Grundzustand.
Bei D9 ergibt sich im großen und ganzen das gleiche Bild. Im Grundzustand haben die erste und dritte CC-Bindung zwischen dem Benzolring und dem Thiophenring Längen von 147 bzw. 146 pm und damit den Charakter von Einfachbindungen, während die mittlere CC-Bindung mit einer Länge von 135 pm eher Doppelbindungscharakter hat. Im Grundzustand ist allerdings nur die dem Thiophenring benachbarte CC-Bindung um knapp 30° verdreht. Die Bindung in der Nachbarschaft des Benzols ist dagegen, wie auch die mittlere CC-Bindung, planar. An dem optimierten, angeregten Zustand von D9 ist der HOMO-LUMO-Übergang zu fast 90% beteiligt. Die Grenzorbitale von D9 im angeregten Zustand sind denen von D5 in Abb. 9.3 sehr ähnlich. Sowohl HOMO als auch LUMO sind kaum an den endständigen Phenylgruppen lokalisiert. Daher werden sie durch die zusätzlichen Methoxygruppen in D9 kaum beeinflusst. Die Styrylgruppe von D9 ist, wie auch die von D5, im angeregten Zustand praktisch planar, was durch die verschobene Ladungsdichteverteilung im angeregten Zustand verursacht wird. Im angeregten Zustand findet man für die drei CC-Bindungen zwischen dem Benzol- und dem Thiophenring Längen zwischen 140 und 141 pm.
Der LT-SOS-CC2-Algorithmus benötigt mit sechs Stützstellen und dem Basissatz TZVP

für eine Iteration der Optimierung im angeregten Zustand etwa vier Stunden bei D5 und etwa sechs Stunden bei D9. Die benötigten Rechenzeiten sind damit mit dem Basissatz TZVP noch relativ gering. Allerdings erhöhen sich diese Rechenzeiten unter den gleichen Bedingungen mit dem Basissatz TZVPP schon auf etwa 16 Stunden bei D5 und etwa 20 Stunden bei D9. Damit sind Geometrieoptimierung mit größeren Basissätzen mit dem LT-SOS-CC2-Algorithmus aber immer noch mit vertretbarem Rechenaufwand möglich.

Nimmt man wieder an, dass $N_x \approx 3N_v$ ist, kann man für die Lösung der Eigenwertprobleme mit dem LT-SOS-CC2-Algorithmus mit sechs Stützstellen einen Beschleunigungsfaktor von 2.8 für D5 und einen Faktor von 3.2 für D9 abschätzen. Betrachtet man die Bildung der Dichten, wie sie in Abschnitt 5.3 beschrieben wurde, erhält man für die Berechnung von $D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$ und $\hat{d}^{\mathrm{nsep},\xi}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$ einen abgeschätzten Beschleunigungsfaktor von 2.6 für D5 und einen Faktor von 3.0 für D9. Bei der Berechnung von $D^{F,A}(\bar{E},E)$ und $\hat{d}^{\mathrm{nsep},A}(\bar{E},E)$ ergeben sich immer noch Beschleunigungen um Faktoren von 2.2 bzw. 2.6. Damit muss man für die Berechnung von Systemen dieser Größe mit konventionellem CC2 einen deutlichen Mehraufwand an Rechenzeit Kauf nehmen.

9.2 Chlorophyll

Weiterhin wurden Rechnungen an Chlorophyll durchgeführt, wobei erstmals in einer korrelierten Wellenfunktionsrechnung auch dessen Phytyl-Seitenkette mit in die Betrachtung einbezogen wurde. Die Grundzustandsstruktur wurde mit DFT/B3LYP und dem Basissatz TZVP optimiert. Die erhaltene Gleichgewichtsstruktur im Grundzustand ist in Abb. 9.4 dargestellt. Das betrachtete Chlorophyll besitzt 137 Atome und hat bei Verwendung des Basissatzes TZVP und der *frozen-core*-Näherung 176 aktive, besetzte und 1421 virtuelle Orbitale sowie 4455 Hilfsbasisfunktionen für die RI-Näherung. Für diese Systemgröße ist die Berechnung von mehreren angeregten Zuständen mit dem konventionellen CC2-Algorithmus nicht mehr durchführbar.
Die Ergebnisse der SOS-CC2-Rechnungen sind in Tab. 9.1 dargestellt. Zum Vergleich werden experimentelle Daten aus Messungen in Ether [107] und vertikale Anregungsenergien aus DFT-Rechnungen [108] mit dem Funktional BP und dem Basissatz SV(P) angegeben. Die beiden tiefsten, elektronischen Übergänge sind im Experiment aufgrund von vibronischer Kopplung aufgespalten. [107] SOS-CC2 findet im energetischen Bereich, in dem diese beiden Anregungen gemessen werden, ebenfalls zwei elektronische Übergänge. DFT liefert dagegen vier elektronische Anregungen mit einer Anregungsenergie bis zu 2.32 eV. Diese Übergänge werden durch artifizielle *Charge-Transfer*-Zustände hervorgerufen, die in DFT-Rechnungen mit semilokalen Funktionalen bei unphysikalisch niedrigen Energien auftreten. Für die ersten beiden Zustände liefert SOS-CC2 Abweichungen von maximal 0.1 eV von den experimentellen Anregungsenergien, während die Anregungsenergie des dritten Zustands um 0.51 eV blauverschoben ist. Dieser große Fehler ist vermutlich auf die Vernachlässigung von Solvenseffekten in den SOS-CC2-Rechnungen zurückzuführen.

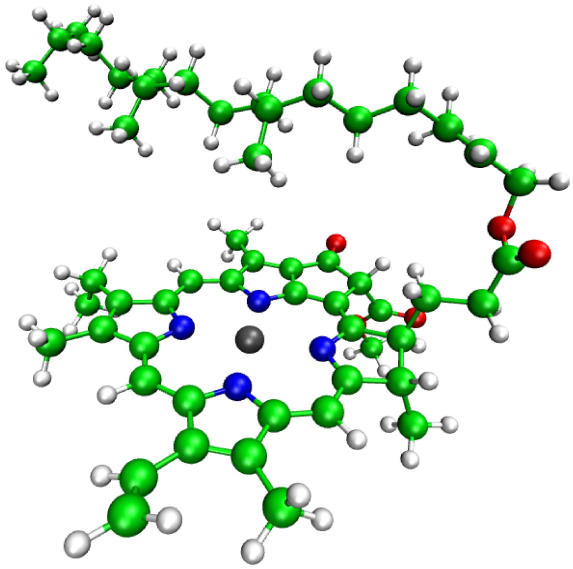


Abbildung 9.4 Struktur von Chlorophyll, im Grundzustand optimiert mit DFT/B3LYP und dem Basissatz TZVP.

Tabelle 9.1 Vertikale Anregungsenergien von Chlorophyll in eV, berechnet mit SOS-CC2 und dem Basissatz TZVP. Zum Vergleich sind DFT-Ergebnisse mit dem Funktional BP und dem Basissatz SV(P) [108] sowie experimentelle Daten aus Messungen in Ether [107] angegeben.

Exp.	SOS-CC2	DFT/BP
1.88/2.02[a]	2.09	2.00
		2.04
2.16/2.34[a]	2.44	2.18
		2.32
		⋮
2.90	3.41	2.75

[a]aufgespalten durch vibronische Kopplung

Die Rechnungen wurden mit 14 Stützstellen für die numerische Laplace-Integration durchgeführt, womit ein sehr kleiner Wert der Laplace-Fehlerfunktion von $2.5 \cdot 10^{-15}$ erreicht wurde. Die Rechenzeit in den zeitbestimmenden Schritten betrug auf sieben Intel-Xeon-Prozessoren des Typs E5420 drei Stunden pro Iteration für einen angeregten Zustand. Man kann abschätzen, dass die Rechenzeit des konventionellen Algorithmus unter den gleichen Bedingungen 7.5 Stunden pro Iteration betragen würde. Mit nur sieben Stützstellen für die numerische Laplace-Integration wird immer noch ein kleiner Wert der Laplace-Fehlerfunktion von $6.4 \cdot 10^{-8}$ erreicht. Bei Verwendung von nur sieben Stützstellen verringert sich die Rechenzeit des LT-SOS-CC2-Algorithmus von drei Stunden auf 80 Minuten, so dass man damit eine Beschleunigung um einen Faktor von fünf für die Berechnung vertikaler Anregungsenergien von Chlorophyll erhält.

Im Weiteren wurden mit LT-SOS-CC2 Gradienten im Grund- und ersten angeregten Zustand sowie Übergangsmomente für Chlorophyll berechnet. Diese Rechnungen wurden mit sieben Stützstellen für die numerische Laplace-Transformation durchgeführt. Im Folgenden werden für die Bildung der benötigten Dichten die Rechenzeiten der zeitbestimmenden Schritte auf sieben Intel-Xeon-Prozessoren des Typs E5420 angegeben. Zusätzlich wird die Beschleunigung abgeschätzt, die man mit LT-SOS-CC2 im Vergleich zum konventionellen Algorithmus erhält.

Die Berechnung der Grundzustandsdichten $D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^{\mathrm{gz}})$ und $\hat{d}^{\mathrm{nsep},\xi}(\bar{t}^{\mathrm{gz}})$ dauerte drei Stunden und 50 Minuten. Im Vergleich zum konventionellen Algorithmus erhält man mit LT-SOS-CC2 eine Beschleunigung um einen Faktor von sechs. Die Berechnung der Dichten $D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$ und $\hat{d}^{\mathrm{nsep},\xi}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$, die für den Gradienten des angeregten Zustand gebraucht werden, benötigte ungefähr vier Stunden. Die abgeschätzte Beschleunigung durch die Verwendung von LT-SOS-CC2 ist dabei ein Faktor von 4.9. Die Berechnung der ξ-Dichten dauert etwas länger und wird durch die Verwendung von LT-SOS-CC2 etwas weniger beschleunigt als die der Grundzustandsdichten, da für die Bildung der Zweiteilchendichte $\hat{d}^{\mathrm{nsep},\xi}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$ ein zusätzliches Y-Intermediat berechnet werden muss. Die Berechnung der Dichten $D^{F,A}(\bar{E},E)$ und $\hat{d}^{\mathrm{nsep},A}(\bar{E},E)$, die ebenfalls für den Gradienten des angeregten Zustand gebraucht werden, nimmt neun Stunden und 17 Minuten in Anspruch. Für diese Dichten erhält man eine Beschleunigung um einen Faktor von 4.2.

Die Beschleunigungen der Rechenzeit mit dem LT-SOS-CC2-Algorithmus ist für die Berechnung von Ein- und Zweiteilchendichten geringer als für die Lösung der linearen Gleichungssysteme. Allerdings nimmt bei einer Gradientenberechnung die iterative Lösung der Gleichungssysteme die meiste Zeit in Anspruch. Die Berechnung eines Gradienten für den tiefsten, angeregten Zustand von Chlorophyll dauert insgesamt zwei Tage und 4 Stunden. Von dieser Zeit entfallen nur 16 Stunden auf die Dichteberechnungen. Die Lösung der Grundzustandsgleichungen dauert insgesamt fünf Stunden. Für diesen Teil der Rechnung ist LT-SOS-CC2 gut sechsmal schneller als der konventionelle Algorithmus. Die Lösung des linken und rechten Eigenwertproblems, für die eine Beschleunigung um einen Faktor von fünf abgeschätzt wird, nimmt 16.5 Stunden in Anspruch. Für die gesamte Gradientenbe-

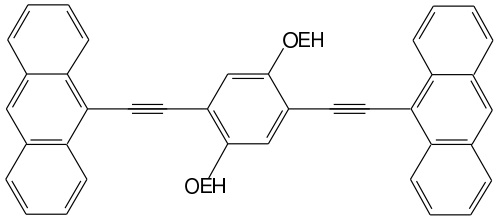


Abbildung 9.5 Struktur des Zwischenstücks, mit dem die beiden 2,2':6',2"-Terpyridine zum ditopischen bis(Terpyridin) T13 verbunden werden.

rechnung wird damit insgesamt eine Beschleunigung um einen Faktor von fünf erreicht.

Für die Berechnung von Übergangsmomenten werden die Dichten $D^{\xi}_{pq}(\bar{M})$, $D^{\xi}_{pq}(\bar{E})$ und $D^{\eta}_{pq}(E)$ benötigt (vgl. Gleichungen (3.65) und (3.66)). Für Chlorophyll dauert die Berechnung von $D^{\xi}_{pq}(\bar{M})$ und $D^{\xi}_{pq}(\bar{E})$ mit dem LT-SOS-CC2-Algorithmus ungefähr drei Stunden und ist damit um einen Faktor 3.5 schneller als mit dem konventionellen Algorithmus. Die Berechnung von $D^{\eta}_{pq}(E)$ nimmt sechs Stunden in Anspruch und wird um einen Faktor von 2.3 beschleunigt. Die insgesamte Beschleunigung für die Berechnung der Übergangsmomente für einen angeregten Zustand von Chlorophyll liegt bei einem Faktor von 4.6.

Die angegebenen Beschleunigungen werden mit sieben Stützstellen für die numerische Laplace-Integration erreicht. Wie in Kapitel 6 diskutiert, wird in den meisten Fällen schon mit weniger Stützstellen eine zufriedenstellende Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation erreicht. Wenn hochliegende *Anticore*-Orbitale von der Berechnung der Elektronenkorrelation ausgeschlossen werden, erhält man mit sieben Stützstellen einen Wert der Laplace-Fehlerfunktion von $3.6 \cdot 10^{-10}$. Für Chlorophyll und den Basissatz TZVP wird die Laplace-Fehlerfunktion mit fünf Stützstellen kleiner als 10^{-6} und mit vier Stützstellen ist sie immer noch kleiner als 10^{-4}, wenn die *Anticore*-Orbitale nicht berücksichtigt werden. Mit fünf Stützstellen ist die gesamte Gradientenberechnung für Chlorophyll im angeregten Zustand mit LT-SOS-CC2 siebenmal schneller als der konventionelle CC2-Algorithmus. Mit nur vier Stützstellen erhält man sogar eine Beschleunigung um einen Faktor von neun.

9.3 Ditopisches bis(Terpyridin)

Schließlich wurde der LT-SOS-CC2-Algorithmus auf das ditopische 2,2':6',2"-bis(Terpyridin) T13 aus Ref. [109] angewendet. Dieses Molekül besteht aus zwei 2,2':6',2"-Terpyridinen, die durch das in Abb. 9.5 dargestellte Zwischenstück verbunden sind, und kann für die Synthese supramolekularer Architekturen verwendet werden. [109] Es besteht aus 160 Atomen und hat 241 aktive, besetzte und 1943 virtuelle Orbitale sowie 6174 Hilfsbasisfunktionen für die RI-Näherung, wenn der Basissatz TZVP verwendet und nur besetzte Orbitale eingefroren werden. Die mit DFT/B3LYP und dem Basissatz TZVP im Grundzustand optimierte

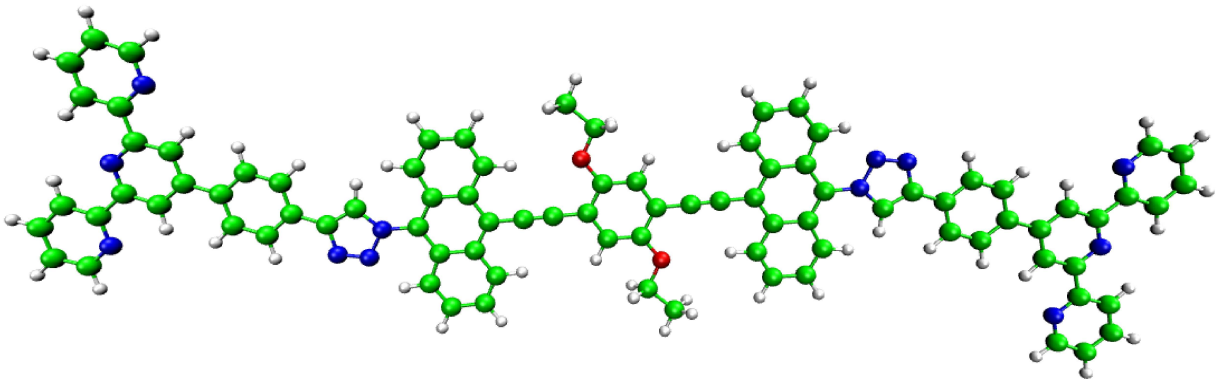


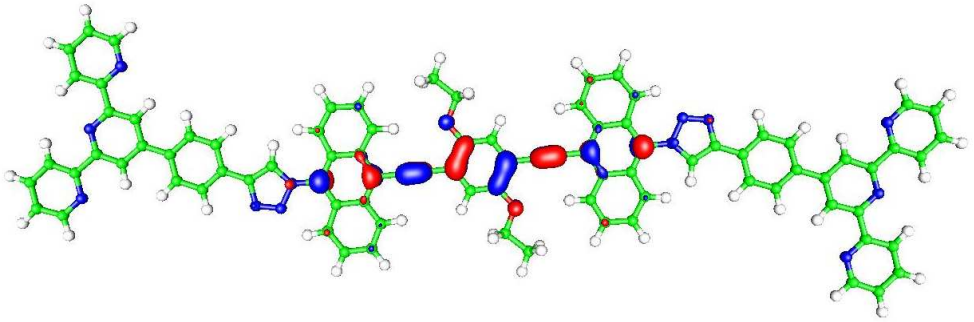
Abbildung 9.6 Struktur des ditopischen 2,2':6',2"-bis(Terpyridins) T13 aus Ref. [109], im Grundzustand optimiert mit DFT/B3LYP und dem Basissatz TZVP.

Struktur ist in Abb. 9.6 dargestellt. Bei der Optimierung wurde die Planarität des Systems als Randbedingung gefordert.

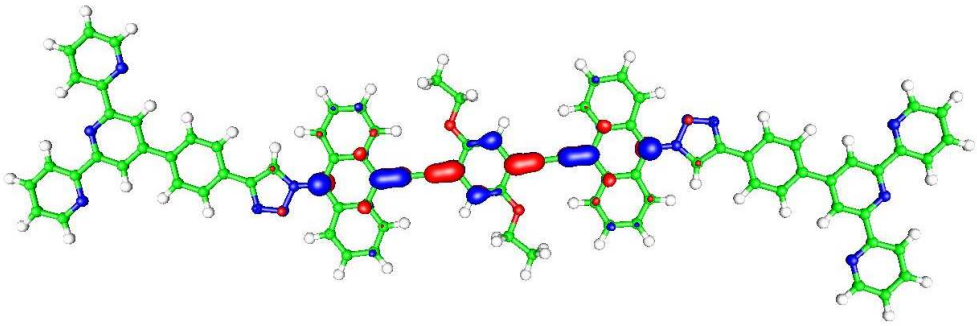
Zunächst wurde die Anregungsenergie und der Gradient des tiefsten, angeregten $\pi\pi^*$-Zustands mit LT-SOS-CC2 und dem Basissatz TZVP berechnet. Dabei wurde die C_s-Symmetrie der optimierten Struktur ausgenutzt. Es wurden sieben Stützstellen für die numerischen Laplace-Transformation verwendet, womit ein Wert der Laplace-Fehlerfunktion von $3.6 \cdot 10^{-8}$ erhalten wurde. Auf sieben Intel-Xeon-Prozessoren vom Typ E5420 dauerte eine Iteration für die Lösung der Grundzustandsgleichungen 55 Minuten. Es wurde im Vergleich zum konventionellen Algorithmus eine Beschleunigung um einen Faktor von 8.6 abgeschätzt. Eine Iteration bei der Lösung des Eigenwertproblems nahm eine Stunde und 50 Minuten in Anspruch. Die abgeschätzte Beschleunigung ist in diesem Fall ein Faktor von 7.2. Die Rechenzeit für die Dichten $D_{pq}^{F,\xi}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$ und $\hat{d}^{\mathrm{nsep},\xi}(\bar{t}^{\mathrm{ex}})$ betrug sieben Stunden und 50 Minuten. Hier liegt der Beschleunigungsfaktor bei 6.7. Die Berechnung von $D^{F,A}(\bar{E},E)$ und $\hat{d}^{\mathrm{nsep},A}(\bar{E},E)$ dauerte 19 Stunden. Die Bildung dieser Dichten ist mit LT-SOS-CC2 um einen Faktor von 5.7 schneller als mit dem konventionellen Algorithmus.

Die gesamte Gradientenberechnung für den tiefsten, angeregten $\pi\pi^*$-Zustand von T13 nahm fünf Tage und 12 Stunden in den zeitbestimmenden Schritten in Anspruch. Davon dauerte die Lösung der Grundzustandsgleichungen knapp 10 Stunden und die Lösung der linken und rechten Eigenwertprobleme knapp 60 Stunden. Für die gesamte Gradientenberechnung ergibt sich damit durch die Verwendung von LT-SOS-CC2 eine Beschleunigung um einen Faktor von sieben. Das bedeutet, dass eine vergleichbare Rechnung mit dem konventionellen Algorithmus auf sieben Prozessoren länger als einen Monat dauern würde. Damit ist eine Geometrieoptimierung dieses Systems mit dem konventionellen Algorithmus derzeit nicht durchführbar.

Mit LT-SOS-CC2 und dem Basissatz TZVP wurde für T13 auf sieben Intel-Xeon-Prozessoren vom Typ E5420 eine Geometrieoptimierung im ersten angeregten $\pi\pi^*$-Zustand durchgeführt, wobei die Planarität als Randbedingung vorausgesetzt wurde. Dabei konnte die



(a) besetztes NTO



(b) virtuelles NTO

Abbildung 9.7 Erstes Paar von natürlichen Übergangsorbitalen (NTOs) der Gleichgewichtsstruktur von T13 im ersten, angeregten $\pi\pi^*$-Zustand.

Energie bis auf $6.8 \cdot 10^{-5}$ a. u. und die Norm des Gradienten bis auf $3.9 \cdot 10^{-3}$ a. u. konvergiert werden. Die Struktur verändert sich während der Geometrieoptimierung im angeregten Zustand nur geringfügig. Die stärksten Geometrieänderungen finden in der Umgebung der beiden CC-Dreifachbindungen des Zwischenstücks statt. Diese sind im angeregten Zustand um 2.6 pm länger als im Grundzustand, während die beiden benachbarten CC-Einfachbindungen jeweils um 2.0 pm kürzer werden. Zusätzlich verlängern sich einige CC-Bindungen an den mittleren Sechsringen der Anthracengruppen sowie am zentralen Benzolring des Zwischenstücks um bis zu 2.0 pm. Alle anderen Bindungslängen verändern sich nur um weniger als 2 pm.

An der Anregung in den optimierten Zustand ist zu 76% der HOMO-LUMO-Übergang und zu 14% der Übergang vom HOMO-1 in das LUMO+1 beteiligt. Da zu der Anregung mehr als ein Orbitalübergang nennenswert beiträgt, wurden zur Visualisierung natürliche Übergangsorbitale (NTOs) [110, 111] verwendet. Das erste Paar von NTOs trägt zu 80% zu der betrachteten Anregung bei und ist in Abb. 9.7 dargestellt. Man erkennt, dass die beteiligten NTOs ausschließlich am Zwischenstück von T13 lokalisiert sind, was die geringen Geometrieveränderungen an den Terpyridinen erklärt. Das besetzte NTO ist an der CC-Dreifachbindung des Zwischenstücks sowie an dem zentralen Benzolring und dem mittleren

Ring von Anthracen lokalisiert. An diesen Stellen wird also Elektronendichte abgezogen. Das virtuelle NTO ist hauptsächlich an den CC-Einfachbindungen des Zwischenstücks lokalisiert, die den CC-Dreifachbindungen benachbart sind. An diesen Stellen erhöht sich also im angeregten Zustand die Elektronendichte. Die Elektronendichteverschiebung, die aus der Betrachtung des ersten NTO-Paares resultiert, erklärt damit die Geometrieveränderungen beim Übergang von T13 in den angeregten Zustand.

9.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Anwendungen des implementierten Algorithmus an großen Molekülen beschrieben. Für zwei organische Farbstoffe mit 53 und 61 Atomen wurden Rechnungen mit konventionellem CC2 und LT-SOS-CC2 durchgeführt. Die erhaltenen Anregungsenergien mit LT-SOS-CC2 stimmen gut mit experimentellen Ergebnissen aus Messungen in Ethanol überein, während die Übergänge mit CC2 deutlich rotverschoben sind. Mit elf Stützstellen für die numerische Laplace-Transformation und dem Basissatz aug-cc-pVTZ ist der LT-SOS-CC2-Algorithmus für 53 Atome um einen Faktor von 1.8 und für 61 Atome um einen Faktor von 2.1 schneller als der konventionelle Algorithmus. Die erhaltenen Beschleunigungen stimmen sehr gut mit den theoretischen Abschätzungen für die Rechenzeiten der beiden Algorithmen überein. Mit nur sechs Stützstellen steigt die Beschleunigung für die meisten Basissätze auf einen Faktor von 2.8 bei 53 Atomen und einen Faktor von 3.2 bei 61 Atomen. Mit sechs Stützstellen und dem Basissatz TZVP konnten mit LT-SOS-CC2 Geometrieoptimierungen der beiden Farbstoffe im Grund- und ersten angeregten Zustand durchgeführt werden.

Für ein Chlorophyll inklusive seiner Phytyl-Seitenkette wurden vertikale Anregungsenergien für mehrere Zustände sowie Übergangsmomente und der Gradient für den tiefsten, angeregten Zustand berechnet. Das betrachtete System besaß dabei eine Größe von 137 Atomen. LT-SOS-CC2 reproduziert korrekterweise zwei tiefliegende, elektronische Übergänge, während DFT-Rechnungen mit dem Funktional BP im gleichen Energiebereich mehrere, unphysikalische *Charge-Transfer*-Zustände liefern. Mit sieben Stützstellen erhält man für Chlorophyll bei der Lösung des Eigenwertproblems eine Beschleunigung um einen Faktor von fünf durch die Verwendung von LT-SOS-CC2. Für die Berechnung von Übergangsmomenten ergibt sich insgesamt eine Beschleunigung um einen Faktor von 4.6 und für eine Gradientenberechnung im angeregten Zustand eine Beschleunigung um einen Faktor von fünf. Durch das Ausschließen virtueller *Anticore*-Orbitale von der Berechnung der Korrelationsenergie könnten bei vergleichbarer Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation noch weniger Stützstellen verwendet und somit noch mehr Rechenzeit eingespart werden.

Schließlich wurde der LT-SOS-CC2-Algorithmus auf ein ditopisches bis(Terpyridin) mit 160 Atomen angewendet. Dabei wurden sieben Stützstellen für die numerische Laplace-Transformation verwendet. Für die Lösung des Eigenwertproblems wurde damit eine Be-

schleunigung um einen Faktor von 7.2 gegenüber dem konventionellen Algorithmus abgeschätzt. Für eine Gradientenberechnung im angeregten Zustand ergibt sich insgesamt ebenfalls eine Beschleunigung um einen Faktor von sieben. Da die Gradientenberechnung mit LT-SOS-CC2 auf sieben Prozessoren schon fünf Tage und 12 Stunden in Anspruch nahm, ist eine Geometrieoptimierung mit konventionellem CC2 für diese Systemgröße nicht mehr gut möglich. Mit LT-SOS-CC2 konnte die Struktur im ersten angeregten $\pi\pi^*$-Zustand bis auf eine Energieänderung von $6.8 \cdot 10^{-5}$ a. u. und eine Gradientennorm von $3.9 \cdot 10^{-3}$ a. u. konvergiert werden.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde SOS-CC2 als spin-skalierte Variante der approximierten *Coupled-Cluster*-Methode CC2 vorgestellt. Für SOS-CC2 wurde ein Algorithmus implementiert, der die RI-Näherung und eine numerische Laplace-Transformation der Orbitalenergienenner nutzt und dessen Rechenkosten nur mit der vierten Potenz der Systemgröße skalieren. Dabei wurden Algorithmen für die Berechnung von Energien und analytischen Gradienten von Grund- und angeregten Zuständen sowie die Berechnung von Übergangsmomenten erhalten. Damit ist erstmals auch die Berechnung von Gradienten angeregter Zustände im Rahmen einer niedrig-skalierenden CC2-Methode möglich.

Als Nebenprodukt der Implementierung wurde eine SOS-Variante der Algebraischen Diagrammatischen Konstruktion zweiter Ordnung, ADC(2), erhalten. Mit den hier vorgestellten Algorithmen für SOS-CC2 und SOS-ADC(2) können Gleichgewichtsstrukturen in angeregten Zuständen und – durch numerische Ableitung der Gradienten – harmonische Schwingungsspektren und 0-0-Anregungsenergien großer Moleküle mit deutlich verringerten Rechenkosten erhalten werden. Dadurch werden mit SOS-CC2 und SOS-ADC(2) Molekülgrößen erreichbar, für die bislang keine Rechnungen mit Methoden vergleichbarer Genauigkeit durchgeführt werden konnten.

Die Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation wurde für Energien von Grundzuständen, vertikalen und 0-0-Anregungen sowie für Übergangsmomente und Gleichgewichtsstrukturen in angeregten Zuständen untersucht. Es wurde ein Diagnosekriterium entwickelt, mit dem der Fehler der numerischen Laplace-Transformation abgeschätzt werden kann. Für organische Moleküle liegt dieser Laplace-Fehler für Anregungsenergien schon mit sechs bis sieben Stützstellen in der Größenordnung des RI-Fehlers und kann somit vernachlässigt werden. Für Gleichgewichtsstrukturen und Oszillatorstärken kann sogar mit noch weniger Stützstellen eine zufriedenstellende Genauigkeit der numerischen Laplace-Transformation erreicht werden. Das Skalierungsverhalten der implementierten Algorithmen wurde anhand von Aminosäureketten aus Glyzinen demonstriert.

Die Genauigkeit des SOS-Ansatzes wurde für vertikale und 0-0-Anregungsenergien, Übergangsmomente, Gleichgewichtsstrukturen, harmonische Schwingungsspektren und Dipolmomente untersucht. Für vertikale Anregungsenergien liefern SOS-CC2 und SOS-ADC(2) für einen großen Testsatz mit 160 Übergängen im Mittel blauverschobene Ergebnisse, die erhaltenen Fehler streuen jedoch nicht stärker als bei unskaliertem CC2. Die Ergebnisse von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) für Übergangsmomente, Gleichgewichtsstrukturen, harmonische Schwingungsspektren und Dipolmomente weichen nur geringfügig von den entspre-

chenden CC2-Werten ab. Insgesamt haben SOS-CC2 und SOS-ADC(2) eine Genauigkeit, die vergleichbar mit der von unskaliertem CC2 ist.

Für 0-0-Anregungsenergien wurde ein neuer Testsatz bestehend aus 66 tiefliegenden Anregungen zusammengestellt, für den experimentelle Referenzdaten aus hochaufgelösten Gasphasenmessungen vorliegen. Anhand dieses Testsatzes wurde die Genauigkeit von DFT mit dem Funktional B3LYP, ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2 für 0-0-Anregungsenergien evaluiert. SOS-CC2 liefert für diesen Testsatz ähnliche mittlere Fehler und Standardabweichungen wie unskaliertes CC2 und SCS-CC2. Anhand des mittleren Fehlers ist für SOS-CC2 keine Blauverschiebung der 0-0-Anregungsenergien zu erkennen. Im Vergleich zu DFT mit dem Funktional B3LYP erhält man mit SOS-CC2 für diesen umfangreichen Testsatz deutlich bessere Ergebnisse. Damit wird mit SOS-CC2 eine Genauigkeit für 0-0-Anregungsenergien erreicht, die bisher mit keiner anderen Methoden mit $O(N^4)$-skalierenden Rechenkosten erhalten wird.

Die Anwendbarkeit der implementierten Algorithmen auf große Systeme wurde anhand mehrerer Beispiele demonstriert. Für zwei organische Farbstoffe mit 53 bzw. 61 Atomen wurden Anregungsenergien mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ berechnet und Geometrieoptimierungen mit dem Basissatz TZVP durchgeführt. Mit sechs Stützstellen für die Laplace-Transformation ist SOS-CC2 für 53 Atome 2.8 mal und für 61 Atome 3.2 mal schneller als der konventionelle CC2-Algorithmus. Für ein Chlorophyll mit 137 Atomen wurden vertikale Anregungsenergien, Übergangsmomente und der Gradient des tiefsten angeregten Zustands mit dem Basissatz TZVP und sieben Stützstellen berechnet. Eine Gradientenrechnung dauerte dabei auf sieben Prozessoren ca. zwei Tage und war damit fünfmal schneller als mit dem konventionellen Algorithmus.

Zudem wurde SOS-CC2 auf ein ditopisches bis(Terpyridin) mit 160 Atomen angewendet. Für dieses System konnte mit sieben Stützstellen eine Geometrieoptimierung im tiefsten, angeregten $\pi\pi^*$-Zustand durchgeführt werden. Dabei nahm eine Gradientenrechnung auf sieben Prozessoren mehr als fünf Tage in Anspruch. Die Berechnung eines Gradienten mit dem konventionellen CC2-Algorithmus würde ca. siebenmal mehr Rechenzeit benötigen, so dass eine Geometrieoptimierung damit nicht mehr durchführbar ist. Die hier vorgestellten Beispiele zeigen Anwendungen an großen Molekülen, die bisher mit dem konventionellen CC2-Algorithmus aufgrund der hohen Rechenkosten nicht möglich waren.

Um die Anwendbarkeit von SOS-CC2 und SOS-ADC(2) auf noch größere Systeme auszuweiten, können die implementierten Algorithmen mit lokalen Ansätzen [19, 20, 22, 23] kombiniert werden, die die Skalierung der Rechenkosten mit der Systemgröße weiter reduzieren. Bei der Beschreibung von großen Systemen spielen intermolekulare Wechselwirkungen oftmals eine größere Rolle als bei kleinen. So liegen z. B. biologisch relevante Moleküle meist eingebettet in eine Proteinmatrix vor. In der anorganischen Chemie spielt die Beschreibung von Festkörpern oder Molekülen auf Oberflächen eine wichtige Rolle. Diese Bedingungen können durch die Kombination der SOS-Methoden mit der Einbettung in Punktladungsfelder beschrieben werden.

Messungen an großen Molekülen können zudem in der Regel nicht mehr in der Gasphase durchgeführt werden. Will man mit experimentellen Referenzdaten vergleichen, müssen in den durchgeführten Rechnungen Solvenseffekte berücksichtigt werden. Dazu kann man z. B. Kontinuumsmodelle [112] verwenden, die ebenfalls mit SOS-CC2 kombiniert werden können.
Es gibt Fälle in denen der SOS-Ansatz keine gute Genauigkeit liefert, wie z. B. bei Systemen, in denen dispersive Wechselwirkungen eine große Rolle spielen. Durch die numerische Berechnung des Austauschbeitrags zur Korrelationsenergie [113–117] könnten auch unskaliertes CC2 und SCS-CC2 mit Rechenkosten implementiert werden, die nur mit der vierten Potenz der Systemgröße skalieren, so dass auch mit diesen Methoden die Beschreibung großer Systeme möglich wird.

A Intermediate

Tabelle A.1 Transformationsmatrizen für CC2. $\mathbf{C}$ ist die konventionelle MO-Koeffizientenmatrix. t_1 sind die Clusteramplituden der Einfachanregungen. R_1 und L_1 sind jeweils der Einfachanregungsteil eines rechten und linken Vektors.

$\Lambda^h = \mathbf{C}(1 + t_1)$	$\Lambda^p = \mathbf{C}(1 - t_1^T)$
$\bar{\Lambda}^h = \mathbf{C}R_1$	$\bar{\Lambda}^p = -\mathbf{C}R_1^T$
$\breve{\Lambda}^h = -\Lambda^h L_1^T$	$\breve{\Lambda}^p = -\bar{\Lambda}^p L_1$

Tabelle A.2 Definitionen der RI-Dreiindex-Intermediate. $(\alpha\beta|P)$ bezeichnen Dreizentrenintegrale in der Atomorbitalbasis und $V_{PQ} = (P|Q)$ ist ein RI-Zweiindex-Integral. $\mathbf{C}$ ist die konventionelle MO-Koeffizientenmatrix und alle weiteren Transformationsmatrizen sind in Tab. A.1 definiert.

$$B_{pq}^Q = \sum_{\alpha\beta P} C_{\alpha p} C_{\beta q} (\alpha\beta|P) V_{PQ}^{-1/2}$$

$$\hat{B}_{pq}^Q = \sum_{\alpha\beta P} \Lambda_{\alpha p}^p \Lambda_{\beta q}^h (\alpha\beta|P) V_{PQ}^{-1/2}$$

$$\bar{B}_{pq}^Q = \sum_{\alpha\beta P} \Big(\bar{\Lambda}_{\alpha p}^p \Lambda_{\beta q}^h + \Lambda_{\alpha p}^p \bar{\Lambda}_{\beta q}^h \Big) (\alpha\beta|P) V_{PQ}^{-1/2}$$

$$\breve{B}_{pq}^Q = \sum_{\alpha\beta P} \Big(\breve{\Lambda}_{\alpha p}^p \Lambda_{\beta q}^h + \Lambda_{\alpha p}^p \breve{\Lambda}_{\beta q}^h \Big) (\alpha\beta|P) V_{PQ}^{-1/2}$$

$$\breve{\bar{B}}_{ai}^Q = -\sum_k \Big(\sum_c L_{ci} R_{ck} \Big) B_{ak}^Q - \sum_c \Big(\sum_k L_{ak} R_{ck} \Big) B_{ci}^Q$$

Tabelle A.3 Bildung der Vierindex-Integrale in der Molekülorbitalbasis aus den RI-Dreiindex-Intermediaten aus Tab. A.2.

$$
\begin{aligned}
(ai|bj) &= \sum_P B^P_{ai} B^P_{bj} \\
(ai\hat{|}bj) &= \sum_P \hat{B}^P_{ai} \hat{B}^P_{bj} \\
(ai\bar{|}bj) &= \sum_P \left(\bar{B}^P_{ai}\, \hat{B}^P_{bj} + \hat{B}^P_{ai}\, \bar{B}^P_{bj} \right) \\
(ai\breve{|}bj) &= \sum_P \left(B^P_{ai}\, \breve{B}^P_{bj} + \breve{B}^P_{ai}\, B^P_{bj} \right) \\
(ai\breve{\breve{|}}bj) &= \sum_P \left(B^P_{ai}\, \breve{\breve{B}}^P_{bj} + \breve{\breve{B}}^P_{ai}\, B^P_{bj} \right)
\end{aligned}
$$

Tabelle A.4 Definitionen verallgemeinerter Fockmatrizen für CC2. $\mathbf{C}$ ist die konventionelle MO-Koeffizientenmatrix und $F_{\mu\nu}$ ist die Fockmatrix in der Atomorbitalbasis. t bezeichnet Clusteramplituden und R ist ein rechter Versuchsvektor. Die Transformationsmatrizen Λ sind in Tab. A.1 gegeben. Die hier verwendeten Vierindex-Intermediate werden nicht im Rahmen der RI-Näherung berechnet.

$$
\begin{aligned}
F_{pq} &= C_{\mu p} C_{\nu q} F_{\mu\nu} \\
\hat{F}_{pq} &= \Lambda^p_{\mu p} \Lambda^h_{\nu q} F_{\mu\nu} + \sum_{rs} \left(2(pq\hat{|}rs) - (ps\hat{|}rq) \right) t_{rs} \\
\bar{F}_{pq} &= \left(\bar{\Lambda}^p_{\mu p} \Lambda^h_{\nu q} + \Lambda^p_{\mu p} \bar{\Lambda}^h_{\nu q} \right) F_{\mu\nu} + \sum_{rs} \left(2(pq\hat{|}rs) - (ps\hat{|}rq) \right) R_{rs}
\end{aligned}
$$

Tabelle A.5 Bildung der Doppelanregungsamplituden aus den Vierindex-Integralen aus Tab. A.3. Die modifizierten Fockmatrizen sind in Tab. A.4 gegeben. Der Symmetrisierungsoperator wirkt entsprechend: $S_{ij}^{ab}(\hat{F}_{ia}L_{bj}) = \hat{F}_{ia}L_{bj} + L_{ai}\hat{F}_{jb}$. Der Operator P_{ij}^{ab} bildet für konventionelles CC2 eine Linearkombination aus Coulomb- und Austauschintegralen $P_{ij}^{ab}(ai|bj) = 2(ai|bj) - (aj|bi)$. Für SOS-CC2 reduziert sich seine Wirkung auf eine Skalierung mit c_{os}: $P_{ij}^{ab}(ai|bj) = c_{\mathrm{os}}(ai|bj)$.

$$t_{aibj} = -\frac{(ai\hat{|}bj)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j} \qquad \tilde{t}_{aibj} = P_{ij}^{ab} t_{aibj}$$

$$R_{aibj} = -\frac{(ai\bar{|}bj)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j - \omega} \qquad \tilde{R}_{aibj} = P_{ij}^{ab} R_{aibj}$$

$$L_{aibj} = -P_{ij}^{ab}\frac{(ai\breve{|}bj) + S_{ij}^{ab}\left(\hat{F}_{ia}L_{bj}\right)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j + \omega}$$

$$\tilde{\eta}_{aibj} = -2P_{ij}^{ab}\frac{(ai|bj)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j}$$

$$\bar{t}_{aibj}^{(0)} = \tilde{\eta}_{aibj} - P_{ij}^{ab}\frac{(ai\breve{|}bj) + S_{ij}^{ab}\left(\hat{F}_{ia}\bar{t}_{bj}\right)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j}$$

$$F_{aibj}(\bar{L}) = -P_{ij}^{ab}\frac{(ai\breve{\bar{|}}bj) + S_{ij}^{ab}\left(L_{ai}\bar{F}_{jb}\right)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j}$$

$$\bar{N}_{aibj} = F_{aibj}(\bar{E}) - P_{ij}^{ab}\frac{(ai\breve{|}bj) + S_{ij}^{ab}\left(\hat{F}_{ia}\bar{N}_{bj}\right)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j + \omega}$$

$$\bar{M}_{aibj} = F_{aibj}(\bar{t}) - P_{ij}^{ab}\frac{(ai\breve{|}bj) + S_{ij}^{ab}\left(\hat{F}_{ia}\bar{M}_{bj}\right)}{\epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j + \omega}$$

Tabelle A.6 Intermediate, die in geschwindigkeitsbestimmenden Schritten gebildet werden. t bezeichnet Clusteramplituden, $\bar{L}$ sind Lagrangemultiplikatoren und L und R sind linke und rechte Versuchsvektoren der Jacobimatrix. Die Doppelanregungsamplituden können Tab. A.5 entnommen werden.

$Y_{ai}^{Q} = \sum_{bj} \tilde{t}_{aibj} B_{jb}^{Q}$	$\bar{Y}_{ai}^{Q} = \sum_{bj} \tilde{R}_{aibj} B_{jb}^{Q}$
$\tilde{Y}_{ai}^{Q}(t) = \sum_{bj} \tilde{t}_{aibj} \breve{B}_{jb}^{Q}$	$\tilde{Y}_{ai}^{Q}(R) = \sum_{bj} \tilde{R}_{aibj} \breve{B}_{jb}^{Q}$
$\breve{\tilde{Y}}_{ai}^{Q}(t) = \sum_{jb} \tilde{t}_{aibj} \breve{\bar{B}}_{jb}^{Q}$	
$\breve{Y}_{ai}^{Q}(\bar{L}) = \sum_{bj} \bar{L}_{aibj} \hat{B}_{bj}^{Q}$	$\breve{Y}_{ai}^{Q}(L) = \sum_{bj} L_{aibj} \hat{B}_{bj}^{Q}$
	$\breve{\bar{Y}}_{ai}^{Q}(L) = \sum_{jb} L_{aibj} \bar{B}_{bj}^{Q}$
$C_{ai} = \sum_{bj} \tilde{t}_{aibj} L_{bj}$	$\bar{C}_{ai} = \sum_{bj} \tilde{R}_{aibj} L_{bj}$

Tabelle A.7 Explizite Ausdrücke für die CC2-Vektorfunktion und die Rechts- und Linkstransformation eines Vektors mit der effektiven Jacobimatrix. Alle Y-Intermediate und das C-Intermediat sind in Tab. A.6 zu finden. Die hier angegebenen Vierindex-Intermediate werden nicht in der RI-Näherung berechnet. Die verwendeten Doppelanregungsamplituden $\tilde{t}_{aibj}$ und $\tilde{R}_{aibj}$ können Tab. A.5 und die modifizierten Fockmatrizen $\hat{F}$ und $\bar{F}$ Tab. A.4 entnommen werden.

Ω_{μ_1}	$\sigma_{\mu_1} = \sum_{\nu_1} A^{\text{eff}}_{\mu_1\nu_1} R_{\nu_1}$	$\bar{\sigma}_{\mu_1} = \sum_{\nu_1} L_{\nu_1} A^{\text{eff}}_{\nu_1\mu_1}$
	$\sigma^0_{ai} = \sum_b E^{(2)}_{ab} R_{bi} - \sum_j R_{aj} E^{(1)}_{ji}$	$\bar{\sigma}^0_{ai} = \sum_b E^{(2)}_{ba} L_{bi} - \sum_j L_{aj} E^{(1)}_{ij}$
$\Omega^G_{ai} = +\sum_{c,Q} Y^Q_{ci}\, B^Q_{ac}$	$\sigma^G_{ai} = +\sum_{c,Q} \bar{Y}^Q_{ci}\, B^Q_{ac}$	$\bar{\sigma}^G_{ai} = +\sum_{c,Q} \breve{Y}^Q_{ci}(L)\, \hat{B}^Q_{ac}$
$\Omega^H_{ai} = -\sum_{k,Q} Y^Q_{ak}\, B^Q_{ki}$	$\sigma^H_{ai} = -\sum_{k,Q} \bar{Y}^Q_{ak}\, B^Q_{ki}$	$\bar{\sigma}^H_{ai} = -\sum_{k,Q} \breve{Y}^Q_{ak}\, \hat{B}^Q_{ki}$
$\Omega^I_{ai} = \sum_{bj} \tilde{t}_{aibj}\, \hat{F}_{jb}$	$\sigma^I_{ai} = \sum_{bj} \tilde{R}_{aibj} \hat{F}_{jb} + \sum_{bj} \tilde{t}_{aibj} \bar{F}_{jb}$	$\bar{\sigma}^I_{ai} = \sum_{ck} [2(kc\|ia) - (ic\|ka)]\, C_{ck}$
$\Omega^J_{ai} = \hat{F}_{ai}$	$\sigma^J_{ai} = \bar{F}_{ai}$	$\bar{\sigma}^J_{ai} = \sum_{ck} L_{ck} \left[2(ck\hat{\|}ia) - (ic\hat{\|}ka)\right]$
		$E^{(2)}_{ab} = \hat{F}_{ab} - \sum_{k,Q} Y^Q_{ak}\, B^Q_{kb}$
		$E^{(1)}_{ij} = \hat{F}_{ij} + \sum_{c,Q} Y^Q_{ci}\, B^Q_{jc}$

Tabelle A.8 Explizite Ausdrücke für effektive rechte Seiten $n_{ai} = n^0_{ai} + n^G_{ai} + n^H_{ai} + n^I_{ai} + n^J_{ai}$ zur Bestimmung der Lagrangemultiplikatoren. Das Intermediat $\breve{Y}^Q_{ai}(F)$ wird aus dem Doppelanregungsteil der F-Matrix gebildet, der in Tab. A.5 angegeben ist. Alle anderen Y-Intermediate und das Intermediat $\bar{C}$ sind in Tab. A.6 zu finden. Die hier angegebenen Vierindex-Intermediate werden nicht in der RI-Näherung berechnet.

$$n^{\text{eff}}_{\nu_1} = (L\mathbf{B}R)_{\nu_1} - \sum_{\mu_2} \frac{(L\mathbf{B}R)_{\mu_2} A_{\mu_2\nu_1}}{\epsilon_{\mu_2} + \omega_L - \omega_R}$$

$$n^0_{ai} = \sum_d \bar{E}^{(2)}_{da} L_{di} - \sum_l L_{aj} \bar{E}^{(1)}_{ij}$$

$$n^G_{ai} = \sum_{cQ} \breve{Y}^Q_{ci}(F) \hat{B}^Q_{ac} + \sum_{cQ} \breve{\bar{Y}}^Q_{ci}(L) \hat{B}^Q_{ac} + \sum_{cQ} \breve{Y}^Q_{ci}(L) \bar{B}^Q_{ac}$$

$$n^H_{ai} = \sum_{kQ} \breve{Y}^Q_{ak}(F) \hat{B}^Q_{ki} + \sum_{kQ} \breve{\bar{Y}}^Q_{ak}(L) \hat{B}^Q_{ki} + \sum_{kQ} \breve{Y}^Q_{ak}(L) \bar{B}^Q_{ki}$$

$$n^I_{ai} = \sum_{ck} \left[2(kc|ia) - (ic|ka)\right] \bar{C}_{ck}$$

$$n^J_{ai} = \sum_{ck} L_{ck} \left[2(ck\bar{|}ia) - (ic\bar{|}ka)\right]$$

$$\bar{E}^{(2)}_{ab} = \bar{F}_{ab} - \sum_{k,Q} \bar{Y}^Q_{ak} B^Q_{kb} \qquad \breve{Y}^Q_{ai}(F) = \sum_{bj} F_{aibj} \hat{B}^Q_{bj}$$

$$\bar{E}^{(1)}_{ij} = \bar{F}_{ij} + \sum_{c,Q} \bar{Y}^Q_{ci} B^Q_{jc}$$

B Tabellen

Tabelle B.1 Vertikale Anregungsenergien für Singulett-Zustände in eV berechnet mit CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2) und dem Basissatz aug-cc-pVTZ. Zum Vergleich sind CC3-Ergebnisse aus Ref. [82] angegeben.

Molekül	Zustand	CC3	CC2	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
Ethen	$1\ ^1B_{1u}$	7.89	7.90	7.99	7.96
E-Butadien	$1\ ^1B_u$	6.21	6.13	6.32	6.28
E-Hexatrien	$1\ ^1B_u$	5.32	5.18	5.42	5.37
E-Octatetraen	$1\ ^1B_u$	4.84	4.53	4.81	4.75
Cyclopropen	$1\ ^1B_1$	6.67	6.73	6.92	6.94
	$1\ ^1B_2$	6.68	6.72	6.95	6.92
Cyclopentadien	$1\ ^1B_2$	5.49	5.47	5.63	5.59
	$3\ ^1A_1$	8.14	8.19	8.35	8.36
Norbornadien	$1\ ^1A_2$	5.37	5.30	5.67	5.66
	$1\ ^1B_2$	6.21	6.09	6.63	6.64
	$2\ ^1B_2$	7.49	7.50	7.87	7.90
	$2\ ^1A_2$	7.22	7.17	7.63	7.66
Benzol	$1\ ^1B_{2u}$	5.03	5.22	4.98	4.99
	$1\ ^1B_{1u}$	6.42	6.45	6.31	6.29
	$1\ ^1E_{1u}$	7.14	7.12	7.25	7.26
Naphthalen	$1\ ^1B_{3u}$	4.25	4.38	4.27	4.28
	$1\ ^1B_{2u}$	4.82	4.75	4.89	4.86
	$2\ ^1A_g$	5.90	6.07	5.96	5.98
	$2\ ^1B_{3u}$	6.11	6.02	6.21	6.20
	$2\ ^1B_{2u}$	6.36	6.35	6.43	6.43
	$2\ ^1B_{1g}$	6.46	6.44	6.58	6.59
Furan	$1\ ^1B_2$	6.26	6.37	6.44	6.45
	$2\ ^1A_1$	6.51	6.70	6.74	6.74
	$3\ ^1A_1$	8.13	8.23	8.35	8.35

Vertikale Anregungsenergien von Singulett-Zuständen (fortgeführt)

Molekül	Zustand	CC3	CC2	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
Pyrrol	$2\,^1A_1$	6.27	6.42	6.34	6.35
	$1\,^1B_2$	6.20	6.85	6.87	6.89
	$3\,^1A_1$	7.60	7.81	7.92	7.95
Imidazol	$2\,^1A'$	6.25	6.40	6.45	6.46
	$1\,^1A''$	6.65	6.69	6.90	6.88
	$3\,^1A'$	6.73	6.91	6.87	6.87
	$2\,^1A''$	7.57	7.64	8.02	8.03
	$4\,^1A'$	8.51	8.68	8.82	8.84
Pyridin	$1\,^1B_2$	5.12	5.26	5.03	5.04
	$1\,^1B_1$	4.95	4.97	5.29	5.29
	$1\,^1A_2$	5.41	5.27	5.65	5.64
	$2\,^1A_1$	6.60	6.64	6.53	6.49
	$2\,^1B_2$	7.33	7.32	7.43	7.43
	$3\,^1A_1$	7.39	7.43	7.52	7.54
Pyrazin	$1\,^1B_{3u}$	4.13	4.12	4.42	4.45
	$1\,^1A_u$	4.98	4.86	5.29	5.32
	$1\,^1B_{2u}$	4.97	5.07	4.85	4.88
	$1\,^1B_{2g}$	5.65	5.79	6.03	6.04
	$1\,^1B_{1g}$	6.69	6.61	7.04	7.06
	$1\,^1B_{1u}$	6.83	6.86	6.76	6.73
	$2\,^1B_{2u}$	7.81	7.82	7.88	7.90
Pyrimidin	$1\,^1B_1$	4.43	4.37	4.72	4.70
	$1\,^1A_2$	4.85	4.75	5.08	5.05
	$1\,^1B_2$	5.34	5.46	5.23	5.22
	$2\,^1A_1$	6.82	6.94	6.82	6.76
	$3\,^1A_1$	7.53	7.53	7.68	7.66
	$2\,^1B_2$	7.82	7.82	7.94	7.89
Pyridazin	$1\,^1B_1$	3.85	3.79	4.13	4.15
	$1\,^1A_2$	4.44	4.30	4.74	4.76
	$2\,^1A_1$	5.20	5.32	5.08	5.09
	$2\,^1A_2$	5.66	5.70	6.05	6.07
	$1\,^1B_2$	6.68	6.79	6.64	6.63
	$2\,^1B_1$	6.33	6.27	6.67	6.69
	$2\,^1B_2$	7.33	7.33	7.47	7.48

Vertikale Anregungsenergien von Singulett-Zuständen (fortgeführt)

Molekül	Zustand	CC3	CC2	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
s-Triazin	$1\,^1A_1''$	4.70	4.60	4.87	4.82
	$1\,^1A_2''$	4.71	4.71	5.11	5.09
	$1\,^1E''$	4.75	4.68	5.03	4.99
	$1\,^1A_2'$	5.71	5.80	5.56	5.53
	$2\,^1A_1'$	7.18	7.26	7.24	7.14
	$1\,^1E'$	7.84	7.88	7.99	7.89
	$2\,^1E''$	7.78	7.97	8.18	8.14
s-Tetrazin	$1\,^1B_{3u}$	2.46	2.39	2.73	2.77
	$1\,^1A_u$	3.78	3.61	4.10	4.15
	$1\,^1B_{1g}$	4.87	5.00	5.27	5.29
	$1\,^1B_{2u}$	5.08	5.16	4.90	4.91
	$1\,^1B_{2g}$	5.28	5.45	5.75	5.78
	$2\,^1A_u$	5.39	5.40	5.75	5.78
	$2\,^1B_{1g}$	6.80	6.82	7.24	7.28
	$2\,^1B_{3u}$	6.60	6.61	7.03	7.07
	$2\,^1B_{2u}$	8.33	8.45	8.57	8.55
	$2\,^1B_{3g}$	8.51	8.85	8.76	8.83
Formaldehyd	$1\,^1A_2$	3.88	4.00	4.15	4.00
	$1\,^1B_1$	9.05	9.19	9.32	9.17
	$2\,^1A_1$	9.31	9.50	9.67	9.45
Aceton	$1\,^1A_2$	4.38	4.45	4.58	4.41
	$1\,^1B_1$	9.04	9.11	9.30	9.15
p-Benzoquinon	$1\,^1B_{1g}$	2.74	2.76	3.24	3.12
	$1\,^1A_u$	2.86	2.88	3.35	3.20
	$1\,^1B_{3g}$	4.44	4.53	4.93	4.98
	$1\,^1B_{1u}$	5.47	5.46	5.84	5.69
	$2\,^1B_{3g}$	7.16	7.17	7.57	7.49
Formamid	$1\,^1A''$	5.55	5.59	5.71	5.50
	$2\,^1A'$	7.35	7.46	7.62	7.50
Acetamid	$1\,^1A''$	5.62	5.61	5.75	5.54
Propanamid	$1\,^1A''$	5.65	5.62	5.77	5.56

Tabelle B.2 Vertikale Anregungsenergien für Triplett-Zustände in eV berechnet mit CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2) und dem Basissatz aug-cc-pVTZ. Zum Vergleich sind CC3-Ergebnisse aus Ref. [82] angegeben.

Molekül	Zustand	CC3	CC2	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
Ethen	$1\,^3B_{1u}$	4.50	4.56	4.55	4.56
E-Butadien	$1\,^3B_u$	3.34	3.43	3.51	3.51
	$1\,^3A_g$	5.15	5.25	5.18	5.18
E-Hexatrien	$1\,^3B_u$	2.71	2.80	2.94	2.94
	$1\,^3A_g$	4.33	4.42	4.39	4.38
E-Octatetraen	$1\,^3B_u$	2.32	2.42	2.60	2.60
	$1\,^3A_g$	3.69	3.78	3.79	3.78
Cyclopropen	$1\,^3B_2$	4.28	4.40	4.43	4.43
	$1\,^3B_1$	6.40	6.44	6.69	6.71
Cyclopentadien	$1\,^3B_2$	3.26	3.37	3.41	3.41
	$1\,^3A_1$	5.09	5.22	5.07	5.07
Norbornadien	$1\,^3A_2$	3.68	3.72	3.85	3.85
	$1\,^3B_2$	4.16	4.25	4.19	4.19
Benzol	$1\,^3B_{1u}$	4.12	4.33	4.28	4.29
	$1\,^3E_{1u}$	4.81	5.05	4.96	4.96
	$1\,^3B_{2u}$	5.78	5.86	5.95	5.93
	$1\,^3E_{2g}$	7.45	7.92	7.84	7.84
Naphthalen	$1\,^3B_{2u}$	3.09	3.25	3.30	3.29
	$1\,^3B_{3u}$	4.09	4.28	4.26	4.25
	$1\,^3B_{1g}$	4.42	4.59	4.56	4.55
	$2\,^3B_{2u}$	4.56	4.81	4.74	4.73
	$2\,^3B_{3u}$	4.92	4.93	5.09	5.06
	$1\,^3A_g$	5.42	5.67	5.53	5.52
	$2\,^3B_{1g}$	6.12	6.07	6.39	6.40
	$2\,^3A_g$	6.17	6.53	6.64	6.65
	$3\,^3A_g$	6.65	6.80	6.94	6.93
	$3\,^3B_{1g}$	6.67	7.14	7.18	7.18
Furan	$1\,^3B_2$	4.11	4.33	4.30	4.29
	$1\,^3A_1$	5.43	5.61	5.43	5.40
Pyrrol	$1\,^3B_2$	4.44	4.64	4.59	4.59
	$1\,^3A_1$	5.42	5.63	5.49	5.47

Vertikale Anregungsenergien von Triplett-Zuständen (fortgeführt)

Molekül	Zustand	CC3	CC2	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
Imidazol	$1\,^3A'$	4.65	4.85	4.82	4.80
	$2\,^3A'$	5.64	5.86	5.75	5.74
	$1\,^3A''$	6.25	6.32	6.53	6.50
	$3\,^3A'$	6.38	6.57	6.63	6.63
	$4\,^3A'$	7.25	7.51	7.61	7.63
	$2\,^3A''$	7.29	7.30	7.73	7.75
Pyridin	$1\,^3A_1$	4.28	4.48	4.44	4.44
	$1\,^3B_1$	4.42	4.46	4.80	4.80
	$1\,^3B_2$	4.72	4.93	4.89	4.88
	$2\,^3A_1$	4.96	5.24	5.12	5.11
	$1\,^3A_2$	5.35	5.23	5.65	5.65
	$2\,^3B_2$	6.22	6.34	6.42	6.38
	$3\,^3A_1$	7.59	8.11	8.00	8.00
	$3\,^3B_2$	7.29	7.85	7.90	7.95
s-Tetrazin	$1\,^3B_{3u}$	1.87	1.83	2.19	2.23
	$1\,^3A_u$	3.49	3.39	3.89	3.94
	$1\,^3B_{1g}$	4.18	4.27	4.52	4.52
	$1\,^3B_{1u}$	4.36	4.66	4.48	4.49
	$1\,^3B_{2u}$	4.39	4.65	4.53	4.52
	$1\,^3B_{2g}$	4.89	4.99	5.32	5.33
	$2\,^3A_u$	4.96	4.98	5.39	5.41
	$2\,^3B_{1u}$	5.32	5.59	5.52	5.49
	$2\,^3B_{2g}$	5.97	5.98	6.52	6.56
	$2\,^3B_{1g}$	6.54	6.65	7.10	7.15
	$2\,^3B_{3u}$	6.45	6.43	6.89	6.92
	$2\,^3B_{2u}$	7.21	7.52	7.62	7.68
Formaldehyd	$1\,^3A_2$	3.49	3.52	3.77	3.64
	$1\,^3A_1$	5.86	6.12	5.99	5.91
Aceton	$1\,^3A_2$	4.05	4.07	4.28	4.13
	$1\,^3A_1$	6.07	6.31	6.24	6.14
p-Benzoquinon	$1\,^3B_{1g}$	2.50	2.46	2.98	2.87
	$1\,^3A_u$	2.61	2.58	3.10	2.96
	$1\,^3B_{1u}$	3.02	3.18	3.27	3.24
	$1\,^3B_{3g}$	3.37	3.46	3.65	3.66

Vertikale Anregungsenergien von Triplett-Zuständen (fortgeführt)

Molekül	Zustand	CC3	CC2	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
Formamid	$1\,^3A''$	5.28	5.27	5.48	5.29
	$1\,^3A'$	5.69	5.88	5.93	5.85
Acetamid	$1\,^3A''$	5.35	5.33	5.55	5.36
	$1\,^3A'$	5.71	6.02	6.09	6.00
Propanamid	$1\,^3A''$	5.38	5.35	5.57	5.38
	$1\,^3A'$	6.08	6.02	6.11	6.02

Tabelle B.3 Oszillatorstärken (Längendarstellung) und der Laplace-Fehler für SOS-CC2 mit unterschiedlichen Konvergenzkriterien für die Laplace-Fehlerfunktion F^{Lap}.

					Laplace-Fehler für		
Molekül	Zustand	CC2	SOS-CC2	SOS-ADC(2)	$F^{\mathrm{Lap}} \leq$ 10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}
Naphthalen	1 $^1B_{3u}$	0.0000	0.0002	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000
	1 $^1B_{2u}$	0.0777	0.0587	0.0731	0.0000	0.0000	-0.0007
	2 $^1B_{3u}$	1.4238	1.5119	1.8228	0.0001	0.0004	0.0019
	2 $^1B_{2u}$	0.2532	0.3105	0.3906	-0.0001	-0.0005	-0.0038
Furan	1 $^1B_2$	0.1838	0.1700	0.2067	0.0000	0.0002	0.0016
	2 $^1A_1$	0.0003	0.0009	0.0015	0.0000	0.0000	-0.0003
	3 $^1A_1$	0.3579	0.4164	0.3924	0.0004	0.0018	0.0139
Pyrimidin	1 $^1B_1$	0.0054	0.0060	0.0059	0.0000	0.0000	0.0001
	1 $^1B_2$	0.0292	0.0246	0.0284	0.0000	0.0001	0.0001
	2 $^1A_1$	0.0860	0.0282	0.0318	0.0000	-0.0001	-0.0020
	3 $^1A_1$	0.4100	0.3173	0.1677	0.0014	0.0053	-0.0102
	2 $^1B_2$	0.5151	0.5170	0.5783	0.0003	0.0013	0.0032
Formaldehyd	1 $^1B_1$	0.0009	0.0012	0.0014	0.0000	0.0000	0.0000
	2 $^1A_1$	0.0826	0.1476	0.1782	0.0001	0.0014	0.0054
Aceton	1 $^1B_1$	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
p-Benzoquinon	1 $^1B_{1u}$	0.5305	0.6180	0.6808	0.0000	0.0005	0.0040
Formamid	1 $^1A''$	0.0004	0.0004	0.0004	0.0000	0.0000	0.0000
	2 $^1A'$	0.3180	0.2417	0.1705	0.0006	0.0033	0.0160

Tabelle B.4 Strukturparameter im angeregten Zustand mit SOS-CC2 und deren Laplace-Fehler (Bindungslängen in pm und Winkel in Grad) mit verschiedenen Konvergenz-Kriterien für die Laplace-Fehlerfunktion F^{Lap}.

				Laplace-Fehler für				
Molekül	Zustand	Parameter	SOS-CC2	$F^{\mathrm{Lap}} \leq$	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}
Mg_2	$1\ ^1\Sigma_u^+$	r_e	314.7		-0.011	-0.047	-0.162	-0.486
C_3	$1\ ^1\Pi_u$	d(CC)	131.4		0.006	0.036	0.083	0.313
C_2H_2	$1\ ^1A_u$	d(CC)	137.3		0.000	0.000	-0.006	-0.406
		d(CH)	109.2		0.000	0.000	-0.003	-0.308
		$\angle$(HCC)	122.3		0.000	0.000	0.008	0.350
CH_2O	$1\ ^1A''$	d(CH)	109.0		0.000	-0.001	-0.017	-0.434
		d(CO)	134.2		0.004	0.016	0.143	0.491
		$\angle$(HCH)	120.0		0.000	0.002	0.037	0.045
		ϕ	28.1		0.005	0.016	0.111	1.301
	$1\ ^3A''$	d(CH)	109.4		0.000	-0.001	-0.012	-0.402
		d(CO)	132.4		0.002	0.006	0.061	-0.049
		$\angle$(HCH)	116.7		0.000	0.001	0.028	0.060
		ϕ	38.6		0.001	0.003	0.019	0.081
CH_2S	$1\ ^1A_2$	d(CH)	108.3		0.000	0.000	-0.005	-0.295
		d(CS)	170.4		0.004	0.014	0.103	0.352
		$\angle$(HCH)	120.4		0.001	0.003	0.024	0.133
	$1\ ^3A''$	d(CH)	108.2		0.000	-0.001	0.001	-0.266
		d(CS)	168.6		0.002	0.015	0.046	-0.063
		$\angle$(HCH)	120.3		-0.001	-0.002	-0.016	-0.049
		ϕ	9.9		0.012	0.081	0.318	0.617
$(CHO)_2$[a]	$1\ ^1A_u$	d(CC)	148.9		-0.001	-0.006	-0.084	-1.397
		d(CH)	109.4		0.000	0.000	-0.009	-0.440
		d(CO)	124.7		0.001	0.003	0.041	0.057
		$\angle$(HCC)	114.5		0.001	0.002	0.044	0.497
		$\angle$(OCC)	123.5		0.000	0.000	-0.007	-0.065
HC_2CHO	$1\ ^1A''$	$d(C_1C_2)$	122.5		0.001	0.003	0.024	0.134
		$d(C_3H)$	108.5		0.000	-0.001	-0.011	-0.435
		$d(C_3O)$	137.4		0.004	0.015	0.182	0.583

[a] in trans-Konformation

Tabelle B.5 Parameter der Strukturen im angeregten Zustand (Bindungslängen in pm und Winkel in Grad). Für Mg_2 wird der experimentelle r_e-Wert zitiert, bei dem Vibrationseffekte korrigiert werden.

Molekül	Zustand	Parameter	Experiment	CC2[a]	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
Mg_2	$1\ ^1\Sigma_u^+$	r_e	308.2[b]	310.9	314.7	314.2
C_3	$1\ ^1\Pi_u$	d(CC)	130.5[c]	132.2	131.4	130.4
C_2H_2	$1\ ^1A_u$	d(CC)	137.5[d]	138.1	137.3	136.9
		d(CH)	110.0[d]	109.1	109.2	109.1
		$\angle$(HCC)	122.5[d]	122.0	122.3	122.4
CH_2O	$1\ ^1A''$	d(CH)	109.8[e]	108.7	109.0	108.7
		d(CO)	132.3[e]	135.5	134.2	135.9
		$\angle$(HCH)	118.4[e]	121.5	120.0	121.6
		ϕ	34.0[e]	25.9	28.1	22.2
	$1\ ^3A''$	d(CH)	108.4[e]	109.2	109.4	109.2
		d(CO)	130.7[e]	133.6	132.4	133.1
		$\angle$(HCH)	117.9[e]	117.8	116.7	118.1
		ϕ	41.1[e]	38.2	38.6	35.2
CH_2S	$1\ ^1A_2$	d(CH)	107.7[e]	108.3	108.3	108.3
		d(CS)	168.2[e]	170.6	170.4	171.6
		$\angle$(HCH)	120.7[e]	121.1	120.4	120.4
	$1\ ^3A''$	d(CH)	108.2[e]	108.2	108.2	108.2
		d(CS)	168.3[e]	168.8	168.6	169.0
		$\angle$(HCH)	119.3[e]	120.9	120.3	120.6
		ϕ	11.9[e]	11.9	9.9	3.4
trans-$(CHO)_2$	$1\ ^1A_u$	d(CC)	146.0[f]	147.9	148.9	148.7
		d(CH)	112.0[f]	109.5	109.4	109.4
		d(CO)	125.0[f]	125.4	124.7	124.5
		$\angle$(HCC)	114.0[f]	114.5	114.5	114.9
		$\angle$(OCC)	124.0[f]	123.9	123.5	123.3
HC_2CHO	$1\ ^1A''$	$d(C_1C_2)$	123.8[c]	123.6	122.5	122.0
		$d(C_3H)$	109.1[c]	108.5	108.5	108.4
		$d(C_3O)$	132.5[c]	140.6	137.4	139.8

[a]Die Ergebnisse entsprechen denen in Ref. [32].
[b]Exp. Daten aus Ref. [87]. [c]Exp. Daten aus Ref. [88]. [d]Exp. Daten aus Ref. [118].
[e]Exp. Daten aus Ref. [89]. [f]Exp. Daten aus Ref. [90].

Tabelle B.6 Harmonische Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) berechnet mit CC2, SOS-CC2 und SOS-ADC(2). Für Mg_2 wird der experimentelle ω_e-Wert angegeben, der um Anharmonizitäten korrigiert ist.

Molekül	Zustand	Mode	Exp.	CC2[a]	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
Mg_2	$1\ ^1\Sigma_u^+$	ω_e	190.6[b]	181.2	177.4	179.4
C_3	$1\ ^1\Pi_u$	$\nu_1(\sigma_g)$	1085.9[c]	1069.4	1118.5	1172.6
		$\nu_2(\sigma_u)$	541.7[d]	i843.0	580.3	i851.0
		$\nu_3(\pi_u)$	307.9[c]	260.2	246.7	238.3
C_2H_2	$1\ ^1A_u$	$\nu_2(a_g)$	1385.0[c]	1367.5	1405.9	1435.4
		$\nu_3(a_g)$	1047.6[c]	1085.3	1102.5	1105.0
CH_2O	$1\ ^1A''$	$\nu_1(a')$	2846.0[e]	3062.0	3043.4	3072.6
		$\nu_2(a')$	1293.1[e]	1320.3	1347.8	1367.5
		$\nu_3(a')$	1183.0[e]	1014.0	1093.6	1002.2
		$\nu_5(a'')$	2968.3[e]	3198.9	3163.4	3200.0
		$\nu_6(a'')$	904.0[e]	870.4	905.9	905.9
	$1\ ^3A''$	$\nu_2(a')$	1283.0[e]	1297.4	1324.4	1344.2
CH_2S	$1\ ^1A_2$	$\nu_1(a_1)$	3034.0[e]	3125.8	3121.8	3121.4
		$\nu_2(a_1)$	1320.0[e]	1342.3	1374.5	1377.9
		$\nu_3(a_1)$	859.0[e]	798.1	812.4	796.7
		$\nu_4(b_1)$	3081.3[e]	3251.7	3239.6	3241.1
		$\nu_5(b_1)$	799.0[e]	765.1	791.2	771.8
	$1\ ^3A''$	$\nu_2(a')$	1320.0[e]	1335.8	1368.1	1372.8
		$\nu_3(a')$	859.0[e]	845.5	862.3	841.8
trans-$(CHO)_2$	$1\ ^1A_u$	$\nu_1(a_g)$	2809.0[f]	3049.9	3054.8	3068.9
		$\nu_2(a_g)$	1391.4[f]	1368.3	1418.9	1443.5
		$\nu_3(a_g)$	1195.2[f]	1230.6	1246.4	1264.5
		$\nu_4(a_g)$	952.4[f]	993.6	985.9	1007.6
		$\nu_5(a_g)$	508.9[f]	493.8	500.4	508.2
		$\nu_6(a_u)$	720.0[f]	753.5	754.6	757.4
		$\nu_7(a_u)$	233.2[f]	218.8	221.6	220.8
		$\nu_8(b_g)$	735.1[f]	763.3	753.7	769.1
		$\nu_{10}(b_u)$	1280.8[f]	1247.1	1242.7	1235.7
		$\nu_{11}(b_u)$	1172.0[f]	1175.9	1203.5	1092.7
		$\nu_{12}(b_u)$	379.3[f]	369.5	384.0	385.2
HC_2CHO	$1\ ^1A''$	$\nu_2(a')$	2952.5[c]	3168.7	3159.4	3176.0
		$\nu_3(a')$	1945.8[c]	1896.7	1996.8	2044.8

Harmonische Schwingungsfrequenzen (fortgeführt)

Molekül	Zustand	Mode	Exp.	CC2[a]	SOS-CC2	SOS-ADC(2)
		$\nu_4(a')$	1304.0[c]	1217.7	1269.3	1262.8
		$\nu_5(a')$	1119.5[c]	1072.8	1067.8	1063.1
		$\nu_6(a')$	951.6[c]	777.1	903.0	832.3
		$\nu_7(a')$	650.0[c]	639.4	665.5	695.2
		$\nu_8(a')$	506.9[c]	470.7	486.5	494.6
		$\nu_9(a')$	189.4[c]	170.2	176.4	179.1
		$\nu_{10}(a'')$	506.9[c]	549.3	476.9	505.1
		$\nu_{11}(a'')$	389.7[c]	408.2	420.8	453.8
		$\nu_{12}(a'')$	345.9[c]	325.8	336.0	340.3

[a]Mit der Ausnahme der Moden für C_3 sind die Ergebnisse bis auf numerische Ungenauigkeiten identisch mit denen aus Ref. [32].
[b]Exp. Daten aus Ref. [87] [c]Exp. Daten aus Ref. [88] [d]Exp. Wert aus Ref. [119]
[e]Exp. Daten aus Ref. [89] [f]Exp. Daten aus Ref. [91]

Tabelle B.7 Erhaltenene Symmetrien der Moleküle aus Tab. B.8 bei den Optimierungen im Grundzustand und im angeregten Zustand.

Molekül	Konformer	Grundzustand	ang. Zustand
TPP		C_2	C_2
Zn-TPP		C_{2v}	C_{2v}
Porphycen		C_{2h}	C_s
Porphin		D_{2h}[1]	D_{2h}
Chlorin		C_2[2]	C_{2v}[3]
Tetracen		D_{2h}	D_{2h}
Perylen		C_2	C_2
Phenanthren		C_{2v}	C_{2v}
Fluoren		C_{2v}	C_{2v}
Carbazol		C_{2v}	C_{2v}
Dibenzofuran		C_{2v}	C_{2v}[4]
Pyrroloquinolin		C_s	C_s
Tryptamin	alle	C_1	C_1
Decatetraen		C_{2h}	C_{2h}
5-Methoxysalicylsäure		C_s	C_1
Salicylsäure		C_s	C_s[5]
Phenylpropionsäure	gauche	C_1	C_1
	anti	C_1	C_1

Symmetrien der Moleküle aus Tab. B.8 (fortgeführt)

Molekül	Konformere	Grundzustand	ang. Zustand
1-Naphtol	cis	C_1	C_1
	trans	C_s	C_s
2-Naphtol	cis	C_s	C_s
	trans	C_s	C_s
7-Hydroxyquinolin	cis	C_s	C_s[6]
	trans	C_s	C_1
2-Hydroxyquinolin	enol	C_s	C_s
	keto	C_s	C_s
Dimethoxybenzol		C_{2v}	C_1
Azaindol		C_s	C_s
Phenylacetylen		C_{2v}	C_{2v}
Benzonitril		C_{2v}	C_{2v}
Anilin		C_s	C_s
Tetrafluorbenzol		D_{2h}	C_{2v}
Difluorpyridin		C_{2v}	C_s
2-Fluorpyridin		C_s	C_s[7]
2-Hydroxypyridin		C_s	C_s
2-Methylpyridin		C_s	C_s
5-Methylpyridin		C_s	C_s
Pyrazin		D_{2h}	C_i[8]
Pyridon		C_s	C_s[9]
Catechol		C_s	C_1
Resorcinol	alle	C_s	C_1
Hydroquinon	cis	C_s	C_1
	trans	C_s	C_1
Methoxyphenol	alle	C_s	C_1
Fluorphenol	alle	C_s	C_1
Cresol	alle	C_s	C_1

[1]Mit SOS-CC2 und SCS-CC2: C_{2h}
[2]Mit B3LYP: C_{2v}
[3]Mit CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2: C_1
[4]Mit B3LYP und SOS-CC2: C_s
[5]Mit B3LYP: C_1
[6]Mit B3LYP: C_1
[7]Mit ADC(2): C_1
[8]Mit B3LYP: C_{2h}
[9]Gilt sowohl für den nπ^*- als auch für den $\pi\pi^*$-Zustand.

Tabelle B.8 0-0-Anregungsenergien in eV berechnet mit DFT/B3LYP, ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2. Die Strukturen wurden dabei mit der jeweiligen Methode optimiert, während die Schwingungskorrekturen mit DFT/B3LYP erhalten wurden. Für B3LYP wurde der Basissatz TZVP, für alle anderen Methoden TZVPP verwendet. Zum Vergleich sind experimentelle Ergebnisse aus hochaufgelösten Gasphasenmessungen angegeben.

Molekül	Konf.	Zustand	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	Exp.	Ref.
TPP		$1\,^1B$	2.0132	1.9278	1.9902	1.8939	1.8297	1.9400	[94]
Zn-TPP		$1\,^1B_1$	2.1858	2.1304	2.1973	2.1566	2.1053	2.1679	[94]
Porphycen		$1\,^1A'$	2.1101	2.0631	2.1127	2.0115	1.9474	2.0049	[122]
Porphin		$1\,^1B_{1u}$	2.2213	2.1755	2.2267	2.0705	1.9855	2.0229	[123]
Chlorin		$1\,^1B_2$	2.2539	2.2090	2.2428	2.0739	1.9870	1.9723	[124]
Tetracen		$1\,^1B_{1u}$	2.1923	2.4995	2.5325	2.7343	2.8404	2.7753	[125]
Perylen		$1\,^1B$	2.6241	2.8045	2.8257	3.0068	3.1007	2.9830	[126]
Phenanthren		$1\,^1A_1$	3.7327	3.7818	3.7648	3.7461	3.7353	3.6360	[127]
Fluoren		$1\,^1B_1$	4.2122	4.3168	4.2938	4.2378	4.2008	4.1865	[128]
Carbazol		$1\,^1A_1$	3.8075	3.8137	3.8283	3.8644	3.8702	3.8186	[128]
Dibenzofuran		$1\,^1A_1$	4.1807	4.1740	4.1968	4.1968	4.1825	4.1702	[128]
Pyrrolo[3,2-h]quinolin		$1\,^1A'$	3.4981	3.7414	3.7359	3.7686	3.7723	3.6595	[129]
Tryptamin	A-ph[2,9]	$1\,^1A$	4.1588	4.4009	4.4090	4.5517	4.3784	4.3232	[95]
	A-py[3,9]	$1\,^1A$	4.1342	4.3808	4.3888	4.5323	4.3813	4.3239	[95]
	A-up[4,9]	$1\,^1A$	4.0822	4.3774	4.3834	4.5354	4.3789	4.3219	[95]
	Ph-out[5,9]	$1\,^1A$	4.1558	4.3979	4.4050	4.5494	4.3824	4.3239	[95]
	Ph-up[6,9]	$1\,^1A$	4.0204	4.3384	4.3421	4.5012	4.3836	4.3173	[95]
	Py-out[7,9]	$1\,^1A$	4.1384	4.3768	4.3838	4.5263	4.3792	4.3277	[95]
	Py-up[8,9]	$1\,^1A$	4.1196	4.4031	4.4101	4.5546	4.3704	4.3252	[95]
Decatetraen		$1\,^1B_u$	3.5962	3.9822	4.0464	4.2503	4.3545	4.3115	[130]
5-MO-Salicylsäure[1]		$1\,^1A$	3.3895	3.3512	3.4078	3.5270	3.5703	3.4893	[131]
Salicylsäure		$1\,^1A'$	3.7674	3.4274	3.6110	3.7597	3.8676	3.6951	[131]
Phenylpropionsäure	gauche	$1\,^1A$	5.0412	4.8650	4.8367	4.6755	4.5921	4.6666	[132]

0-0-Anregungsenergien mit B3LYP-Schwingungskorrektur (fortgeführt)

Molekül	Konf.	Zustand	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	Exp.	Ref.
	anti	$1\,^1A$	5.0360	4.8745	4.8489	4.6872	4.6043	4.6666	[132]
1-Naphtol	cis	$1\,^1A$	3.6631	3.9336	3.9587	3.9849	3.9446	3.8659	[133]
	trans	$1\,^1A'$	3.8059	4.0849	4.0825	4.0075	3.9680	3.9000	[133]
2-Naphtol	cis	$1\,^1A'$	3.8252	3.9130	3.9186	3.8980	3.8774	3.8304	[134]
	trans	$1\,^1A'$	3.7528	3.8383	3.8486	3.8368	3.8190	3.7912	[134]
7-Hydroxyquinolin	cis	$1\,^1A'$	3.7767	3.8577	3.8787	3.8820	3.8696	3.8230	[135]
	trans	$1\,^1A$	3.5281	3.8140	3.8426	3.8576	3.8492	3.7830	[135]
2-Hydroxyquinolin	enol	$1\,^1A'$	3.8570	3.8991	3.9235	3.9131	3.8977	3.8857	[136]
	keto	$1\,^1A'$	3.6352	3.5020	3.5894	3.6924	3.7321	3.6084	[136]
Dimethoxybenzol		$1\,^1A$	4.6037	4.4439	4.4935	4.4576	4.4183	4.4313	[137]
Azaindol		$1\,^1A'$	4.1137	4.3297	4.3435	4.4485	4.3398	4.2929	[138]
Phenylacetylen		$1\,^1B_2$	4.7287	4.7176	4.6926	4.5603	4.4902	4.4469	[139]
Benzonitril		$1\,^1B_2$	4.8464	4.7750	4.7493	4.6047	4.5295	4.5257	[140]
Anilin		$1\,^1A''$	4.3505	4.3435	4.3451	4.2887	4.2508	4.2180	[141]
Tetrafluorbenzol		$1\,^1B_1$	4.7228	4.5757	4.5933	4.5591	4.5221	4.5309	[142]
2,6-Difluorpyridin		$1\,^1A''$	5.0142	4.7219	4.7600	4.6551	4.5968	4.6877	[143]
2-Fluorpyridin		$1\,^1A'$	4.6111	4.8457	4.8387	4.7120	4.6440	4.7124	[144]
2-Hydroxypyridin		$1\,^1A'$	4.7207	4.5298	4.5408	4.4674	4.5298	4.4774	[145]
2-Methylpyrimidin		$1\,^1A$	3.6022	3.6422	3.7092	3.9282	4.0360	3.7754	[146]
5-Methylpyrimidin		$1\,^1A$	3.6442	3.7225	3.7641	3.9793	4.0838	3.8177	[146]
Pyrazin		$1\,^1A_u$	3.6011	3.8503	3.8332	4.0181	4.0974	3.8271	[147]
2-Pyridon		$1\,^1A'$	3.9134	3.4564	3.6991	3.8663	3.9314	3.6986	[148]
Catechol		$1\,^1A$	—[a]	4.4310[b]	4.4560[b]	4.4270[b]	4.3980[b]	4.4187	[96]
Resorcinol	Konf. 2	$1\,^1A$	4.7964	4.6444	4.6558	4.5560	4.4996	4.4828	[97]
	Konf. 1	$1\,^1A$	4.7536	4.6097	4.6203	4.5315	4.4776	4.4860	[97]

0-0-Anregungsenergien mit B3LYP-Schwingungskorrektur (fortgeführt)

Molekül	Konf.	Zustand	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	Exp.	Ref.
	Konf. 3	1 ^{1}A	4.6655	4.5419	4.5478	4.4839	4.4391	4.4551	[97]
Hydroquinon	cis	1 ^{1}A	4.3251	4.1916	4.2093	4.1701	4.1411	4.1564^c	[97]
	trans	1 ^{1}A	4.3400	4.2160	4.2335	4.1922	4.1619	4.1522^c	[97]
o-Methoxyphenol		1 ^{1}A	4.6392	4.5081	4.5357	4.4773	4.4290	4.4509	[98]
m-Methoxyphenol	Konf. 4	1 ^{1}A	4.7477	4.5781	4.5980	4.5156	4.4652	4.4665	[98]
	Konf. 2	1 ^{1}A	4.6737	4.5170	4.5322	4.4713	4.4271	4.4589	[98]
p-Methoxyphenol	trans	1 ^{1}A	4.3044	4.1562	4.1789	4.1525	4.1282	4.1609	[98]
	cis	1 ^{1}A	4.3188	4.1770	4.2001	4.1742	4.1504	4.1729	[98]
o-Fluorphenol	cis	1 ^{1}A	4.7203	4.5618	4.7075	4.6179	4.5550	4.5618	[98]
	trans	1 ^{1}A	4.7561	4.6558	4.6669	4.5860	4.5283	4.5751	[98]
m-Fluorphenol	cis	1 ^{1}A	4.8405	4.7000	4.7054	4.6034	4.5424	4.5394	[98]
	trans	1 ^{1}A	4.8745	4.7225	4.7284	4.6150	4.5518	4.5650	[98]
p-Fluorphenol		1 ^{1}A	4.6089	4.4442	4.4603	4.3913	4.3479	4.3526	[98]
o-Cresol	cis	1 ^{1}A	4.7548	4.6477	4.6463	4.5411	4.4802	4.5143	[149]
	trans	1 ^{1}A	4.7408	4.6351	4.6358	4.5378	4.4797	4.4876	[149]
m-Cresol	cis	1 ^{1}A	4.7317	4.6023	4.6050	4.5052	4.4477	4.4608	[149]
	trans	1 ^{1}A	4.7216	4.5871	4.5895	4.4870	4.4288	4.4743	[149]
p-Cresol		1 ^{1}A	4.6255	4.5073	4.5062	4.4201	4.3691	4.3790	[149]

[1]5-Methoxysalicylsäure [2]Anti-ph [3]Anti-py [4]Anti-up [5]Gauche-Phenyl-out
[6]Gauche-Phenyl-up [7]Gauche-Pyrrol-out [8]Gauche-Pyrrol-up [9]Nomenklatur aus Ref. [120]
[a]Mit B3LYP hat der S_1-Zustand $\pi\sigma^*$-Charakter.
[b]Die Schwingungskorrektur wurde mit MP2/ADC(2) erhalten.
[c]Zuordnung zu den Konformeren in Ref. [121]

Tabelle B.9 0-0-Anregungsenergien in eV berechnet mit DFT/B3LYP, ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2. Mit der Ausnahme von TPP und Zn-TPP wurden sowohl die Strukturen als auch die Nullpunktsschwingungskorrekturen mit der jeweiligen Methode erhalten. Für TPP und Zn-TPP wurden die Nullpunktsschwingungskorrekturen aus den DFT/B3LYP-Rechnungen verwendet. Für B3LYP wurde der Basissatz TZVP, für alle anderen Methoden TZVPP verwendet. Zum Vergleich sind experimentelle Ergebnisse aus hochaufgelösten Gasphasenmessungen angegeben.

Molekül	Konf.	Zustand	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	Exp.	Ref.
TPP		$1\,^1B$	2.0132	1.9278	1.9902	1.8939	1.8297	1.9400	[94]
Zn-TPP		$1\,^1B_1$	2.1858	2.1304	2.1973	2.1566	2.1053	2.1679	[94]
Porphycen		$1\,^1A'$	2.1101	1.7194	2.0433	1.9882	1.9890	2.0049	[122]
Porphin		$1\,^1B_{1u}$	2.2213	2.0887	2.2068	2.0948	2.0457	2.0229	[123]
Chlorin		$1\,^1B_2$	2.2539	1.9796	2.1145	2.0234	1.9806	1.9723	[124]
Tetracen		$1\,^1B_{1u}$	2.1923	2.2606	2.5824	2.7748	2.8694	2.7753	[125]
Perylen		$1\,^1B$	2.6241	2.7628	2.8130	2.9804	3.0729	2.9830	[126]
Phenanthren		$1\,^1A_1$	3.7327	3.7849	3.7555	3.7453	3.7439	3.6360	[127]
Fluoren		$1\,^1B_1$	4.2122	4.2998	4.2752	4.2404	4.2118	4.1865	[128]
Carbazol		$1\,^1A_1$	3.8075	3.8278	3.8438	3.8818	3.8953	3.8186	[128]
Dibenzofuran		$1\,^1A_1$	4.1807	4.3181	4.2037	4.2032	4.2100	4.1702	[128]
Pyrrolo[3,2-h]quinolin		$1\,^1A'$	3.4981	3.6938	3.6911	3.7494	3.7624	3.6595	[129]
Tryptamin	A-ph[2,9]	$1\,^1A$	4.1588	4.3541	4.3685	4.5041	4.3575	4.3232	[95]
	A-py[3,9]	$1\,^1A$	4.1342	4.3368	4.3502	4.4912	4.3595	4.3239	[95]
	A-up[4,9]	$1\,^1A$	4.0822	4.3308	4.3431	4.4891	4.3582	4.3219	[95]
	Ph-out[5,9]	$1\,^1A$	4.1558	4.3577	4.3748	4.5110	4.3614	4.3239	[95]
	Ph-up[6,9]	$1\,^1A$	4.0204	4.3034	4.3131	4.4650	4.3531	4.3173	[95]
	Py-out[7,9]	$1\,^1A$	4.1384	4.3366	4.3530	4.4904	4.3598	4.3277	[95]
	Py-up[8,9]	$1\,^1A$	4.1196	4.3573	4.3719	4.4947	4.3590	4.3252	[95]
Decatetraen		$1\,^1B_u$	3.5962	3.9902	4.0569	4.2681	4.3754	4.3115	[130]
5-MO-Salicylsäure[1]		$1\,^1A$	3.3895	3.2882	3.3712	3.5307	3.5888	3.4893	[131]
Salicylsäure		$1\,^1A'$	3.7674	3.4141	3.5822	3.7439	3.8707	3.6951	[131]

0-0-Anregungsenergien mit methodenkonsistenter Schwingungskorrektur (fortgeführt)

Molekül	Konf.	Zustand	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	Exp.	Ref.
Phenylpropionsäure	gauche	$1\,^1A$	5.0412	4.8559	4.8332	4.6819	4.6123	4.6666	[132]
	anti	$1\,^1A$	5.0360	4.8502	4.8219	4.6770	4.6125	4.6666	[132]
1-Naphtol	cis	$1\,^1A$	3.6631	3.9017	3.9339	3.9345	3.9075	3.8659	[133]
	trans	$1\,^1A'$	3.8059	4.0036	4.0269	3.9897	3.9610	3.9000	[133]
2-Naphtol	cis	$1\,^1A'$	3.8252	3.9065	3.9172	3.9113	3.9007	3.8304	[134]
	trans	$1\,^1A'$	3.7528	3.8159	3.8215	3.8374	3.8315	3.7912	[134]
7-Hydroxyquinolin	cis	$1\,^1A'$	3.7767	3.8308	3.8536	3.8824	3.8804	3.8230	[135]
	trans	$1\,^1A$	3.5281	3.7812	3.8147	3.8497	3.8577	3.7830	[135]
2-Hydroxyquinolin	enol	$1\,^1A'$	3.8570	3.8864	3.9136	3.9301	3.9234	3.8857	[136]
	keto	$1\,^1A'$	3.6352	3.5357	3.5605	3.6847	3.7363	3.6084	[136]
Dimethoxybenzol		$1\,^1A$	4.6037	4.4123	4.4609	4.4437	4.3958	4.4313	[137]
Azaindol		$1\,^1A'$	4.1137	4.2885	4.3053	4.4078	4.3123	4.2929	[138]
Phenylacetylen		$1\,^1B_2$	4.7287	4.5559	4.6400	4.5463	4.4972	4.4469	[139]
Benzonitril		$1\,^1B_2$	4.8464	4.7556	4.7226	4.6162	4.5346	4.5257	[140]
Anilin		$1\,^1A''$	4.3505	4.3098	4.3144	4.2937	4.2663	4.2180	[141]
Tetrafluorbenzol		$1\,^1B_1$	4.7228	4.5642	4.5832	4.5559	4.5208	4.5309	[142]
2,6-Difluorpyridin		$1\,^1A''$	5.0142	4.7580	4.7593	4.6829	4.6387	4.6877	[143]
2-Fluorpyridin		$1\,^1A'$	4.6111	4.8174	4.8077	4.7129	4.6619	4.7124	[144]
2-Hydroxypyridin		$1\,^1A'$	4.7207	4.5203	4.5337	4.4884	4.5203	4.4774	[145]
2-Methylpyrimidin		$1\,^1A$	3.6022	3.6104	3.6823	3.9041	4.0163	3.7754	[146]
5-Methylpyrimidin		$1\,^1A$	3.6442	3.6916	3.7357	3.9559	4.0622	3.8177	[146]
Pyrazin		$1\,^1A_u$	3.6011	3.8546	3.8368	4.0032	4.1182	3.8271	[147]
2-Pyridon		$1\,^1A'$	3.9134	3.3768	3.6233	3.7669	3.8313	3.6986	[148]
Catechol		$1\,^1A$	—[a]	4.4310	4.4535	4.4311	4.3996	4.4187	[96]
Resorcinol	Konf. 2	$1\,^1A$	4.7964	4.6001	4.5754	4.5036	4.4642	4.4828	[97]

0-0-Anregungsenergien mit methodenkonsistenter Schwingungskorrektur (fortgeführt)

Molekül	Konf.	Zustand	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	Exp.	Ref.
	Konf. 1	1 ^{1}A	4.7536	4.5829	4.5988	4.5096	4.4543	4.4860	[97]
	Konf. 3	1 ^{1}A	4.6655	4.5234	4.5307	4.4784	4.6579	4.4551	[97]
Hydroquinon	cis	1 ^{1}A	4.3251	4.1583	4.1732	4.1626	4.1462	4.1564^b	[97]
	trans	1 ^{1}A	4.3400	4.1673	4.1784	4.1675	4.1474	4.1522^b	[97]
o-Methoxyphenol		1 ^{1}A	4.6392	4.4895	4.5163	4.4640	4.3997	4.4509	[98]
m-Methoxyphenol	Konf. 4	1 ^{1}A	4.7477	4.5416	4.5660	4.4698	4.4401	4.4665	[98]
	Konf. 2	1 ^{1}A	4.6737	4.4986	4.5162	4.4646	4.4240	4.4589	[98]
p-Methoxyphenol	trans	1 ^{1}A	4.3044	4.1240	4.1504	4.1471	4.1340	4.1609	[98]
	cis	1 ^{1}A	4.3188	4.1412	4.1588	4.1615	4.1484	4.1729	[98]
o-Fluorphenol	cis	1 ^{1}A	4.7203	4.5618	4.6760	4.5774	4.5266	4.5618	[98]
	trans	1 ^{1}A	4.7561	4.6389	4.6498	4.5732	4.5147	4.5751	[98]
m-Fluorphenol	cis	1 ^{1}A	4.8405	4.8179	4.6824	4.5831	4.5184	4.5394	[98]
	trans	1 ^{1}A	4.8745	4.8470	4.6795	4.5856	4.5395	4.5650	[98]
p-Fluorphenol		1 ^{1}A	4.6089	4.5503	4.3999	4.3606	4.3302	4.3526	[98]
o-Cresol	cis	1 ^{1}A	4.7548	4.6257	4.6230	4.5383	4.4862	4.5143	[149]
	trans	1 ^{1}A	4.7408	4.5966	4.6105	4.4994	4.4598	4.4876	[149]
m-Cresol	cis	1 ^{1}A	4.7317	4.5635	4.5711	4.4787	4.4333	4.4608	[149]
	trans	1 ^{1}A	4.7216	4.5663	4.5663	4.4909	4.4455	4.4743	[149]
p-Cresol		1 ^{1}A	4.6255	4.5727	4.4675	4.4093	4.3706	4.3790	[149]

[1]5-Methoxysalicylsäure [2]Anti-ph [3]Anti-py [4]Anti-up [5]Gauche-Phenyl-out
[6]Gauche-Phenyl-up [7]Gauche-Pyrrol-out [8]Gauche-Pyrrol-up [9]Nomenklatur aus Ref. [120]
[a]Mit B3LYP hat der S_1-Zustand $\pi\sigma^*$-Charakter.
[b]Zuordnung zu den Konformeren in Ref. [121]

Tabelle B.10 0-0-Anregungsenergien in eV berechnet mit DFT/B3LYP, ADC(2), CC2, SCS-CC2 und SOS-CC2. Mit der Ausnahme von TPP und Zn-TPP wurden sowohl die Strukturen als auch die Nullpunktsschwingungskorrekturen mit der jeweiligen Methode erhalten. Für TPP und Zn-TPP wurden die Nullpunktsschwingungskorrekturen aus den DFT/B3LYP-Rechnungen verwendet. Für B3LYP wurde dabei der Basissatz TZVP, für alle anderen Methoden TZVPP verwendet. Der elektronische Beitrag zu den 0-0-Anregungen wurde aus Einzelpunkt-Rechnungen mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ und der jeweiligen Methode erhalten. Zum Vergleich sind experimentelle Ergebnisse aus hochaufgelösten Gasphasenmessungen angegeben.

Molekül	Konf.	Zustand	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	Exp.	Ref.
TPP		$1\,^1B$	2.0062	1.9306	1.9913	1.8955	1.8287	1.9400	[94]
Zn-TPP		$1\,^1B_1$	2.1817	2.1400	2.2067	2.1685	2.1141	2.1679	[94]
Porphycen		$1\,^1A'$	2.1046	1.7177	2.0376	1.9846	1.9857	2.0049	[122]
Porphin		$1\,^1B_{1u}$	2.2151	2.0874	2.2038	2.0928	2.0443	2.0229	[123]
Chlorin		$1\,^1B_2$	2.2364	1.9659	2.1056	2.0162	1.9710	1.9723	[124]
Tetracen		$1\,^1B_{1u}$	2.1363	2.2324	2.5512	2.7446	2.8398	2.7753	[125]
Perylen		$1\,^1B$	2.5783	2.7237	2.7706	2.9389	3.0318	2.9830	[126]
Phenanthren		$1\,^1A_1$	3.7018	3.7580	3.7274	3.7217	3.7223	3.6360	[127]
Fluoren		$1\,^1B_1$	4.1549	4.2377	4.2107	4.1892	4.1664	4.1865	[128]
Carbazol		$1\,^1A_1$	3.7486	3.7893	3.8033	3.8483	3.8651	3.8186	[128]
Dibenzofuran		$1\,^1A_1$	4.1326	4.1417	4.0375	4.0452	4.0445	4.1702	[128]
Pyrrolo[3,2-h]quinolin		$1\,^1A'$	3.4573	3.6540	3.6492	3.7144	3.7306	3.6595	[129]
Tryptamin	A-ph[2,9]	$1\,^1A$	4.0805	4.2789	4.2883	4.4275	4.3206	4.3232	[95]
	A-py[3,9]	$1\,^1A$	4.0588	4.2621	4.2709	4.4154	4.3229	4.3239	[95]
	A-up[4,9]	$1\,^1A$	4.0129	4.2557	4.2632	4.4128	4.3217	4.3219	[95]
	Ph-out[5,9]	$1\,^1A$	4.0780	4.2863	4.2994	4.4369	4.3254	4.3239	[95]
	Ph-up[6,9]	$1\,^1A$	3.9704	4.2361	4.2428	4.3949	4.3180	4.3173	[95]
	Py-out[7,9]	$1\,^1A$	4.0636	4.2674	4.2800	4.4199	4.3246	4.3277	[95]
	Py-up[8,9]	$1\,^1A$	4.0473	4.2864	4.2962	4.4224	4.3233	4.3252	[95]
Decatetraen		$1\,^1B_u$	3.5616	3.9564	4.0200	4.2324	4.3403	4.3115	[130]
5-MO-Salicylsäure[1]		$1\,^1A$	3.3511	3.2480	3.3282	3.4912	3.5515	3.4893	[131]

0-0-Anregungsenergien mit aug-cc-pVTZ-Energiekorrektur (fortgeführt)

Molekül	Konf.	Zustand	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	Exp.	Ref.
Salicylsäure		$1\,^1A'$	3.7372	3.3661	3.5352	3.6994	3.8377	3.6951	[131]
Phenylpropionsäure	gauche	$1\,^1A$	5.0014	4.8230	4.7998	4.6536	4.5864	4.6666	[132]
	anti	$1\,^1A$	5.0027	4.8170	4.7877	4.6483	4.5860	4.6666	[132]
1-Naphtol	cis	$1\,^1A$	3.6120	3.8563	3.8888	3.9078	3.8826	3.8659	[133]
	trans	$1\,^1A'$	3.7287	3.9600	3.9860	3.9583	3.9324	3.9000	[133]
2-Naphtol	cis	$1\,^1A'$	3.7700	3.8755	3.8853	3.8847	3.8764	3.8304	[134]
	trans	$1\,^1A'$	3.7055	3.7820	3.7866	3.8082	3.8050	3.7912	[134]
7-Hydroxyquinolin	cis	$1\,^1A'$	3.7308	3.8016	3.8235	3.8574	3.8576	3.8230	[135]
	trans	$1\,^1A$	3.5169	3.7497	3.7822	3.8228	3.8333	3.7830	[135]
2-Hydroxyquinolin	enol	$1\,^1A'$	3.8146	3.8555	3.8821	3.9038	3.8994	3.8857	[136]
	keto	$1\,^1A'$	3.6003	3.4898	3.5220	3.6530	3.7077	3.6084	[136]
Dimethoxybenzol		$1\,^1A$	4.5548	4.3646	4.4090	4.4016	4.3583	4.4313	[137]
Azaindol		$1\,^1A'$	4.0534	4.2311	4.2446	4.3485	4.2745	4.2929	[138]
Phenylacetylen		$1\,^1B_2$	4.6947	4.5215	4.6046	4.5164	4.4699	4.4469	[139]
Benzonitril		$1\,^1B_2$	4.8227	4.7285	4.6944	4.5923	4.5126	4.5257	[140]
Anilin		$1\,^1A''$	3.9776	4.3099	4.3143	4.2937	4.2663	4.2180	[141]
Tetrafluorbenzol		$1\,^1B_1$	4.6532	4.4748	4.4875	4.4893	4.4700	4.5309	[142]
2,6-Difluorpyridin		$1\,^1A''$	4.9567	4.7298	4.7148	4.6475	4.6058	4.6877	[143]
2-Fluorpyridin		$1\,^1A'$	4.5853	4.7818	4.7714	4.6809	4.6320	4.7124	[144]
2-Hydroxypyridin		$1\,^1A'$	4.6774	4.4758	4.4879	4.4479	4.4179	4.4774	[145]
2-Methylpyrimidin		$1\,^1A$	3.5873	3.5713	3.6446	3.8733	3.9893	3.7754	[146]
5-Methylpyrimidin		$1\,^1A$	3.6299	3.6538	3.6943	3.9450	4.0656	3.8177	[146]
Pyrazin		$1\,^1A_u$	3.5808	3.8226	3.7944	3.9582	4.0773	3.8271	[147]
2-Pyridon		$1\,^1A'$	3.8463	3.3234	3.5650	3.7151	3.7779	3.6986	[148]
Catechol		$1\,^1A$	—[a]	4.4380	4.4441	4.4237	4.3866	4.4187	[96]

0-0-Anregungsenergien mit aug-cc-pVTZ-Energiekorrektur (fortgeführt)

Molekül	Konf.	Zustand	B3LYP	ADC(2)	CC2	SCS-CC2	SOS-CC2	Exp.	Ref.
Resorcinol	Konf. 2	$1\,^1$A	4.7414	4.5477	4.5198	4.4553	4.4198	4.4828	[97]
	Konf. 1	$1\,^1$A	4.6921	4.5268	4.5414	4.4568	4.4046	4.4860	[97]
	Konf. 3	$1\,^1$A	4.5923	4.4609	4.4656	4.4221	4.6057	4.4551	[97]
Hydroquinon	cis	$1\,^1$A	4.2425	4.0932	4.1067	4.1055	4.0936	4.1564[b]	[97]
	trans	$1\,^1$A	4.2583	4.1321	4.1417	4.1477	4.1361	4.1522[b]	[97]
o-Methoxyphenol		$1\,^1$A	4.5764	4.4392	4.4618	4.4227	4.3623	4.4509	[98]
m-Methoxyphenol	Konf. 4	$1\,^1$A	4.6970	4.4926	4.5162	4.4246	4.3985	4.4665	[98]
	Konf. 2	$1\,^1$A	4.1957	4.4477	4.4625	4.4176	4.3799	4.4589	[98]
p-Methoxyphenol	trans	$1\,^1$A	4.2302	4.0652	4.0904	4.0956	4.0868	4.1609	[98]
	cis	$1\,^1$A	4.2416	4.0822	4.0980	4.1099	4.1012	4.1729	[98]
o-Fluorphenol	cis	$1\,^1$A	4.7044	4.6206	4.6216	4.5415	4.4942	4.5618	[98]
	trans	$1\,^1$A	4.7003	4.5853	4.5937	4.5271	4.4725	4.5751	[98]
m-Fluorphenol	cis	$1\,^1$A	4.7854	4.7656	4.6293	4.5358	4.4740	4.5394	[98]
	trans	$1\,^1$A	4.8238	4.7978	4.6285	4.5427	4.5004	4.5650	[98]
p-Fluorphenol		$1\,^1$A	4.5402	4.4973	4.3456	4.3146	4.2881	4.3526	[98]
o-Cresol	cis	$1\,^1$A	4.6755	4.5852	4.5818	4.5041	4.4547	4.5143	[149]
	trans	$1\,^1$A	4.6674	4.5419	4.5554	4.4531	4.4189	4.4876	[149]
m-Cresol	cis	$1\,^1$A	4.6587	4.5022	4.5175	4.4137	4.3799	4.4608	[149]
	trans	$1\,^1$A	4.7216	4.5663	4.5663	4.4909	4.4455	4.4743	[149]
p-Cresol		$1\,^1$A	4.5589	4.4150	4.3519	4.2924	4.4252	4.3790	[149]

[1]5-Methoxysalicylsäure [2]Anti-ph [3]Anti-py [4]Anti-up [5]Gauche-Phenyl-out
[6]Gauche-Phenyl-up [7]Gauche-Pyrrol-out [8]Gauche-Pyrrol-up [9]Nomenklatur aus Ref. [120]
[a]Mit B3LYP hat der S_1-Zustand $\pi\sigma^*$-Charakter.
[b]Zuordnung zu den Konformeren in Ref. [121]

C Abkürzungen

ADC(2)	Algebraische Diagrammatische Konstruktion zweiter Ordnung
AO	Atomorbital
B3LYP	Austausch-Korrelations-Funktional für Dichtefunktionaltheorie
CC	*Coupled-Cluster*
CCS	*Coupled-Cluster* mit Einfachanregungen
CCSD	*Coupled-Cluster* mit Einfach- und Doppelanregungen
CCSD(T)	CCSD mit störungstheoretisch angenäherten Dreifachanregungen
CC2	iteratives CC-Modell mit Einfach- und Doppelanregungen
CC3	iteratives CC-Modell mit Einfach-, Doppel- und Dreifachanregungen
CCSDR(3)	nicht-iteratives Analogon zu CC3
CI	Konfigurations-Wechselwirkungsverfahren (*Configuration Interaction*)
CIS	*Configuration Interaction* mit Einfachanregungen
CIS(D)	CIS mit störungstheoretischer Korrektur aus Doppelanregungen
CIS(D_0), CIS(D_∞)	CIS mit Doppelanregungskorrekturen aus quasidegenerierter Störungstheorie
CPHF	*coupled-perturbed* Hartree-Fock
DFT	Dichtefunktionaltheorie
D5	3-(5-(4-(Diphenylamino)Styryl)Thiophen-2-yl)-2-Cyanoacrylsäure
D9	5-(4-(bis(4-Methoxyphenylamino)Styryl)Thiophen-2-yl)-2-Cyanoacrylsäure
EOM	*equation-of-motion*
HF	Hartree-Fock
HOMO	Höchstes, besetztes Molekülorbital
LT-SOS-CC2	SOS-CC2 mit numerischer Laplace-Transformation
LT-SOS-ADC(2)	SOS-ADC(2) mit numerischer Laplace-Transformation
LUMO	Tiefstes, unbesetztes Molekülorbital
MAE	Mittlerer absoluter Fehler
MAX	Maximaler absoluter Fehler
ME	Mittlerer Fehler
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
MPI	*Message Passing Interface*

NTO	Natürliches Übergangsorbital
$O(N^4)$	Vierte Ordnung der Systemgröße
$O(N^5)$	Fünfte Ordnung der Systemgröße
RHF	*restricted* Hartree-Fock
RI	*Resolution-of-the-identity*
ROHF	*restricted open-shell* Hartree-Fock
SCS	*spin component-scaling*
SCS-MP2, SCS-CC2,...	SCS-Varianten von MP2, CC2 etc.
SD	Standardabweichung
SOS	*scaled opposite-spin*
SOS-MP2, SOS-CC2,...	SOS-Varianten von MP2, CC2 etc.
T13	ditopisches 2,2':6',2"-bis(Terpyridin)
TPP	Tetraphenylporphyrin
UHF	*unrestricted* Hartree-Fock
Zn-TPP	Zn-Tetraphenylporphyrin

Mathematische Symbole für die numerische Laplace-Transformation

t_z	Stützstellen für die numerische Integration
w_z	Gewichte der numerischen Integration
ϵ_{aibj}	Energienenner, die mit der numerischen Laplace-Transformation zerlegt werden
$\Delta\epsilon_{\min}$	untere Grenze des Intervalls zur Bestimmung der Stützstellen
$\Delta\epsilon_{\max}$	obere Grenze des Intervalls zur Bestimmung der Stützstellen
F^{Lap}	quadratische Abweichung der numerischen Laplace-Transformation (Laplace-Fehlerfunktion)
ΔE^{Lap}	Fehler, der durch die numerische Laplace-Transformation entsteht (Laplace-Fehler)
N_L	Anzahl der Laplace-Stützstellen
N_o	Anzahl der aktiven, besetzten Orbitale
N_v	Anzahl der aktiven, virtuellen Orbitale
N_x	Anzahl der Hilfsbasisfunktionen für die RI-Näherung

Literaturverzeichnis

[1] C. Møller und M. S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).

[2] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi und T. J. Lee, A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions, Chem. Phys. Lett. **219**, 21 (1994).

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

[4] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley, 1999).

[5] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (WILEY-VCH, 2000).

[6] A. Dreuw und M. Head-Gordon, Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules, Chem. Rev. **105**, 4009 (2005).

[7] P. Pulay, Localizability of dynamic electron correlation, Chem. Phys. Lett. **100**, 151 (1983).

[8] S. Saebø und P. Pulay, Local Configuration Interaction: An efficient approach for larger molecules, Chem. Phys. Lett. **113**, 13 (1985).

[9] P. Pulay und S. Saebø, Orbital invariant formulation and second-order gradient evaluation in Møller-Plesset perturbation theory, Theor. Chim. Acta **69**, 357 (1986).

[10] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, Chem. Phys. Lett. **157**, 479 (1989).

[11] M. Schütz, G. Hetzer und H.-J. Werner, Low-order scaling local electron correlation methods. I. Linear scaling local MP2, J. Chem. Phys. **111**, 5691 (1999).

[12] M. Schütz und H.-J. Werner, Local perturbative triples correction (T) with linear cost scaling, Chem. Phys. Lett. **318**, 370 (2000).

[13] M. Schütz und H.-J. Werner, Low-order scaling local electron correlation methods. IV. Linear scaling local coupled-cluster (LCCSD), J. Chem. Phys. **114**, 661 (2001).

[14] J. Almlöf, Elimination of energy denominators in Møller-Plesset perturbation theory by a Laplace transform approach, Chem. Phys. Lett. **181**, 319 (1991).

[15] M. Häser und J. Almlöf, Laplace transform techniques in Møller-Plesset perturbation theory, J. Chem. Phys. **96**, 489 (1992).

[16] M. Häser, Møller-Plesset (MP2) perturbation theory for large molecules, Theor. Chim. Acta **87**, 147 (1993).

[17] P. Y. Ayala und G. E. Scuseria, Linear scaling second-order Møller-Plesset theory in the atomic orbital basis for large molecular systems, J. Chem. Phys. **110**, 3660 (1999).

[18] G. E. Scuseria und P. Y. Ayala, Linear scaling coupled cluster and perturbation theories in the atomic orbital basis, J. Chem. Phys. **111**, 8330 (1999).

[19] D. Kats, T. Korona und M. Schütz, Local CC2 electronic excitation energies for large molecules with density fitting, J. Chem. Phys. **125**, 104106 (2006).

[20] 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, J. Chem. Phys. **127**, 064107 (2007).

[21] D. Kats, D. Usvyat und M. Schütz, On the use of the Laplace transform in local correlation methods, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 3430 (2008).

[22] D. Kats und M. Schütz, A multistate local coupled cluster CC2 response method based on the Laplace transform, J. Chem. Phys. **131**, 124117 (2009).

[23] K. Freundorfer, D. Kats, T. Korona und M. Schütz, Local CC2 response method for triplet states based on Laplace transform: Excitation energies and first-order properties, J. Chem. Phys. **133**, 244110 (2010).

[24] M. W. Feyereisen, G. Fitzgerald und A. Komornicki, Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations, Chem. Phys. Lett. **208**, 359 (1993).

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

[26] S. Grimme, Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies, J. Chem. Phys. **118**, 9095 (2003).

[27] S. Grimme und E. I. Izgorodina, Calculation of 0-0 excitation energies of organic molecules by CIS(D) quantum chemical methods, Chem. Phys. **305**, 223 (2004).

[28] 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, J. Chem. Phys. **121**, 9793 (2004).

[29] Y. M. Rhee und M. Head-Gordon, Scaled Second-Order Perturbation Corrections to Configuration Interaction Singles: Efficient and Reliable Excitation Energy Method, J. Phys. Chem. **111**, 5314 (2007).

[30] M. Head-Gordon, M. Oumi und D. Maurice, Quasidegenerate second-order perturbation corrections to single-excitation configuration interaction, Mol. Phys. **96**, 593 (1999).

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

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

[33] C. Hättig, O. Christiansen und P. Jørgensen, Multiphoton transition moments and absorption cross sections in coupled cluster response theory employing variational transition moment functionals, J. Chem. Phys. **108**, 8331 (1998).

[34] 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, J. Chem. Phys. **117**, 6939 (2002).

[35] S. Schweizer, B. Doser und C. Ochsenfeld, An atomic orbital-based reformulation of energy gradients in second-order Møller-Plesset perturbation theory, J. Chem. Phys. **128**, 154101 (2008).

[36] D. Casanova, Y. M. Rhee und M. Head-Gordon, Quasidegenerate scaled opposite spin second order perturbation corrections to single excitation configuration interaction, J. Phys. Chem. **128**, 164106 (2008).

[37] R. C. Lochan, Y. Shao und M. Head-Gordon, Quartic-Scaling Analytical Energy Gradient of Scaled Opposite-Spin Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory, J. Chem. Theory Comput. **3**, 988 (2007).

[38] Y. M. Rhee, D. Casanova und M. Head-Gordon, Quartic-Scaling Analytical Gradient of Quasidegenerate Scaled Opposite Spin Second-Order Perturbation Corrections

to Single Excitation Configuration Interaction, J. Chem. Theory Comput. **5**, 1224 (2009).

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

[40] J. Schirmer, Beyond the random-phase approximation: A new approximation scheme for the polarization propagator, Phys. Rev. A **26**, 2395 (1982).

[41] J. F. Stanton und R. J. Bartlett, The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transistion probabilities, and excited state properties, J. Chem. Phys. **98**, 7029 (1993).

[42] H. Koch, R. Kobayashi, A. Sanchez de Merás und P. Jørgensen, Calculation of size-intensive transition moments from the coupled cluster singles and doubles linear response function, J. Chem. Phys. **100**, 4393 (1994).

[43] S. S. Z. Adnan, S. Bhattacharya und D. Mukherjee, Application of linear response function theory in a coupled-cluster framework, Mol. Phys. **39**, 519 (1980).

[44] T. B. Pederson und H. Koch, On the time-dependent Lagrangian approach in quantum chemistry, J. Chem. Phys. **108**, 5194 (1998).

[45] O. Christiansen, P. Jørgensen und C. Hättig, Response Functions from Fourier Component Variational Perturbation Theory Applied to a Time-Averaged Quasienergy, Int. J. Quant. Chem. **68**, 1 (1998).

[46] C. Hättig, O. Christiansen und P. Jørgensen, Multiphoton transition moments and absorption cross sections in coupled cluster response theory employing variational transition moment functionals, J. Chem. Phys. **108**, 8331 (1998).

[47] A. Köhn, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2003.

[48] H. Fliegl, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2006.

[49] R. J. Bartlett und M. Musial, Coupled-cluster theory in quantum chemistry, Rev. Mod. Phys. **79**, 291 (2007).

[50] T. D. Crawford und H. F. Schäfer, An Introduction to Coupled Cluster Theory for Computational Chemists, Rev. Comp. Chem. **14**, 33 (2007).

[51] T. Helgaker und P. Jørgensen, Analytical calculation of geometrical derivatives in molecular electronic structure theory, Adv. Quantum Chem. **19** (1988).

[52] J. Gerratt und I. M. Mills, Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree-Fock Calculations, J. Chem. Phys. **49**, 1719 (1968).

[53] G. D. Purvis und R. J. Bartlett, A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples, J. Chem. Phys. **76**, 1910 (1982).

[54] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover Publications, 1996).

[55] C. Hättig, Structure Optmizations for Excited States with Correlated Second-Order Methods: CC2 and ADC(2), Adv. Quantum Chem. **50**, 37 (2005).

[56] C. Hättig, in *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, herausgegeben von J. Grotendorst, S. Blügel und D. Marx (2006).

[57] a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, Turbomole GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com, *TURBOMOLE V6.3*, 2011.

[58] 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, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1159 (2006).

[59] R. F. Fink, Spin-component-scaled Møller-Plesset (SCS-MP) perturbation theory: A generalization of the MP approach with improved properties, J. Chem. Phys. **133**, 174113 (2010).

[60] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Tenkolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in Fortran 77* (University Press, Cambridge, 1997).

[61] A. Takatsuka, S. Ten-no und W. Hackbusch, Minimax approximation for the decomposition of energy denominators in Laplace-transformed Møller-Plesset perturbation theories, J. Chem. Phys. **129**, 044112 (2008).

[62] 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. **130**, 127101 (2009).

[63] N. O. C. Winter und C. Hättig, Scaled opposite-spin CC2 for ground and excited states with fourth order scaling computational costs, J. Chem. Phys. **134**, 184101 (2011).

[64] N. O. C. Winter und C. Hättig, Quartic scaling analytical gradients of scaled opposite-spin CC2, Chem. Phys. (2011), doi:10.1016/j.chemphys.2011.10.002.

[65] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr, J. Chem. Phys. **97**, 2571 (1992).

[66] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr, J. Chem. Phys. **100**, 5829 (1994).

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

[68] F. Weigend, F. Furche und R. Ahlrichs, Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H-Kr., J. Chem. Phys. **119**, 12753 (2003).

[69] 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., Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 59 (2005).

[70] T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).

[71] R. A. Kendall, T. H. Dunning und R. J. Harrison, Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992).

[72] D. E. Woon und T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon, J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993).

[73] K. A. Peterson und C. Puzzarini, Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements, Theor. Chim. Acta **114**, 283 (2005).

[74] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg und H. Stoll, Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac-Hartree-Fock data, Chem. Phys. **311**, 227 (2005).

[75] F. Weigend, A. Köhn und C. Hättig, Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations, J. Chem. Phys. **116**, 3175 (2002).

[76] All basis set are taken from the basis set library of TURBOMOLE V6.2.

[77] K. A. Peterson und T. H. Dunning, Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects: The second row atoms Al-Ar, and the first row atoms B-Ne revisited, J. Chem. Phys. **117**, 10548 (2002).

[78] F. Pawłowski, P. Jørgensen und C. Hättig, Gauge invariance of oscillator strengths in the approximate coupled cluster triples model CC3, Chem. Phys. Lett. **389**, 413 (2004).

[79] Downloaded from https://bse.pnl.gov/bse/portal.

[80] R. Send, V. R. I. Kaila und D. Sundholm, Reduction of the virtual space for coupled-cluster excitation energies of large molecules and embedded systems, J. Chem. Phys. **134**, 214114 (2011).

[81] P. Pulay, Convergence Acceleration of Iterative Sequences. The Case of SCF Iteration, Chem. Phys. Lett. **73**, 393 (1980).

[82] M. R. Silva-Junior, M. Schreiber, S. P. A. Sauer und W. Thiel, Benchmarks of electronically excited states: Basis set effects on CASPT2 results, J. Chem. Phys. **133**, 174318 (2010).

[83] H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, A. M. Sanchez de Merás und T. Helgaker, The CC3 model: An iterative coupled cluster approach including connected triples, J. Chem. Phys. **106**, 1808 (1997).

[84] O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, Perturbative triple excitation corrections to coupled cluster singles and doubles excitation energies, J. Chem. Phys. **105**, 1451 (1996).

[85] M. R. Silva-Junior, S. P. A. Sauer, M. Schreiber und W. Thiel, Basis set effects on coupled cluster benchmarks of electronically excited states: CC3, CCSDR(3) and CC2, Mol. Phys. **108**, 453 (2010).

[86] M. Schreiber, M. R. Silva-Junior, S. P. A. Sauer und W. Thiel, Benchmarks for electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD and CC3 results, J. Chem. Phys. **128**, 134110 (2008).

[87] K. P. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).

[88] K. P. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1966).

[89] D. J. Clouthier und D. A. Ramsay, The Spectroscopy of Formaldehyde and Thioformaldehyde, Annu. Rev. Phys. Chem. **34**, 31 (1983).

[90] J. M. Hollas, in *Recent Experimental and Computational Advances in Molecular Spectroscopy*, herausgegeben von R. Fausto, Seiten 27–61 (Kluwer, Dordrecht, 1993).

[91] R. Y. Dong, R. Nanes und D. A. Ramsay, Rotational analyses of bands of the $\tilde{A}^1B_1$–$\tilde{X}^1A_1$ system of cis-glyoxal, Can. J. Chem. **71**, 1595 (1993).

[92] S. Leutwyler, private Mitteilung.

[93] Ich danke Susan Blaser, Patrick Steinegger und Samuel Leutwyler für die Zusammenstellung der experimentellen Daten.

[94] U. Even, J. Magen, J. Jortner, J. Friedman und H. Levanon, Isolated ultracold porphyrins in supersonic expansions. I. Free-base tetraphenylporphyrin and Zn-tetraphenylporphyrin, J. Chem. Phys. **77**, 4374 (1982).

[95] T. V. Nguyen und D. W. Pratt, Permanent electric dipole moments of four tryptamine conformers in the gas phase: A new diagnostic of structure and dynamics, J. Chem. Phys. **124**, 054317 (2006).

[96] T. Bürgi und S. Leutwyler, O-H torsional vibrations in the S_0 ans S_1 states of catechol, J. Chem. Phys. **101**, 8418 (1994).

[97] T. M. Dunn, R. Tembreull und D. M. Lubman, Free-jet spectra and structure of o-, m-, and p-dihydroxybenzenes, Chem. Phys. Lett. **121**, 453 (1985).

[98] E. Fujimaki, A. Fujii, T. Ebata und N. Mikami, Autoionization-detected infrared spectroscopy of intramolecular hydrogen bonds in aromatic cations. I. Principle and application to fluorophenol and methoxyphenol, J. Chem. Phys. **110**, 4238 (1999).

[99] Ich danke Nora K. Graf für die Durchführung eines Großteils der Rechnungen.

[100] R. S. Mulliken, Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules, J. Chem. Phys. **23**, 1997 (1955).

[101] C. L. Janssen und I. M. B. Nielsen, New diagnostics for coupled-cluster and Møller-Plesset perturbation theory, Chem. Phys. Lett. **290**, 423 (1998).

[102] I. M. B. Nielsen und C. L. Janssen, Double-substitution-based diagnostics for coupled-cluster and Møller-Plesset perturbation theory, Chem. Phys. Lett. **310**, 568 (1999).

[103] J. A. Frey, R. Leist, C. Tanner, H.-M. Frey und S. Leutwyler, 2-pyridone: The role of out-of-plane vibrations on the S_1–S_0 spectra and S_1 state reactivity, J. Chem. Phys. **125**, 114308 (2006).

[104] D. Casanova, F. P. Rotzinger und M. Grätzel, Computational Study of Promising Organic Dyes for High-Performance Sensitized Solar Cells, J. Chem. Theo. Comp. **6**, 1219 (2010).

[105] D. P. Hagberg, J.-H. Yum, H. Lee, F. D. Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel und M. K. Nazeeruddin, Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications, J. Am. Chem. Soc. **130**, 6259 (2008).

[106] D. Casanova, private Mitteilung.

[107] C. Houssier und K. Sauer, Circular dichroism and magnetic circular dichroism of the chlorophyll and protochlorophyll pigments, J. Am. Chem. Soc. **92**, 779 (1970).

[108] D. Sundholm, Density functional theory calculations of the visible spectrum of chlorophyll a, Chem. Phys. Lett. **302**, 480 (1999).

[109] A. Wild, C. Friebe, A. Winter, M. D. Hager, U.-W. Grummt und U. S. Schubert, π-Conjugated 2,2':6',2"-Bis(terpyridines): Systematical Tuning of the Optical Properties by Variation of the Linkage between the Terpyridines and the π-Conjugated System, Eur. J. Org. Chem. **2010**, 1859 (2010).

[110] R. L. Martin, Natural transition orbitals, J. Chem. Phys. **118**, 4775 (2003).

[111] N. Graf, Vertiefungspraktikum: Implementierung und Anwendung natürlicher Übergangsorbitale im Rahmen des RICC2 Modells.

[112] B. Mennucci und R. Cammi, Herausgeber, *Continuum Solvation Models in Chemical Physics* (Wiley, 2007).

[113] R. A. Friesner, Solution of self-consistent field electronic structure equations by a pseudospectral method, Chem. Phys. Lett. **116**, 39 (1985).

[114] R. A. Friesner, Solution of the Hartree-Fock equations by a pseudospectral method: Application to diatomic molecules, J. Chem. Phys. **85**, 1462 (1986).

[115] R. A. Friesner, Solution of the Hartree-Fock equations for polyatomic molecules by a pseudospectral method, J. Chem. Phys. **86**, 3522 (1987).

[116] R. A. Friesner, An automatic grid generation scheme for pseudospectral self-consistent field calculations on polyatomic molecules, J. Phys. Chem. **92**, 3091 (1988).

[117] Y. Won, J.-G. Lee, M. N. Ringnalda und R. A. Friesner, Pseudospectral Hartree-Fock gradient calculations, J. Chem. Phys. **94**, 8152 (1991).

[118] T. R. Huet, M. Godefroid und M. Herman, The $\tilde{A}$ Electronic State of Acetylene: Geometry and Axis-Switching Effects, J. Mol. Spect. **144**, 32 (1990).

[119] M. Izuha und K. Yamanouchi, New $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ vibronic bands of laser vaporized C_3, J. Chem. Phys. **109**, 1810 (1998).

[120] J. R. Carney und T. S. Zwier, The Infrared and Ultraviolet Spectra of Individual Conformational Isomers of Biomolecules: Tryptamine, J. Phys. Chem. **104**, 8677 (2000).

[121] S. J. Humphrey und D. W. Pratt, High resolution S_1-S_0 fluorescence excitation spectra of hydroquinone. Distinguishing the cis and trans rotamers by their nuclear spin statistical weights, J. Chem. Phys. **99**, 5078 (1993).

[122] J. Sepioł, Y. Stepanenko, A. Vdovin, A. Mordziński, E. Vogel und J. Waluk, Proton tunnelling in porphycene seeded in a supersonic jet, Chem. Phys. Lett. **296**, 549 (1998).

[123] U. Even, J. Magen und J. Jortner, Laser spectroscopy of the isolated ultracold free-base porphin, Chem. Phys. Lett. **88**, 131 (1982).

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

[125] U. Even und J. Jortner, Spectroscopy of large molecular complexes in supersonic jets, J. Chem. Phys. **78**, 3445 (1983).

[126] S. Leutwyler, Electronic spectroscopy of perylene-rare-gas van der Waals complexes, J. Chem. Phys. **81**, 5480 (1984).

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

[128] J. T. Yi, L. Alvarez-Valtierra und D. W. Pratt, Rotationally resolved S1-S0 electronic spectra of fluorene, carbazole, and dibenzofuran: Evidence for Herzberg-Teller coupling with the S2 state, J. Chem. Phys. **124**, 244302 (2006).

[129] Y. Nosenko, A. Kyrychenko, R. P. Thummel, J. Waluk, B. Brutschy und J. Herbich, Fluorescence quenching in cyclic hydrogen-bonded complexes of 1H-Pyrrolo[3,2-h]quinoline with methanol: cluster size effect, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 32767 (2007).

[130] W. C. Bouwman, A. C. Jones, D. Phillips, P. Thibodeau, C. Friel und R. L. Christensen, Fluorescence of gaseous tetraenes and pentaenes, J. Phys. Chem. **94**, 7429 (1990).

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

[132] P. W. Joireman, R. T. Kroemer, D. W. Pratt und J. P. Simons, Conformationally induced rotation of a molecular electronic transition moment, J. Chem. Phys. **105**, 6075 (1996).

[133] J. R. Johnson, K. D. Jordan, D. F. Plusquellic und D. W. Pratt, High resolution $S_1 \leftarrow S_0$ fluorescence excitation spectra of the 1- and 2-hydroxynaphthalenes. Distinguishing the cis and trans rotamers, J. Chem. Phys. **93**, 2258 (1990).

[134] Y. Matsumoto, T. Ebata und N. Mikami, Characterizations of the hydrogen-bond structures of 2-naphthol-$(H_2O)_n$ (n = 0–3 and 5) clusters by infrared-ultraviolet double-resonance spectroscopy, J. Chem. Phys. **109**, 6303 (1998).

[135] Y. Matsumoto, T. Ebata und N. Mikami, OH stretching vibrations and hydrogen-bonded structures of 7-hydroxyquinoline-$(H20)_{1-3}$ investigated by IR-UV double-resonance spectroscopy, Chem. Phys. Lett. **338**, 52 (2001).

[136] M. R. Nimlos, D. F. Kelley und E. R. Bernstein, Spectroscopy and Structure of 2-Hydroxyquinoline, J. Phys. Chem. **91**, 6610 (1987).

[137] J. T. Yi, J. W. Ribblett und D. W. Pratt, Rotationally resolved electronic spectra of 1,2-dimethoxybenzene and the 1,2-dimethoxybenzene-water complex, J. Phys. Chem. A **109**, 9456 (2005).

[138] S. K. Kim und E. R. Bernstein, 7-Azaindole and its clusters with argon, methane, water, ammonia, and alcohols: molecular geometry, cluster geometry and nature of the first excited singlet electronic state, J. Phys. Chem. **94**, 3531 (1990).

[139] J. W. Ribblett, D. R. Borst und D. W. Pratt, Styrene and phenylacetylene: Electronic effects of conjugating substituents "off" and "on" the axis of a benzene ring, J. Chem. Phys. **111**, 8454 (1999).

[140] D. R. Borst, D. W. Pratt und M. Schäfer, Molecular recognition in the gas phase. Dipole-bound complexes of benzonitrile with water, ammonia, methanol, acetonitrile, and benzonitrile itself, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 4563 (2007).

[141] T. M. Korter, D. R. Borst, C. J. Butler und D. W. Pratt, Stark effects in gas-phase electronic spectra. Dipole moment of aniline in its excited S_1 state, J. Am. Chem. Phys. **123**, 96 (2001).

[142] V. Venkatesan, A. Fujii, T. Ebata und N. Mikami, Infrared and ab Initio Studies on 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene Clusters with Methanol and 2,2,2-Trifluoroethanol: Presence and Absence of an Aromatic C-H$\cdots$O Hydrogen Bond, J. Phys. Chem. A **109**, 915 (2005).

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

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

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

[146] L. Alvarez-Valtierra, X.-Q. Tan und D. W. Pratt, On the Role of Methyl Torsional Modes in the Intersystem Crossing Dynamics of Isolated Molecules, J. Phys. Chem. A **111**, 12802 (2007), PMID: 17973468.

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

[148] Y. Matsuda, T. Ebata und N. Mikami, Population labeling spectroscopy for the electronic and the vibrational transitions of 2-pyridone and its hydrogen-bonded clusters, J. Chem. Phys. **113**, 573 (2000).

[149] E. Fujimaki, A. Fujii, T. Ebata und N. Mikami, Autoionization-detected infrared spectroscopy of intramolecular hydrogen bonds in aromatic cations. II. Unconventional intramolecular hydrogen bonds, J. Chem. Phys. **112**, 137 (2000).