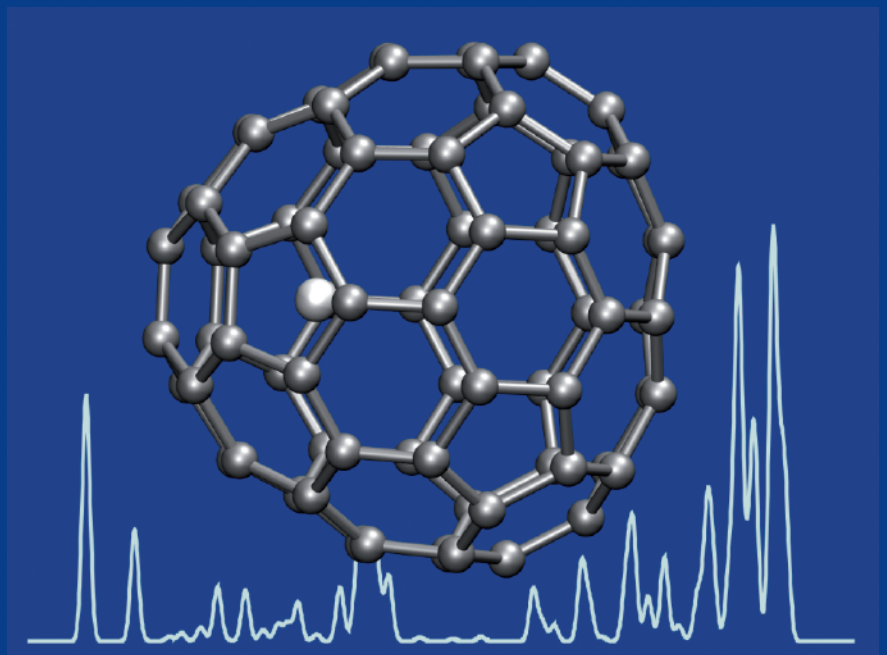


DMITRIJ RAPPOPORT

BERECHNUNG VON RAMAN-INTENSITÄTEN MIT ZEITABHÄNGIGER DICHTE- FUNKTIONALTHEORIE



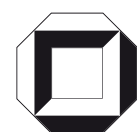
universitätsverlag karlsruhe

Dmitrij Rappoport

**Berechnung von Raman-Intensitäten
mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie**

Berechnung von Raman-Intensitäten mit zeitabhängiger Dichtefunktional- theorie

von
Dmitrij Rappoport



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2007

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2007
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-187-3

Berechnung von Raman-Intensitäten mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
der Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Dmitrij Rappoport

aus St. Petersburg

Dekan:	Prof. Dr. H. Puchta
1. Gutachter:	Priv.-Doz. Dr. F. Furche
2. Gutachter:	Prof. Dr. R. Ahlrichs
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Juli 2007

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	13
2. Theorie der Raman-Streuung	15
2.1. Der Raman-Effekt	15
2.2. Zeitabhängige Störungstheorie der Streuung	16
2.3. Polarisierbarkeitstheorie der Raman-Streuung	20
2.4. Berechnung des Streutensors	23
3. Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie für Raman-Intensitäten	25
3.1. Dichtematrix-Formalismus	25
3.2. Lineares TDKS-Responseproblem	27
3.3. Analytische Ableitungen dynamischer Polarisierbarkeiten	29
4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen	35
4.1. Analytische Polarisierbarkeitsableitungen	35
4.2. Implementierung	36
4.3. Symmetriebehandlung	39
4.4. Zeitmessungen	41
4.5. Genauigkeit der Ergebnisse	44
5. Resonanz-Raman-Effekt und Raman-Spektren von Fullerenen	55
5.1. Resonanz-Raman-Effekt	55
5.2. Resonanzverstärkung im Rahmen der Polarisierbarkeitstheorie	57
5.3. Resonanz-Raman-Spektren von Aromaten und Fullerenen	58
5.4. Raman-Spektren des endohedralen Fullerenes $\text{Eu}@C_{74}$	64
6. Schlussbemerkungen	69
A. Verzeichnis der Abkürzungen	71

1. Einleitung

Die Charakterisierung chemischer Struktur und Konstitution erfolgt heute längst nicht mehr nur auf klassisch-chemischem Wege, sondern wird zunehmend von spektroskopischen Methoden ergänzt. Kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance, NMR) und Schwingungsspektroskopie leisten neben Beugungsmethoden einen wesentlichen Beitrag zur Strukturaufklärung molekularer Verbindungen. Die Strukturuntersuchungen an der im Jahre 1985 entdeckten Klasse der Fullerene kann als ein eindrucksvolles Beispiel dafür dienen, welche Rolle spektroskopische Experimente für unser chemisches Verständnis spielen. Relevante Erkenntnisse über die neuen Vertreter der Fullerene, ihre Verbindungen und Einschlusskomplexe werden auch heute aus ^{13}C -NMR-, Infrarot-(IR) und Raman-Spektren gewonnen. Die Geschichte der Entdeckung und Erforschung der Fullerene ist auch durch die enge Verknüpfung zwischen Theorie und Experiment geprägt. Die Entwicklung der quantenchemischen Methoden der letzten zwei Jahrzehnte und der dramatische Anstieg verfügbarer Computer-Ressourcen machen eine Interpretation der Struktur und der spektroskopischen Eigenschaften für Verbindungen von der Größe des Buckminsterfullerens C_{60} nahezu routinemäßig möglich. Strukturaufklärung durch Vergleich der experimentellen Daten mit theoretischen Vorhersagen hat in weite Bereiche der Chemie Einzug gehalten und ist zu einem wichtigen Hilfsmittel für Chemiker geworden.

Voraussetzung für theoretische Anwendungen in der Chemie größerer Moleküle ist die Verfügbarkeit quantenchemischer Verfahren, welche verlässliche Genauigkeit mit guter Effizienz der Berechnungen verbinden. In der Theorie elektronischer Grundzustände hat die Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit der Einführung gradienten-korrigierter (generalized gradient approximation, GGA) und Hybridfunktionale bemerkenswerte Erfolge erzielt. An dieser Entwicklung hatten die breite Anwendbarkeit der Dichtefunktionalmethoden für sehr unterschiedliche chemische Systeme und die Entwicklung effizienter Algorithmen einen entscheidenden Anteil. Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (time-dependent density functional theory, TDDFT) stellt eine Erweiterung der DFT auf dynamische Eigenschaften und elektronisch angeregte Zustände dar. Sie zeichnet sich durch eine ähnlich gute Balance zwischen Genauigkeit und Effizienz aus.

1. Einleitung

Moleküldaten, speziell spektroskopische Eigenschaften, lassen sich aus der Störungstheorie mit einem oder mehreren äußeren Störparametern erhalten. So ergeben sich die molekularen Schwingungsfrequenzen aus zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernverrückungen (Kraftkonstanten), während IR-Intensitäten gemischten zweiten Ableitungen der Energie nach dem äußeren elektrischen Feld und den Kernkoordinaten entsprechen. Die chemischen Verschiebungen sind ebenfalls aus zweiten Ableitungen der Energie erhältlich, wobei das magnetische Moment des Kernspins sowie das äußere Magnetfeld als Störparameter auftreten. Die Berechnung der Raman-Intensitäten im Rahmen der Polarisierbarkeitstheorie benötigt Ableitungen der frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten, die zu Größen dritter Ordnung äquivalent sind. Sowohl die methodische Komplexität als auch der Rechenaufwand steigen beträchtlich mit der Ordnung der Störungstheorie. Theoretische Vorhersagen von Raman-Spektren sind deshalb ungleich weniger verbreitet als die von IR- oder NMR-Spektren. Mit dem steten Fortschritt der Instrumentierung und der experimentellen Techniken der Raman-Spektroskopie steht dem ein wachsender Bedarf an adäquaten theoretischen Methoden gegenüber. Die Entwicklung effizienter Rechenverfahren für Raman-Intensitäten ist nicht nur unter methodischen Gesichtspunkten, sondern auch im Hinblick auf Anwendungen in der Chemie interessant. Die Formulierung, Implementierung und Validierung der analytischen Polarisierbarkeitsableitungen im Rahmen von TDDFT sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Es handelt sich um die erste vollständig analytische Implementierung der Raman-Intensitäten für Moleküle auf TDDFT-Niveau. Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der Raman-Intensitäten und des Resonanz-Raman-Effekts in der Näherung der Polarisierbarkeitstheorie.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kap. 2 werden die störungstheoretische Beschreibung der Raman-Streuung und die Polarisierbarkeitstheorie des Raman-Effekts dargestellt. Kap. 3 skizziert die Grundlagen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie und führt die notwendigen Gleichungen für die Berechnung der analytischen Polarisierbarkeitsableitungen im Rahmen von TDDFT und zeitabhängiger Hartree-Fock-Methode (time-dependent Hartree-Fock, TDHF) ein. Die Implementierung der Polarisierbarkeitsableitungen im Modul EGRAD des Programmpakets TURBOMOLE wird in Kap. 4 beschrieben. Darüber hinaus werden die Effizienz der Implementierung und die Genauigkeit der Methode untersucht. Kap. 5 geht auf den Resonanz-Raman-Effekt und die Frequenzabhängigkeit der Raman-Intensitäten am Beispiel einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe und Fullerene ein. Vergleiche der theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Raman-Daten werden verwendet, um die Struktur des endohedralen Fullerenes $\text{Eu}@C_{74}$ zu bestätigen.

2. Theorie der Raman-Streuung

2.1. Der Raman-Effekt

Der Raman-Effekt¹⁻³ kommt durch inelastische Streuung monochromatischen Lichts an den Molekülen der Probe zustande. Die gestreute Strahlung enthält neben der Frequenz des einfallenden Lichts ω_0 (Rayleigh-Streuung) auch Kombinationsfrequenzen $\omega_0 - \omega_{fi}$ und $\omega_0 + \omega_{fi}$. Die auftretenden Frequenzverschiebungen ω_{fi} erfüllen die Bedingung

$$\omega_{fi} = E_f - E_i, \quad [2.1]$$

worin E_f und E_i Energie-Eigenwerte des molekularen Systems sind. Soweit nicht anders angegeben, werden in dieser Arbeit atomare Einheiten verwendet. Bei linearem Raman-Effekt ist die Intensität der gestreuten Strahlung I_1 (abgestrahlte Leistung pro Raumwinkel) der Strahlungsdichte (Leistung pro Querschnittsfläche) des einfallenden Lichtstrahls D_0 proportional,

$$I_1 = N_0 \sigma_{fi} D_0, \quad [2.2]$$

wobei N_0 der Zahl der Moleküle in der Probe entspricht. Der molekulare Streuquerschnitt σ_{fi} ergibt sich für unorientierte (gasförmige oder flüssige) Proben durch räumliche Mittelung des Streutensors $\boldsymbol{\sigma}_{fi}$,⁴⁻⁶

$$\sigma_{fi} = \langle \mathbf{e}_1 \boldsymbol{\sigma}_{fi} \mathbf{e}_0 \rangle, \quad [2.3]$$

wobei \mathbf{e}_0 und \mathbf{e}_1 die normierten Richtungsvektoren des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes sind und die Klammern $\langle \dots \rangle$ die Mittelung über alle möglichen Orientierungen anzeigen.

Die theoretische Interpretation der Lichtstreuung an Molekülen beruht auf zeitabhängiger Störungstheorie zweiter Ordnung.⁷⁻⁹ Das Strahlungsfeld wird als quantisiert angenommen, und die Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Strahlung wird als Störung behandelt. In dieser Beschreibung stellt die Streuung einen Zweiphotonen-Prozess dar, welcher aus der Absorption des einfallenden Lichtquants der Frequenz ω_0 und der Emission des gestreuten Lichtquants der Frequenz $\omega_1 = \omega_0 \pm \omega_{fi}$ besteht. Dabei ist die Reihenfolge der beiden Einzelprozesse nicht festgelegt. Die Komponenten des

2. Theorie der Raman-Streuung

Streutensors σ_{fi} sind proportional zu den Übergangsamplituden zweiter Ordnung und lassen sich nach Wigners $(2n + 1)$ -Regel^{10,11} aus dem gestörten Zustandsvektor erster Ordnung erhalten.^{8,9} Über die Entwicklung der gestörten Wellenfunktion in der Basis der Eigenfunktionen des ungestörten, nichtwechselwirkenden Systems gelangt man zu der bekannten Kramers-Heisenberg-Dispersionsgleichung für den Streutensor.^{7,12} Die störungstheoretische Behandlung der Raman-Streuung und die Herleitung des Streutensors werden im Abschnitt 2.2 dargestellt.

Betrachtet man Übergänge zwischen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes (Schwingungs-Raman-Effekt), dann vereinfachen sich die Ausdrücke für die Komponenten des Streutensors σ_{fi} erheblich und können auf Ableitungen des dynamischen Polarisierbarkeitstensors $\alpha(\omega_0)$ nach den Normalkoordinaten der Schwingung zurückgeführt werden. Die Intensitäten der Fundamentalschwingungen folgen aus den ersten Ableitungen, während höhere Ableitungen zu den Intensitäten von Obertönen und Kombinationsschwingungen beitragen. Dieses Ergebnis wird als Polarisierbarkeitstheorie der Raman-Streuung^{13,14} bezeichnet und bildet die Grundlage für die Mehrzahl der Berechnungen von Schwingungs-Raman-Spektren. Die Näherungen der Polarisierbarkeitstheorie und die daraus resultierenden Ausdrücke für die Raman-Intensitäten werden im Abschnitt 2.3 diskutiert.

Die *ab initio* Vorhersage der Raman-Intensitäten im Rahmen der Polarisierbarkeitstheorie basiert auf der Bestimmung der Normalmoden der Schwingung, die aus den zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten zugänglich sind,¹⁵⁻¹⁷ sowie auf der Berechnung der Polarisierbarkeitsableitungen nach den Kernkoordinaten. Einen Überblick über die bestehenden Ansätze zur Berechnung des Polarisierbarkeitsableitungen gibt Abschnitt 2.4.

2.2. Zeitabhängige Störungstheorie der Streuung

Die Streuung von Licht kann als Überlagerung von zwei zusammengesetzten Prozessen aufgefasst werden, die sich aus der Absorption des einfallenden Lichtquants der Frequenz ω_0 und der Emission des gestreuten Lichtquants der Frequenz ω_1 in unterschiedlicher Reihenfolge zusammensetzen. Im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie lassen sich die Streuintensitäten aus den Übergangswahrscheinlichkeiten zweiter Ordnung zwischen dem Ausgangszustand $|\Psi_i\rangle$ des Systems und dem Endzustand $|\Psi_f\rangle$ berechnen. Häufig wird eine semiklassische Beschreibung verwendet, die das molekulare System quantenmechanisch behandelt, während die Strahlung durch klassische elektromagnetische Felder dargestellt wird. Im Gegensatz dazu sollen hier sowohl das Molekül wie auch das

Strahlungsfeld als quantisiert angenommen werden. Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems,

$$H = H_m + H_r + H_{\text{int}}, \quad [2.4]$$

setzt sich aus dem molekularen Hamilton-Operator H_m , dem Energieoperator des Strahlungsfeldes H_r sowie der Wechselwirkung zwischen der Strahlung und dem Molekül H_{int} zusammen. Das wechselwirkungsfreie System mit dem Hamilton-Operator

$$H^{(0)} = H_m + H_r, \quad [2.5]$$

stellt das ungestörte System dar, der Operator $H_{\text{int}} = H^{(1)} + H^{(2)}$ wird als Störung behandelt.

Der molekulare Hamilton-Operator H_m lässt sich in den elektronischen Anteil H_e , die kinetische Energie der Kerne T_n und die Kern-Kern-Abstoßung V_n aufspalten,

$$H_m = H_e + T_n + V_n, \quad [2.6a]$$

$$H_e = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} - \sum_{K,i} \frac{Z_K}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad [2.6b]$$

$$T_n = \sum_K \frac{\mathbf{P}_K^2}{2M_K}, \quad [2.6c]$$

$$V_n = \sum_{K<L} \frac{Z_K Z_L}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L|}. \quad [2.6d]$$

Die Indizes K, L laufen über die Atomkerne mit Masse M_K und Ladung Z_K , die Elektronen werden durch die Indizes i, j gekennzeichnet. Die Orts- mit Impulsoperatoren der Atomkerne werden mit \mathbf{R}_K und \mathbf{P}_K bezeichnet, die der Elektronen mit \mathbf{r}_i und \mathbf{p}_i .

Der Energieoperator des Strahlungsfeldes zerfällt in die Beiträge einzelner Moden λ ,

$$H_r = \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda}, \quad [2.7]$$

welche durch ihren Wellenvektor \mathbf{k}_{λ} und die Polarisationsrichtung \mathbf{e}_{λ} charakterisiert werden. Die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren für die Mode λ werden durch a_{λ} bzw. a_{λ}^{\dagger} bezeichnet. Die Frequenz und Amplitude von λ sind in der Coulomb-Eichung durch

$$\omega_{\lambda} = |\mathbf{k}_{\lambda}|/c, \quad [2.8a]$$

$$\mathbf{A}_{\lambda}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\pi c^2}{V\omega_{\lambda}} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_{\lambda} \exp(i\mathbf{k}_{\lambda}\mathbf{r}), \quad [2.8b]$$

2. Theorie der Raman-Streuung

gegeben. c bezeichnet hier die Lichtgeschwindigkeit und V ist das Normierungsvolumen des Strahlungsfeldes. Der Wechselwirkungsoperator zwischen dem Molekül und der Strahlung lautet bis zur ersten Ordnung in der Amplitude des elektromagnetischen Feldes

$$H^{(1)} = - \sum_{\lambda, K} \frac{Z_K}{M_K c} (\mathbf{A}_\lambda(\mathbf{R}_K) a_\lambda + \mathbf{A}_\lambda^+(\mathbf{R}_K) a_\lambda^+) \mathbf{P}_K + \sum_{\lambda, i} \frac{1}{c} (\mathbf{A}_\lambda(\mathbf{r}_i) a_\lambda + \mathbf{A}_\lambda^+(\mathbf{r}_i) a_\lambda^+) \mathbf{p}_i = \sum_{\lambda} (V_\lambda a_\lambda + V_\lambda^+ a_\lambda^+) , \quad [2.9]$$

wobei V_λ den Beitrag der Strahlungsmode λ darstellt,

$$V_\lambda = - \sum_K \frac{Z_K}{M_K c} \mathbf{A}_\lambda(\mathbf{R}_K) \mathbf{P}_K + \sum_i \frac{1}{c} \mathbf{A}_\lambda(\mathbf{r}_i) \mathbf{p}_i . \quad [2.10]$$

Der Operator zweiter Ordnung $H^{(2)}$, der zu \mathbf{A}_λ^2 proportional ist, trägt nicht zur Raman-Streuung bei und wird im Weiteren vernachlässigt.

Im ungestörten, nichtwechselwirkenden System separiert der Zustandsvektor in den Molekülteil und den Strahlungsteil. Im Anfangszustand des Gesamtsystems,

$$|\Psi_i\rangle = |\psi_i\rangle |n_0, n_1\rangle , \quad [2.11]$$

nimmt das Molekül den Eigenzustand $|\psi_i\rangle$ von H_m mit dem Eigenwert E_i ein. Die Mode der einfallenden Strahlung enthält im Anfangszustand n_0 Lichtquanten, die der gestreuten Strahlung n_1 Lichtquanten. Da sich die Energien der Teilsysteme additiv verhalten, ist die Gesamtenergie des Systems im Anfangszustand $\mathcal{E}_i = E_i + n_0\omega_0 + n_1\omega_1$. Im Endzustand des Gesamtsystems,

$$|\Psi_f\rangle = |\psi_f\rangle |n_0 - 1, n_1 + 1\rangle , \quad [2.12]$$

befindet sich das Molekül im Zustand $|\psi_f\rangle$ mit Eigenwert E_f , und die Moden des eingestrahnten und des gestreuten Lichts enthalten $(n_0 - 1)$ bzw. $(n_1 + 1)$ Photonen. Die Energie des Gesamtsystems im Endzustand beträgt $\mathcal{E}_f = E_f + (n_0 - 1)\omega_0 + (n_1 + 1)\omega_1$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit zweiter Ordnung in der Zeit dt ist nach Fermis Goldener Regel berechenbar,

$$w dt = 2\pi |\langle \Psi_f | H^{(1)} | \Psi_i^{(1)} \rangle|^2 \rho(\omega_1) \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i) dt , \quad [2.13]$$

und hängt vom gestörten Zustandsvektor erster Ordnung $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ ab. Dieser ergibt sich als Lösung der Gleichung erster Ordnung,

$$(H^{(0)} - \mathcal{E}_i) |\Psi_i^{(1)}\rangle = -(H^{(1)} - \mathcal{E}_i^{(1)}) |\Psi_i\rangle , \quad [2.14]$$

wobei nur die Beiträge der Moden $\lambda = 0, 1$ zu $H^{(1)}$ betrachtet werden müssen,

$$H^{(1)} = V_0 a_0 + V_0^+ a_0^+ + V_1 a_1 + V_1^+ a_1^+, \quad [2.15a]$$

$$\mathcal{E}_i^{(1)} = \langle \Psi_i | H^{(1)} | \Psi_i \rangle. \quad [2.15b]$$

Hierbei steht $\rho(\omega_1)$ für die Zustandsdichte der Strahlungsmoden bei der Frequenz der gestreuten Strahlung.

Einsetzen der Gleichung erster Ordnung und Auswertung der Operatoren des Strahlungsfeldes führen auf die Streuwahrscheinlichkeit

$$w dt = 2\pi n_0 (n_1 + 1) \left| \langle \psi_f | V_1^+ (H_m - E_i - \omega_0)^{-1} V_0 | \psi_i \rangle \right. \\ \left. + \langle \psi_f | V_0 (H_m - E_i + \omega_1)^{-1} V_1^+ | \psi_i \rangle \right|^2 \rho(\omega_1) \delta(E_f - E_i - \omega_0 + \omega_1) dt. \quad [2.16]$$

Mit den Ausdrücken für die Zustandsdichte der gestreuten Strahlung im Raumwinkel $d\Omega$,

$$\rho(\omega_1) = \frac{V}{(2\pi c)^3} \omega_1^2 d\Omega, \quad [2.17]$$

und für die Strahlungsdichte des einfallendes Lichts,

$$D_0 = \frac{1}{V} n_0 \omega_0 c, \quad [2.18]$$

erhält man den differentiellen Raman-Streuquerschnitt für den Übergang des Moleküls aus dem Zustand $|\psi_i\rangle$ in den Zustand $|\psi_f\rangle$,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{fi} = \frac{w \omega_1}{d\Omega D_0} = \frac{V^2}{4\pi^2 c^4} \frac{\omega_1^3}{\omega_0} \left| \langle \psi_f | V_1^+ (H_m - E_i - \omega_0)^{-1} V_0 | \psi_i \rangle \right. \\ \left. + \langle \psi_f | V_0 (H_m - E_i + \omega_1)^{-1} V_1^+ | \psi_i \rangle \right|^2. \quad [2.19]$$

In der Herleitung der Gl. [2.19] wurde die Annahme gemacht, dass im Anfangszustand keine Lichtquanten des gestreuten Lichts vorliegen ($n_1 = 0$). Der Fall $n_1 \neq 0$ wird als stimulierte Raman-Streuung bezeichnet¹⁸ und soll hier nicht weiter betrachtet werden.

Häufig wird der gestörte Zustandsvektor erster Ordnung $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ in der Basis der Eigenfunktionen von H_m , $|\psi_k\rangle$ mit Energieeigenwerten E_k , dargestellt, womit sich die Kramers-Heisenberg-Dispersionsgleichung,^{7,12}

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{fi} = \frac{V^2}{4\pi^2 c^4} \frac{\omega_1^3}{\omega_0} \left| \sum_k \left[\frac{\langle \psi_f | V_1^+ | \psi_k \rangle \langle \psi_k | V_0 | \psi_i \rangle}{E_k - E_i - \omega_0} + \frac{\langle \psi_f | V_0 | \psi_k \rangle \langle \psi_k | V_1^+ | \psi_i \rangle}{E_k - E_i + \omega_1} \right] \right|^2, \quad [2.20]$$

ergibt. Obwohl die Kramers-Heisenberg-Formel eine anschauliche Interpretation der Raman-Streuquerschnitte und die Aufteilung in die Beiträge einzelner Zustände $|\psi_k\rangle$ ermöglicht, erweist sie sich für die meisten Anwendungen als ungeeignet, da die Summation über alle Zustände des Moleküls (gebundene und Kontinuumszustände) in der

Mehrzahl der Fälle praktisch nicht durchführbar ist. Im Falle von Resonanz-Raman-Streuung ($\omega_0 \rightarrow (E_k - E_i)$ für ein spezifisches k) lässt sich die Summe jedoch auf wenige dominante Beiträge reduzieren und kann als Ausgangspunkt für Näherungsverfahren verwendet werden. Eine Diskussion des Resonanz-Raman-Effekts findet sich im Kapitel 5.

2.3. Polarisierbarkeitstheorie der Raman-Streuung

Unter der Voraussetzung, dass die Schwingungs- und Rotationsenergien viel kleiner sind als die Anregungsfrequenz ω_0 und die Energiedifferenz ($E_i - \omega_0$), kann die Kopplung zwischen der Kern- und der Elektronenbewegung vernachlässigt werden. Diese Näherung, die für Übergänge zwischen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes (Schwingungs-Raman-Effekt) in Abwesenheit von Resonanz gültig ist, führt auf die Polarisierbarkeitstheorie der Raman-Streuung, die erstmals von Placzek formuliert wurde.^{13,14,19} Sie beruht auf folgenden Vereinfachungen:

1. Adiabatischer Ansatz für die molekulare Wellenfunktion der Anfangs- und Endzustände,

$$|\psi_i\rangle = |\Phi_i\rangle|\vartheta_i\rangle, \quad [2.21]$$

wobei $|\Phi_i\rangle$ die elektronische Wellenfunktion und $|\vartheta_i\rangle$ die Kernwellenfunktion im Anfangszustand angibt, und analog für $|\psi_f\rangle$;

2. Der Anfangs- und Endzustand des Streuprozesses gehören zum elektronischen Grundzustand $|\Phi_0\rangle$ mit $H_e|\Phi_0\rangle = E_0|\Phi_0\rangle$;
3. Der Operator ($H_m - E_i$) wird durch den elektronischen Anteil ($H_e - E_0$) genähert;
4. Unter Einführung der Dipolnäherung und Vernachlässigung der Kernbeiträge werden die Operatoren V_λ ($\lambda = 0, 1$) durch

$$V_{\lambda e} = \left(\frac{2\pi}{V\omega_\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_\lambda \mathbf{p} \quad [2.22]$$

mit $\mathbf{p} = \sum_i \mathbf{p}_i$ ersetzt.

Damit erhält man für den Raman-Streuquerschnitt

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{fi} &= \frac{1}{c^4} \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2} \left| \langle \vartheta_f | \langle \Phi_0 | \mathbf{e}_1 \mathbf{p} (H_e - E_g - \omega_0)^{-1} \mathbf{e}_0 \mathbf{p} | \Phi_0 \rangle | \vartheta_i \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \vartheta_f | \langle \Phi_0 | \mathbf{e}_0 \mathbf{p} (H_e - E_g + \omega_1)^{-1} \mathbf{e}_1 \mathbf{p} | \Phi_0 \rangle | \vartheta_i \rangle \right|^2 = \frac{\omega_1^4}{c^4} |\mathbf{e}_0 \boldsymbol{\sigma}_{fi} \mathbf{e}_1|^2. \end{aligned} \quad [2.23]$$

Der 3×3 Tensor σ_{fi} wird als Raman-Streutensor für den Übergang $|\Phi_0\rangle|\vartheta_i\rangle \rightarrow |\Phi_0\rangle|\vartheta_f\rangle$ bezeichnet. Für Schwingungsübergänge gilt in sehr guter Näherung $|\omega_1 - \omega_0| \ll \omega_0$, so dass man in der Definition des Streutensors ω_1 durch ω_0 ersetzen kann. In dieser Weise erhält man für die mn -Komponente des Streutensors ($m, n \in \{x, y, z\}$)

$$\begin{aligned} \sigma_{fi}^{mn} &= \frac{1}{\omega_0^2} \langle \vartheta_f | \langle \Phi_0 | [p_m(H_e - E_g - \omega_0)^{-1} p_n + p_n(H_e - E_0 + \omega_0)^{-1} p_m] | \Phi_0 \rangle | \vartheta_i \rangle \\ &= \langle \vartheta_f | \alpha^{mn}(\omega_0) | \vartheta_i \rangle. \end{aligned} \quad [2.24]$$

Der Raman-Streutensor lässt sich somit als Übergangsmatrixelement zwischen dem Anfangszustand $|\vartheta_i\rangle$ und dem Endzustand $|\vartheta_f\rangle$ auffassen, wobei die frequenzabhängige elektronische Polarisierbarkeit $\alpha(\omega_0)$ als Wechselwirkungsoperator auftritt. Zur Berechnung der Raman-Streuquerschnitte werden die Komponenten der dynamischen Polarisierbarkeit nach den massegewichteten Normalkoordinaten Q der Schwingung entwickelt,

$$\alpha^{mn}(\omega_0) = \alpha^{mn}(\omega_0)|_{Q=0} + \sum_Q \frac{\partial}{\partial Q} \alpha^{mn}(\omega_0)|_{Q=0} Q + \mathcal{O}(Q^2). \quad [2.25]$$

In der doppelt harmonischen Näherung wird die Entwicklung der dynamischen Polarisierbarkeit nach der ersten Ordnung abgebrochen; zudem werden die Kernwellenfunktionen durch Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators angenähert. Unter diesen Voraussetzungen sind nur Änderungen der Schwingungsquantenzahl $\Delta v_Q = \pm 1$ erlaubt. Für den fundamentalen Stokes-Übergang ($0 \rightarrow 1$) der Schwingungsmode Q erhält man den Raman-Streuquerschnitt

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Q, 0 \rightarrow 1} = \frac{\omega_1^4 g_Q}{2\omega_Q c^4} \left| \mathbf{e}_0 \alpha^Q(\omega_0) \mathbf{e}_1 \right|^2, \quad [2.26]$$

wobei hochgestelltes Q die Ableitung nach Q bezeichnet. ω_Q ist die Frequenz der Schwingung, und g_Q gibt ihren Entartungsgrad an. Höhere Ableitungen von $\alpha(\omega_0)$ führen auf die Intensitäten der Obertöne und Kombinationsbanden. Die doppelt harmonische Näherung setzt starke Vereinfachungen für die Form des Schwingungspotentials und für die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von den Kernkoordinaten voraus. Ihre Fehler liegen meist im Bereich von einigen Prozent, können aber bei Wasserstoffverbindungen bis zu 10 % betragen.²⁰

Wenn die Rotationsfeinstruktur im Schwingungs-Raman-Spektrum vernachlässigt wird, so lässt sich für eine unorientierte Probe die räumliche Mittelung über alle Orientierungen des Moleküls durchführen. Der Raman-Streuquerschnitt hängt vom experimentellen Aufbau und den Polarisationsrichtungen des einfallenden und des gestreuten Lichts ab und ist eine Funktion der Rotationsinvarianten des Streutensors σ_{fi} .⁴⁻⁶ Meist wird

2. Theorie der Raman-Streuung

für Raman-Experimente eine Messanordnung gewählt, bei der die gestreute Strahlung senkrecht zur Richtung des eingestrahlten Lichts detektiert wird (Streuwinkel $\pi/2$). Die Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Lichts, \mathbf{k}_0 und \mathbf{k}_1 , spannen in dieser Anordnung die Streuebene auf, die als Bezugsebene für die Polarisationsrichtungen $\mathbf{e}_0, \mathbf{e}_1$ dient. Wenn die einfallende Strahlung senkrecht zur Streuebene polarisiert ist, so ergeben sich die folgenden Raman-Streuquerschnitte für die senkrecht (\perp, \perp) und parallel (\perp, \parallel) polarisierte Komponenten der gestreuten Strahlung:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Q,\perp,\perp} = \frac{\omega_1^4 g_Q}{2\omega_Q c^4} \left[(\alpha^Q)^2 + \frac{4}{45}(\gamma^Q)^2 \right], \quad [2.27a]$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Q,\perp,\parallel} = \frac{\omega_1^4 g_Q}{2\omega_Q c^4} \left[\frac{1}{15}(\gamma^Q)^2 \right]. \quad [2.27b]$$

Das Verhältnis zwischen den Intensitäten der parallel und senkrecht polarisierten Strahlung wird als Depolarisationsgrad ρ bezeichnet,

$$\rho = \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Q,\perp,\parallel}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Q,\perp,\perp}} = \frac{3(\gamma^Q)^2}{45(\alpha^Q)^2 + 4(\gamma^Q)^2}. \quad [2.28]$$

α^Q gibt den isotropen Anteil und γ^Q die Anisotropie des abgeleiteten Polarisierbarkeits-tensors α^Q an,

$$\alpha^Q = \frac{1}{3} [\alpha^{Qxx} + \alpha^{Qyy} + \alpha^{Qzz}], \quad [2.29a]$$

$$\begin{aligned} (\gamma^Q)^2 = \frac{1}{2} [& (\alpha^{Qxx} - \alpha^{Qyy})^2 + (\alpha^{Qxx} - \alpha^{Qzz})^2 + (\alpha^{Qyy} - \alpha^{Qzz})^2 \\ & + 6((\alpha^{Qxy})^2 + (\alpha^{Qxz})^2 + (\alpha^{Qyz})^2)]. \end{aligned} \quad [2.29b]$$

Das Frequenzargument wurde zur Übersichtlichkeit unterdrückt. Umrechnung auf SI-Einheiten und Berücksichtigung des Besetzungsgrades des Schwingungs-Grundzustandes führen auf die folgenden Ausdrücke für die Raman-Streuquerschnitte bei senkrechter und paralleler Polarisation der gestreuten Strahlung:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Q,\perp,\perp} = \frac{\hbar}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_Q/kT)} \frac{\omega_1^4 g_Q}{2\omega_Q} \left[(\alpha^Q)^2 + \frac{4}{45}(\gamma^Q)^2 \right], \quad [2.30a]$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Q,\perp,\parallel} = \frac{\hbar}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_Q/kT)} \frac{\omega_1^4 g_Q}{2\omega_Q} \left[\frac{1}{15}(\gamma^Q)^2 \right]. \quad [2.30b]$$

2.4. Berechnung des Streutensors

Die massegewichteten Normalkoordinaten der Schwingung Q sind im Allgemeinen über das gesamte Molekül delokalisiert und schließen die gleichzeitige Bewegung aller Atomkerne ein. Mit Hilfe einer linearen Transformation lassen sich die abgeleiteten Polarisierbarkeitstensoren α^Q aus den Ableitungen der Polarisierbarkeit nach den kartesischen Auslenkungen der Kerne α^ξ (Polarisierbarkeitsgradienten) erhalten,

$$\alpha^Q = \sum_{\xi} l_{Q\xi} \alpha^\xi. \quad [2.31]$$

Der hochgestellte Index ξ steht für die Ableitung nach der kartesischen Auslenkung ξ . Die Masse des zugehörigen Atomkerns wird mit m_ξ bezeichnet. Die Koeffizienten $l_{Q\xi}$ sind Lösungen des verallgemeinerten Eigenwertproblems für die kartesische Kraftkonstantenmatrix K ,^{15,21}

$$\sum_{\xi'} \frac{1}{(m_\xi m_{\xi'})^{1/2}} K_{\xi\xi'} l_{Q\xi'} = \omega_Q^2 l_{Q\xi}. \quad [2.32]$$

Die Schwingungsfrequenzen ω_Q ergeben sich aus den zu $l_{Q\xi}$ gehörigen Eigenwerten. Die kartesischen Kraftkonstanten $K_{\xi\xi'}$ sind zweite Ableitungen der Energie nach den kartesischen Kernverrückungen ξ und ξ' .

Theoretische Verfahren zur Berechnung der Raman-Spektren können auf die Berechnung der Kraftkonstanten und der kartesischen Polarisierbarkeitsableitungen zurückgeführt werden, aus denen sich die Frequenzen und Streuquerschnitte der Raman-aktiven Schwingungsmoden bestimmen lassen. Für die Berechnung der benötigten Ableitungen stehen grundsätzlich analytische oder numerische Verfahren zur Verfügung. Die auf der Methode der finiten Differenzen basierenden numerischen Ableitungen haben den Vorteil einfacherer Implementierung, sind jedoch von empirischen Schrittweitenparametern abhängig und oft numerisch instabil. Analytische Ableitungen erfordern dagegen einen deutlich größeren Entwicklungs- und Implementierungsaufwand, haben aber intrinsisch eine höhere Genauigkeit und sind bei Ausnutzung von Wigners $(2n + 1)$ -Regel wesentlich effizienter. Für die Berechnung molekularer Kraftkonstanten stehen effiziente analytische Implementierungen im Rahmen der Hartree-Fock (HF) und DFT Methoden zur Verfügung, vgl. z. B. Lit. 22,23. Die Ableitungen elektronischer Polarisierbarkeit können auf zwei unterschiedlichen Wegen erhalten werden:

1. Aus Ableitungen des Polarisierbarkeitstensors $\alpha(\omega)$ nach kartesischen Verrückungen der Kerne;

2. Theorie der Raman-Streuung

2. Durch zweifaches Differenzieren der Energiegradienten E^ξ nach einem äußeren elektrischen Feld.

Numerische Berechnung von kartesischen Ableitungen ist eine gut bekannte Prozedur und wurde in den bisherigen Implementierungen für statische²⁴ und dynamische²⁵⁻³¹ Polarisierbarkeitsableitungen im Rahmen von DFT angewandt. Der Rechenaufwand für die Berechnung des vollständigen Raman-Spektrums steigt für diese Methoden allerdings linear mit der Zahl der Kernfreiheitsgrade an. Die Zahl der Einzelrechnungen für zweite numerische Ableitungen des Energiegradienten³²⁻³⁶ ist von der Molekülgröße unabhängig; auf diesem Wege sind aber prinzipiell nur Ableitungen statischer Polarisierbarkeiten erhältlich.

Analytische Polarisierbarkeitsableitungen wurden in bisherigen Arbeiten im Rahmen der HF³⁷⁻⁴⁰- und TDHF-Methoden⁴¹ realisiert. Sie benötigen Ableitungen der elektronischen Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten oder zweite Ableitungen der Wellenfunktion nach den Komponenten des elektrischen Feldes. Die bisherigen Anwendungen der genannten Methoden blieben auf Moleküle mit wenigen Atomen beschränkt.

3. Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie für Raman- Intensitäten

3.1. Dichtematrix-Formalismus

Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie⁴²⁻⁴⁴ beschreibt die Zeitentwicklung eines Vielelektronensystems, indem sie es auf ein nichtwechselwirkendes Referenzsystem (zeitabhängiges Kohn-Sham-System, time-dependent Kohn-Sham, TDKS) abbildet, dessen Elektronendichte $\rho(t, x)$ zu jedem Zeitpunkt t mit der Elektronendichte des tatsächlichen Systems übereinstimmt. $x = (\mathbf{r}, \sigma)$ kennzeichnet die verallgemeinerte Orts-Spin-Koordinate. Für einen gegebenen Anfangszustand ist damit nach dem Runge-Gross-Theorem⁴² die Zeitentwicklung des Systems bis auf eine mögliche Eichtransformation festgelegt. Es ist zu beachten, dass die gegebene Formulierung der Dichtefunktionaltheorie nur den elektronischen Anteil der Gesamtwellenfunktion umfasst, so dass die adiabatische Näherung für die Kernbewegung und die semiklassische Beschreibung des Strahlungsfeldes durch das Skalarpotential $v_r(t, x)$ und das Vektorpotential $\mathbf{A}_r(t, x)$ implizit angenommen werden.

Im Dichtematrix-Formalismus^{45,46} wird die zeitabhängige Elektronendichte $\rho(t, x)$ als Spur der Dichtematrix $\gamma(t, x, x')$ des nichtwechselwirkenden Systems erhalten,

$$\rho(t, x) = \gamma(t, x, x). \quad [3.1]$$

Die Zeitentwicklung der Dichtematrix, die als hermitesch und normiert angenommen wird, ist durch die Einteilchen-von-Neumann-Gleichung [3.2a] zusammen mit der Idempotenz-Bedingung [3.2b] bestimmt,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \gamma(t) = [H[\rho](t), \gamma(t)], \quad [3.2a]$$

$$\gamma(t)^2 = \gamma(t). \quad [3.2b]$$

3. Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie für Raman-Intensitäten

In der Hybrid-Konstruktion von Becke^{47,48} lässt sich der effektive Hamilton-Operator

$$H[\rho](t) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{p} + \frac{1}{c} \mathbf{A}_{\text{ext}}(t) \right)^2 + v_s[\rho](t) + c_x v_x^{\text{HF}}[\gamma](t) \quad [3.3]$$

als Summe der kinetischen Beiträge, des effektiven lokalen Potentials $v_s[\rho](t)$ und des nichtlokalen Austauschterms $v_x^{\text{HF}}[\gamma](t)$ darstellen. Der Hybrid-Mischungsparameter c_x erlaubt es, zwischen den Grenzfällen reiner Dichtefunktionale ($c_x = 0$) und TDHF ($c_x = 1$) zu interpolieren. Das effektive Potential

$$v_s[\rho](t) = v_{\text{ext}}(t) + v_C[\rho](t) + v_{\text{xc}}[\rho](t) \quad [3.4]$$

schließt das externe Skalarpotential $v_{\text{ext}}(t)$ ein, daneben das Coulomb- $v_C[\rho](t)$ und Austausch-Korrelations-Potential $v_{\text{xc}}[\rho](t)$.

Für die störungstheoretische Formulierung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (Dichtefunktional-Resonanztheorie) werden die äußeren Potentiale $v_{\text{ext}}(t)$ und $\mathbf{A}_{\text{ext}}(t)$ jeweils in einen statischen und einen zeitabhängigen Anteil aufgespalten, wobei der Letztere als Störung behandelt wird,

$$v_{\text{ext}}(t) = v_{\text{nuc}} + \lambda v_{\text{r}}(t), \quad [3.5a]$$

$$\mathbf{A}_{\text{ext}}(t) = \lambda \mathbf{A}_{\text{r}}(t). \quad [3.5b]$$

v_{nuc} bezeichnet das elektrostatische Potential der Kerne. Die äußere Störung wird durch die zeitabhängigen Potentiale des elektromagnetischen Feldes, $v_{\text{r}}(t)$ und $\mathbf{A}_{\text{r}}(t)$, repräsentiert und koppelt über einen dimensionslosen Parameter λ an das System an. Der quadratische $A_{\text{r}}^2(t)$ -Term ist für die betrachteten Anwendungen vernachlässigbar. Im Falle einer monochromatischen Störung der Frequenz ω_α sind die äußeren Potentiale von folgender Form:

$$v_{\text{r}}(t) = v^{(\alpha)} e^{i\omega_\alpha t} + v^{(\alpha)*} e^{-i\omega_\alpha t}, \quad [3.6a]$$

$$\mathbf{A}_{\text{r}}(t) = \mathbf{A}^{(\alpha)} e^{i\omega_\alpha t} + \mathbf{A}^{(\alpha)*} e^{-i\omega_\alpha t}. \quad [3.6b]$$

Die Störentwicklung der zeitabhängigen Dichtematrix $\gamma(t)$ in den Potenzen des Koppelungsparameters λ ,

$$\gamma(t) = \gamma^{(0)} + \lambda \gamma^{(1)}(t) + \lambda^2 \gamma^{(2)}(t) + \dots, \quad [3.7]$$

definiert die stationäre Dichtematrix $\gamma^{(0)}$ sowie die lineare, quadratische, etc. Dichtematrix-Antwort. Während $\gamma^{(0)}$ zeitunabhängig ist, erhält man für lineare Dichtematrix-Antwort eine periodische Zeitentwicklung mit der Frequenz ω_α ,

$$\gamma^{(1)}(t) = \gamma^{(\alpha)} e^{i\omega_\alpha t} + \gamma^{(\alpha)*} e^{-i\omega_\alpha t}. \quad [3.8]$$

Die Bestimmungsgleichungen für die Dichtematrix-Antwort beliebiger Ordnung ergeben sich durch wiederholtes Differenzieren der Bewegungsgleichung [3.2a] und der Idempotenz-Bedingung [3.2b] nach dem Kopplungsparameter λ .⁴⁵ Im Falle einer elektrischen Dipolstörung, $\lambda v_r(t) = -\lambda \mu_e^m (e^{i\omega_\alpha t} + e^{-i\omega_\alpha t})$, $m \in \{x, y, z\}$, ist die lineare Antwort einer Einteilchengröße O aus $\gamma^{(\alpha)}$ gemäß

$$\langle\langle O; v_r \rangle\rangle_{\omega_\alpha} = \text{Tr} (O \gamma^{(\alpha)}) \quad [3.9]$$

berechenbar. Im Rahmen des Dichtematrix-Formalismus erhält man Komponenten dynamischer Polarisierbarkeiten,

$$\alpha^{mn}(\omega_\alpha) = -\langle\langle \mu_e^m; \mu_e^n \rangle\rangle_{\omega_\alpha}, \quad [3.10]$$

als lineare Antwort des elektrischen Dipoloperators.^{49–51} Analog lassen sich Komponenten der frequenzabhängigen optischen Rotation,

$$\beta^{mn}(\omega_\alpha) = -\langle\langle \mu_m^m; \mu_e^n \rangle\rangle_{\omega_\alpha}, \quad [3.11]$$

als lineare Antwort des magnetischen Dipoloperators μ_m erhalten.^{52,53}

3.2. Lineares TDKS-Responseproblem

Die statischen Kohn-Sham-Gleichungen,

$$F \varphi_{p\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{p\sigma} \varphi_{p\sigma}(\mathbf{r}), \quad [3.12]$$

definieren die Molekülorbitale (MO) des Grundzustandes $\varphi_{p\sigma}(\mathbf{r})$ und die Orbitalenergien $\epsilon_{p\sigma}$ für das Kohn-Sham (KS) System. Der zeitunabhängige effektive Hamilton-Operator (Fock-Operator)

$$F = \frac{1}{2} \mathbf{p}^2 + v_{\text{nuc}} + v_{\text{C}}[\rho^{(0)}] + v_{\text{xc}}[\rho^{(0)}] + c_{\text{x}} v_{\text{x}}^{\text{HF}}[\gamma^{(0)}] \quad [3.13]$$

enthält die stationäre Dichtematrix $\gamma^{(0)}$ und die entsprechende Elektronendichte $\rho^{(0)}$. Die MOs werden als Eigenfunktionen des S_z -Operators gewählt ($\sigma = \alpha, \beta$) und als reellwertig angenommen. Der üblichen Notation folgend, werden für allgemeine MOs die Indizes p, q, \dots , für besetzte Orbitale i, j, \dots und für virtuelle Orbitale a, b, \dots verwendet. Im LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals) werden die MOs als Linearkombination atomzentrierter Basisfunktionen (Atomorbitale, AOs) dargestellt,

$$\varphi_{p\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu p\sigma} \chi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad [3.14]$$

3. Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie für Raman-Intensitäten

In der Basis der Grundzustandsorbitale enthält die lineare Dichtematrix-Antwort nur Beiträge aus Produkten besetzter und virtueller Orbitale,⁴⁵

$$\gamma_{\sigma}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{ia} (X_{ia\sigma} \varphi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}') + Y_{ia\sigma} \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{a\sigma}(\mathbf{r}')) . \quad [3.15]$$

$\gamma^{(\alpha)}$ ist daher darstellbar als Vektor

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = |X, Y\rangle \quad [3.16]$$

auf dem Vektorraum

$$L = L_{\text{virt}} \times L_{\text{occ}} \oplus L_{\text{occ}} \times L_{\text{virt}} , \quad [3.17]$$

wobei L_{occ} und L_{virt} die Vektorräume der besetzten bzw. der virtuellen Orbitale bezeichnen.

Das lineare TDKS-Responseproblem^{45,54}

$$(\Lambda - \omega_{\alpha} \Delta) |X, Y\rangle = -|P, Q\rangle . \quad [3.18]$$

bestimmt die lineare Dichtematrix-Antwort. Für $\omega_{\alpha} = 0$ geht es in die statische CPKS-Gleichung (coupled perturbed KS) über. Die Operatoren Λ und Δ sind auf dem Vektorraum L durch

$$\Lambda = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} , \quad \Delta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad [3.19]$$

definiert, wobei die Matrizen der Orbitalrotationen ($A \pm B$) in der Basis der KS-Molekülorbitale folgende Matrixdarstellungen besitzen:

$$(A + B)_{ia\sigma jb\sigma'} = (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\sigma'} + 2(ia\sigma | jb\sigma') + 2f_{ia\sigma jb\sigma'}^{\text{xc}} - c_{\text{x}} \delta_{\sigma\sigma'} [(ja\sigma | ib\sigma) + (ab\sigma | ij\sigma)] , \quad [3.20a]$$

$$(A - B)_{ia\sigma jb\sigma'} = (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\sigma'} + c_{\text{x}} \delta_{\sigma\sigma'} [(ja\sigma | ib\sigma) - (ab\sigma | ij\sigma)] . \quad [3.20b]$$

Darin stellt

$$(pq\sigma | rs\sigma') = \int d^3r d^3r' \varphi_{p\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{q\sigma}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{r\sigma'}(\mathbf{r}') \varphi_{s\sigma'}(\mathbf{r}') \quad [3.21]$$

ein Elektronen-Wechselwirkungsintegral in der Mulliken-Schreibweise dar, und $f_{ia\sigma jb\sigma'}^{\text{xc}}$ bezeichnet ein Matrixelement des Austausch-Korrelations-Kerns $f_{\sigma\sigma'}^{\text{xc}}$, welcher in adiabatischer Näherung⁴⁵ als Funktionalableitung des statischen Austausch-Korrelations-Potentials erhalten werden kann,

$$f_{\sigma\sigma'}^{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta v_{\sigma}^{\text{xc}}(\mathbf{r})}{\delta \rho_{\sigma'}(\mathbf{r}')} . \quad [3.22]$$

3.3. Analytische Ableitungen dynamischer Polarisierbarkeiten

Die rechten Seiten des linearen TDKS-Responseproblems sind durch die Matrixelemente der elektromagnetischen Potentiale gegeben,

$$\begin{aligned}(P + Q)_{ia\sigma} &= 2(v^{(\alpha)})_{ia\sigma}, \\ (P - Q)_{ia\sigma} &= \frac{1}{c}(\mathbf{p}\mathbf{A}^{(\alpha)} + \mathbf{A}^{(\alpha)}\mathbf{p})_{ia\sigma}.\end{aligned}\tag{3.23}$$

Zur Berechnung dynamischer Polarisierbarkeiten α^{mn} muss die lineare Dichtematrix-Antwort $|X^m, Y^m\rangle$ für die Komponenten $m \in \{x, y, z\}$ des elektrischen Dipoloperators,

$$P_{ia\sigma}^m = Q_{ia\sigma}^m = \mu_{e,ia\sigma}^m,\tag{3.24}$$

bestimmt werden. Die Komponenten der dynamischen Polarisierbarkeit folgen anschließend aus

$$\alpha^{mn}(\omega_\alpha) = -\langle P^m, Q^m | X^n, Y^n \rangle.\tag{3.25}$$

Wenn der Wert des Frequenzparameters ω_α einen der Eigenwerte Ω_k des Operators Λ annimmt,

$$\Lambda |X_k, Y_k\rangle = \Omega_k \Delta |X_k, Y_k\rangle,\tag{3.26}$$

so wird der Operator $(\Lambda - \omega_\alpha \Delta)$ der Gl. [3.18] singulär.^{44,45,54,55} Die Eigenwerte Ω_k entsprechen den elektronischen Anregungsenergien des Systems, die Residuen $|X_k, Y_k\rangle$ der linearen Dichtematrix-Antwort an der Frequenz $\omega_\alpha = \Omega_k$ werden als Anregungsvektoren bezeichnet.

3.3. Analytische Ableitungen dynamischer Polarisierbarkeiten

Die lineare Dichtematrix-Antwort kann durch Lösen des linearen TDKS-Responseproblems, Gl. [3.18], oder äquivalent aus dem Variationsprinzip für das Funktional

$$\begin{aligned}F^{mm}[X^m, Y^m](\omega) &= \langle X^m, Y^m | (\Lambda - \omega \Delta) | X^m, Y^m \rangle \\ &+ \langle X^m, Y^m | P^m, Q^m \rangle + \langle P^m, Q^m | X^m, Y^m \rangle\end{aligned}\tag{3.27}$$

erhalten werden.^{56,57} $F^{mm}[X^m, Y^m](\omega)$ erweist sich als ein Spezialfall des Funktionals

$$\begin{aligned}F^{mn}[X^m, Y^m, X^n, Y^n](\omega) &= \langle X^m, Y^m | (\Lambda - \omega \Delta) | X^n, Y^n \rangle \\ &+ \langle X^m, Y^m | P^n, Q^n \rangle + \langle P^m, Q^m | X^n, Y^n \rangle,\end{aligned}\tag{3.28}$$

3. Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie für Raman-Intensitäten

welches bezüglich der Vektoren $\langle X^m, Y^m |, |X^n, Y^n \rangle$ stationär gemacht werden kann,

$$\frac{\delta F^{mn}(\omega)}{\delta \langle X^m, Y^m |} = (\Lambda - \omega \Delta) |X^n, Y^n \rangle + |P^n, Q^n \rangle = 0, \quad [3.29a]$$

$$\frac{\delta F^{mn}(\omega)}{\delta |X^n, Y^n \rangle} = \langle X^m, Y^m | (\Lambda - \omega \Delta) + \langle P^m, Q^m | = 0 \quad [3.29b]$$

und an seinem stationären Punkt in die negative mn -Komponente der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit $\alpha^{mn}(\omega)$ übergeht. Aus Gründen der einfacheren Notation wird hier eine unsymmetrische Formulierung des Funktionals $F^{mn}(\omega)$ verwendet; dagegen ist für Berechnungen die symmetrisierte Form $\tilde{F}^{mn}(\omega) = \frac{1}{2}(F^{mn}(\omega) + F^{nm}(\omega))$ vorteilhaft.

Die Stationarität des Funktionals $F^{mn}(\omega)$ bezüglich der Vektoren $\langle X^m, Y^m |, |X^n, Y^n \rangle$ macht es zum geeigneten Ausgangspunkt für die Berechnung analytischer Ableitungen nach einem Parameter ξ . Unter ξ wird hier vor allem eine kartesische Kernkoordinate verstanden, die nachfolgende Diskussion ist allerdings für beliebige Ableitungen gültig. $F^{mn}(\omega)$ ist allerdings nicht variationell bezüglich der KS-Molekülorbitale des Grundzustands, die im Allgemeinen auch von ξ abhängen. Durch Einführung zusätzlicher Multiplikatoren Z^{mn} und W^{mn} lässt sich $F^{mn}(\omega)$ zu einem Lagrange-Funktional erweitern,

$$\begin{aligned} L^{mn}[X^m, Y^m, X^n, Y^n, C, Z^{mn}, W^{mn}](\omega) \\ = F^{mn}[X^m, Y^m, X^n, Y^n](\omega) + \sum_{ia\sigma} Z_{ia\sigma}^{mn} F_{ia\sigma} - \sum_{pq\sigma, p \leq q} W_{pq\sigma}^{mn} (S_{pq\sigma} - \delta_{pq}), \end{aligned} \quad [3.30]$$

welches bezüglich aller Variationsparameter $X^m, Y^m, X^n, Y^n, C, Z^{mn}, W^{mn}$ stationär gemacht werden kann. Dieses Verfahren basiert einer Idee von Helgaker und Jørgensen⁵⁸ und wurde in ähnlicher Form für Ableitungen elektronischer Anregungsenergien angewandt.^{46, 56, 59}

Als Nebenbedingungen für die KS-Molekülorbitale treten die statischen Kohn-Sham-Gleichungen, Gl. [3.12], (in der kanonisch invarianten Form) und die Orthonormierungsbedingung auf,

$$\frac{\partial L^{mn}(\omega)}{\partial Z_{ia\sigma}^{mn}} = F_{ia\sigma} = 0, \quad [3.31a]$$

$$\frac{\partial L^{mn}(\omega)}{\partial W_{pq\sigma}^{mn}} = S_{pq\sigma} - \delta_{pq} = 0 \quad [3.31b]$$

mit den Fock-Matrixelementen $F_{pq\sigma}$ und Überlappungsintegralen $S_{pq\sigma}$,

$$F_{pq\sigma} = \int d^3r \varphi_{p\sigma}(\mathbf{r}) F \varphi_{q\sigma}(\mathbf{r}), \quad [3.32a]$$

$$S_{pq\sigma} = \int d^3r \varphi_{p\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{q\sigma}(\mathbf{r}). \quad [3.32b]$$

3.3. Analytische Ableitungen dynamischer Polarisierbarkeiten

Die Stationarität von $L^{mn}(\omega)$ bezüglich der MO-Koeffizienten $C_{\mu\rho\sigma}$ wird durch die Bedingung

$$\frac{\partial L^{mn}(\omega)}{\partial C_{\mu\rho\sigma}} = 0 \quad [3.33]$$

explizit eingeführt und legt die Lagrange-Multiplikatoren Z^{mn} und W^{mn} fest. Für die Herleitung der Bestimmungsgleichungen werden die Ableitungen, Gl. [3.33], zunächst in die MO-Basis transformiert,

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \frac{\partial L^{mn}(\omega)}{\partial C_{\mu\rho\sigma}} C_{\mu q\sigma} = 0 &= K_{pq\sigma}^{mn} + \sum_{ia\sigma'} Z_{ia\sigma'}^{mn} \sum_{\mu} \frac{\partial F_{ia\sigma'}}{\partial C_{\mu\rho\sigma}} C_{\mu q\sigma} \\ &- \sum_{rs\sigma, r \leq s} W_{rs\sigma'}^{mn} \sum_{\mu} \frac{\partial S_{rs\sigma'}}{\partial C_{\mu\rho\sigma}} C_{\mu q\sigma}, \end{aligned} \quad [3.34]$$

wobei die Hilfsgröße

$$K_{pq\sigma}^{mn} = \sum_{\mu} \frac{\partial F^{mn}(\omega)}{\partial C_{\mu\rho\sigma}} C_{\mu q\sigma} \quad [3.35]$$

die transformierten Ableitungen des Funktionals $F^{mn}(\omega)$ nach den MO-Koeffizienten enthält. Wertet man die Ableitungen in der MO-Basis getrennt für besetzte und virtuelle Orbitale aus, so ergeben sich vier Bedingungen,

$$K_{ij\sigma}^{mn} + H_{ij\sigma}^+[Z^{mn}] + W_{ij\sigma}^{mn}(1 + \delta_{ij}) = 0, \quad [3.36a]$$

$$K_{ia\sigma}^{mn} + \epsilon_{a\sigma} Z_{ia\sigma}^{mn} + H_{ia\sigma}^+[Z^{mn}] + W_{ia\sigma}^{mn} = 0, \quad [3.36b]$$

$$K_{ai\sigma}^{mn} + \epsilon_{i\sigma} Z_{ai\sigma}^{mn} + W_{ai\sigma} = 0, \quad [3.36c]$$

$$K_{ab\sigma}^{mn} + W_{ab\sigma}^{mn}(1 + \delta_{ab}) = 0, \quad [3.36d]$$

für die einzelnen Unterblöcke der Matrix K^{mn} . Die linearen Operatoren H^{\pm} sind in folgender Weise definiert:

$$\begin{aligned} H_{pq\sigma}^+[V] &= \sum_{rs\sigma'} \{2(pq\sigma|rs\sigma') + 2f_{pq\sigma rs\sigma'}^{xc} - c_x \delta_{\sigma\sigma'} [(ps\sigma|rq\sigma) + (pr\sigma|sq\sigma)]\} V_{rs\sigma'}, \\ H_{pq\sigma}^-[V] &= \sum_{rs\sigma'} \{c_x \delta_{\sigma\sigma'} [(ps\sigma|rq\sigma) - (pr\sigma|sq\sigma)]\} V_{rs\sigma'}. \end{aligned} \quad [3.37]$$

Aus Gl. [3.36] sind die Bestimmungsgleichungen für Z^{mn} und W^{mn} unmittelbar zugänglich. Subtraktion der Gl. [3.36c] von Gl. [3.36b] führt auf die Z-Vektor-Gleichung,

$$\sum_{jb\sigma'} (A + B)_{ia\sigma jb\sigma'} Z_{jb\sigma'}^{mn} = -(K_{ia\sigma}^{mn} - K_{ai\sigma}^{mn}) = -R_{ia\sigma}^{mn}, \quad [3.38]$$

3. Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie für Raman-Intensitäten

die einem statischen CPKS-Gleichungssystem äquivalent ist. Die rechte Seite

$$\begin{aligned}
R_{ia\sigma}^{mn} = & \left\{ \frac{1}{2} \sum_b \{ (X+Y)_{ib\sigma}^m H_{ab\sigma}^+ [(X+Y)^n] + (X-Y)_{ib\sigma}^m H_{ab\sigma}^- [(X-Y)^n] \} \right. \\
& - \frac{1}{2} \sum_j \{ (X+Y)_{ja\sigma}^m H_{ji\sigma}^+ [(X+Y)^n] + (X+Y)_{ja\sigma}^m H_{ji\sigma}^- [(X-Y)^n] \} \\
& + \sum_b (X+Y)_{ib\sigma}^m (P+Q)_{ab\sigma}^n - \sum_j (X+Y)_{ja\sigma}^m (P+Q)_{ji\sigma}^n \left. \right\} + (m \leftrightarrow n) \\
& + H^+[T^{mn}] + 2 \sum_{jb\sigma'kc\sigma''} g_{ia\sigma jb\sigma'kc\sigma''}^{xc} (X+Y)_{jb\sigma'}^m (X+Y)_{kc\sigma''}^n
\end{aligned} \tag{3.39}$$

enthält die unrelaxierten Dichtematrizen

$$\begin{aligned}
T_{ij\sigma}^{mn} &= -\frac{1}{2} \sum_a [(X+Y)_{ia\sigma}^m (X+Y)_{ja\sigma}^n + (X-Y)_{ia\sigma}^m (X-Y)_{ja\sigma}^n], \\
T_{ab\sigma}^{mn} &= \frac{1}{2} \sum_i [(X+Y)_{ia\sigma}^m (X+Y)_{ib\sigma}^n + (X-Y)_{ia\sigma}^m (X-Y)_{ib\sigma}^n], \\
T_{ia\sigma}^{mn} &= T_{ai\sigma}^{mn} = 0
\end{aligned} \tag{3.40}$$

sowie Matrixelemente der zweiten Funktionalableitung des Austausch-Korrelations-Potentials,

$$g_{\sigma\sigma'\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \frac{\delta v_{\sigma}^{xc}(\mathbf{r})}{\delta \rho_{\sigma'}(\mathbf{r}') \delta \rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'')} . \tag{3.41}$$

($m \leftrightarrow n$) symbolisiert die Vertauschung der Indizes m, n im Ausdruck in geschweiften Klammern. Die verbleibenden Bedingungen der Gl. [3.36] legen die energiegewichteten Dichtematrizen $W_{pq\sigma}^{mn}$ fest,

$$\begin{aligned}
W_{ij\sigma}^{mn} &= \frac{1}{1 + \delta_{ij}} \left(\left\{ \frac{1}{2} \sum_a \omega [(X+Y)_{ia\sigma}^m (X-Y)_{ja\sigma}^n + (X-Y)_{ia\sigma}^m (X+Y)_{ja\sigma}^n] \right. \right. \\
& - \frac{1}{2} \sum_a \epsilon_{a\sigma} [(X+Y)_{ia\sigma}^m (X+Y)_{ja\sigma}^n + (X-Y)_{ia\sigma}^m (X-Y)_{ja\sigma}^n] \left. \right\} + (m \leftrightarrow n) \\
& + H_{ij\sigma}^+[P^{mn}] + 2 \sum_{kc\sigma'ld\sigma''} g_{ij\sigma kc\sigma'ld\sigma''}^{xc} (X+Y)_{kc\sigma'}^m (X+Y)_{ld\sigma''}^n \left. \right), \\
W_{ab\sigma}^{mn} &= \frac{1}{1 + \delta_{ab}} \left(\left\{ \frac{1}{2} \sum_i \omega [(X+Y)_{ia\sigma}^m (X-Y)_{ib\sigma}^n + (X-Y)_{ia\sigma}^m (X+Y)_{ib\sigma}^n] \right. \right. \\
& + \frac{1}{2} \sum_i \epsilon_{i\sigma} [(X+Y)_{ia\sigma}^m (X+Y)_{ib\sigma}^n + (X-Y)_{ia\sigma}^m (X-Y)_{ib\sigma}^n] \left. \right\} + (m \leftrightarrow n) \left. \right), \\
W_{ia\sigma}^{mn} &= \left\{ \frac{1}{2} \sum_j \{ (X+Y)_{ja\sigma}^m H_{ji\sigma}^+ [(X+Y)^n] + (X-Y)_{ja\sigma}^m H_{ji\sigma}^- [(X-Y)^n] \} \right. \\
& + \sum_j (X+Y)_{ja\sigma}^m (P+Q)_{ji\sigma}^n \left. \right\} + (m \leftrightarrow n) + \epsilon_{i\sigma} Z_{ia\sigma}^{mn} .
\end{aligned} \tag{3.42}$$

3.3. Analytische Ableitungen dynamischer Polarisierbarkeiten

Mit der Kenntnis der Dichtematrizen T^{mn} , Z^{mn} und W^{mn} können die Ableitungen der dynamischen Polarisierbarkeit berechnet werden. Gemäß der Definition, Gl. [3.30], sind sie durch die negativen Ableitungen des Funktionals $L^{mn}(\omega)$ am stationären Punkt gegeben. Die variationelle Stabilität stellt sicher, dass die Ableitungen von $L^{mn}(\omega)$ keine abgeleiteten Dichtematrizen, sondern nur Ableitungen der Integrale enthalten, die durch einen hochgestellten Index ξ gekennzeichnet sind. Nach der Transformation in die AO-Basis ergibt sich die Ableitung der mn -Komponente der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit aus

$$\begin{aligned}
 -[\alpha^\xi(\omega)]^{mn} &= \frac{\partial L^{mn}(\omega)}{\partial \xi} = \sum_{\mu\nu\sigma} h_{\mu\nu}^\xi P_{\mu\nu\sigma}^{mn} - \sum_{\mu\nu\sigma} S_{\mu\nu}^\xi W_{\mu\nu\sigma}^{mn} + \sum_{\mu\nu\sigma} v_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}(\xi)} P_{\mu\nu\sigma}^{mn} \\
 &+ \sum_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'} (\mu\nu|\kappa\lambda)^\xi \Gamma_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'}^{mn} + \sum_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'} f_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'}^{\text{xc}(\xi)} (X+Y)_{\mu\nu\sigma}^m (X+Y)_{\kappa\lambda\sigma'}^n \quad [3.43] \\
 &+ 2 \sum_{\mu\nu\sigma} \{ (\mu_e^n)_{\mu\nu}^\xi (X+Y)_{\mu\nu\sigma}^m + (\mu_e^m)_{\mu\nu}^\xi (X+Y)_{\mu\nu\sigma}^n \}.
 \end{aligned}$$

Sie enthält abgeleitete Matrixelemente des Eielektronen-Fock-Operators $h = \frac{1}{2}\mathbf{p}^2 + v_{\text{nuc}}$, Ableitungen der Überlappungsintegrale, der Elektronen-Wechselwirkungsintegrale und der Matrixelemente des Austausch-Korrelations-Potentials und -Kerns. Der Index (ξ) zeigt an, dass die Ableitungen bei festgehaltenen MO-Koeffizienten berechnet werden. Die gleichen Ableitungen treten im Ausdruck für den Gradienten der elektronischen Anregungsenergie^{46,56} auf. Zusätzlich hängt die Polarisierbarkeitsableitung von den abgeleiteten Matrixelementen der äußeren Störung ab. Die relaxierten Dichtematrizen P_σ^{mn} ergeben sich in der AO-Basis aus

$$P_{\mu\nu\sigma}^{mn} = T_{\mu\nu\sigma}^{mn} + Z_{\mu\nu\sigma}^{mn}, \quad [3.44]$$

und die effektive Zweiteilchen-Dichtematrix,

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'}^{mn} &= P_{\mu\nu\sigma}^{mn} D_{\kappa\lambda\sigma'} + (X+Y)_{\mu\nu\sigma}^m (X+Y)_{\kappa\lambda\sigma'}^n \\
 &- \frac{1}{2} c_x \delta_{\sigma\sigma'} [P_{\mu\lambda\sigma}^{mn} D_{\kappa\nu\sigma'} + P_{\mu\kappa\sigma}^{mn} D_{\lambda\nu\sigma'}] \\
 &+ (X+Y)_{\mu\lambda\sigma}^m (X+Y)_{\kappa\nu\sigma'}^n + (X+Y)_{\mu\kappa\sigma}^m (X+Y)_{\lambda\nu\sigma'}^n \\
 &+ (X-Y)_{\mu\lambda\sigma}^m (X-Y)_{\kappa\nu\sigma'}^n + (X-Y)_{\mu\kappa\sigma}^m (X-Y)_{\lambda\nu\sigma'}^n, \quad [3.45]
 \end{aligned}$$

separiert in Produkte von Einteilchengrößen, wobei D_σ die Dichtematrix des Grundzustandes in der AO-Basis angibt.

3. Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie für Raman-Intensitäten

4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen

4.1. Analytische Polarisierbarkeitsableitungen

Die Verwendung des Lagrange-Formalismus ist entscheidend für eine effiziente Berechnung der dynamischen Polarisierbarkeitsableitungen. Im Ausdruck für den Gradienten treten auf Grund der variationellen Stabilität des Lagrange-Funktional $L^{mn}(\omega)$ keine Ableitungen der MO-Koeffizienten $C_{\mu p \sigma}^{\xi}$ auf, deren Berechnung die Lösung von $3N_K$ CPKS-Gleichungen erfordern würde, wobei N_K die Zahl der Atomkerne angibt. Dieser hohe Aufwand kann in der Lagrange-Formulierung zu den Kosten *einer* Z-Vektor-Gleichung pro Polarisierbarkeitskomponente eliminiert werden. Die abgeleiteten MO-Koeffizienten $C_{\mu p \sigma}^{\xi}$ treten zwar als Zwischengrößen in der Kraftkonstantenrechnung auf, jedoch bietet die unabhängige Auswertung der Kraftkonstanten und der Polarisierbarkeitsableitungen erhebliche rechnerische Vorteile. So können in den Berechnungen der Polarisierbarkeitsableitungen größere Basissätze mit möglicher diffuser Augmentierung eingesetzt werden, während sie für Kraftkonstantenrechnungen meist nicht benötigt werden, aber den Rechenaufwand massiv erhöhen.

Die Auswertung der Ableitungen der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit weist viele Parallelen zu der Berechnung des Gradienten der Anregungsenergie^{46,56} auf. Im Unterschied zum Letzteren müssen für die Berechnung der Polarisierbarkeitsableitungen bis zu sechs Dichtematrizen gleichzeitig verarbeitet werden, die im Allgemeinen nicht totalsymmetrisch sind. Darüber hinaus sind zusätzliche Beiträge der äußeren Störungen $(P + Q)^{m/n}$ zu der Z-Vektor-Gleichung und dem Gradienten zu berücksichtigen. Durch Abstraktion und Vereinheitlichung der einzelnen Schritte konnte ein gemeinsamer Algorithmus zur Berechnung analytischer Gradienten der Anregungsenergie und der dynamischen Polarisierbarkeiten erhalten werden. Die gegenwärtige Implementierung im EGRAD Modul⁵⁶ des Programmpakets TURBOMOLE⁶⁰ ermöglicht die Berechnung der Ab-

4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen

leitungen der statischen und dynamischen Polarisierbarkeiten im Rahmen von TDDFT mit lokalen (local density approximation, LDA), gradienten-korrigierten (generalized gradient approximation, GGA) und Hybridfunktionalen sowie im Rahmen von TDHF. Für die reinen Dichtefunktionale (LDA und GGA) ist die RI- J -Näherung (resolution of the identity)⁶¹⁻⁶³ zur effizienten Auswertung der Coulomb-Beiträge einsetzbar. Effektive Kernpotentiale (effective core potentials, ECP) stehen zur Beschreibung der Rumpfelektronen schwerer Atome zur Verfügung.

Im Abschnitt 4.2 wird die vereinheitlichte Implementierung der Ableitungen der Anregungsenergie und der elektronischen Polarisierbarkeit vorgestellt. Es wird auf algorithmische Weiterentwicklungen im Zusammenhang mit der Berechnung der Polarisierbarkeitsableitungen eingegangen. Im Abschnitt 4.4 werden die Effizienzaspekte der Implementierung und das Skalenverhalten der Rechenschritte diskutiert. Der Abschnitt 4.5 enthält einen Vergleich der berechneten Raman-Intensitäten ausgewählter Moleküle mit experimentellen Daten und bisherigen theoretischen Ergebnissen.

4.2. Implementierung

Die vorliegende Arbeit knüpft an die Implementierungen der elektronischen Polarisierbarkeiten im Modul ESCF⁵⁵ und der analytischen Gradienten von Anregungsenergien im Modul EGRAD⁵⁶ des Programmpakets TURBOMOLE⁶⁰ an und erweitert sie. Wesentliche Modifikationen betreffen die Symmetriehandlung und Erweiterungen auf mehrere gleichzeitig zu verarbeitende Dichtematrizen und Gradienten, Reorganisation und Neugestaltung der Matrixtransformationen und Matrixmultiplikationen sowie Implementierung der zusätzlichen Beiträge der äußeren Störungen zu der Z -Vektor-Gleichung und dem Gradienten. Der Algorithmus für Ableitungen der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit gliedert sich in drei Hauptteile:

1. Berechnung der Vektoren $|X^{m/n}, Y^{m/n}\rangle$;
2. Aufstellung der rechten Seiten R^{mn} und Lösung der Z -Vektor-Gleichungen, Berechnung der Relaxationsbeiträge zu P^{mn} und W^{mn} ;
3. Auswertung der Gradienten $\frac{\partial}{\partial \xi} L^{mn}(\omega)$.

Die Realisierung der einzelnen Schritte im Programm EGRAD ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt.

Die Programmteile zur Berechnung der Vektoren $|X^{m/n}, Y^{m/n}\rangle$ und Z -Vektoren Z^{mn} verwenden die existierenden effizienten Lösungsverfahren für das TDKS-Responseproblem und typgleiche lineare Gleichungssysteme.^{55,57} Diese Verfahren beruhen auf Lösung

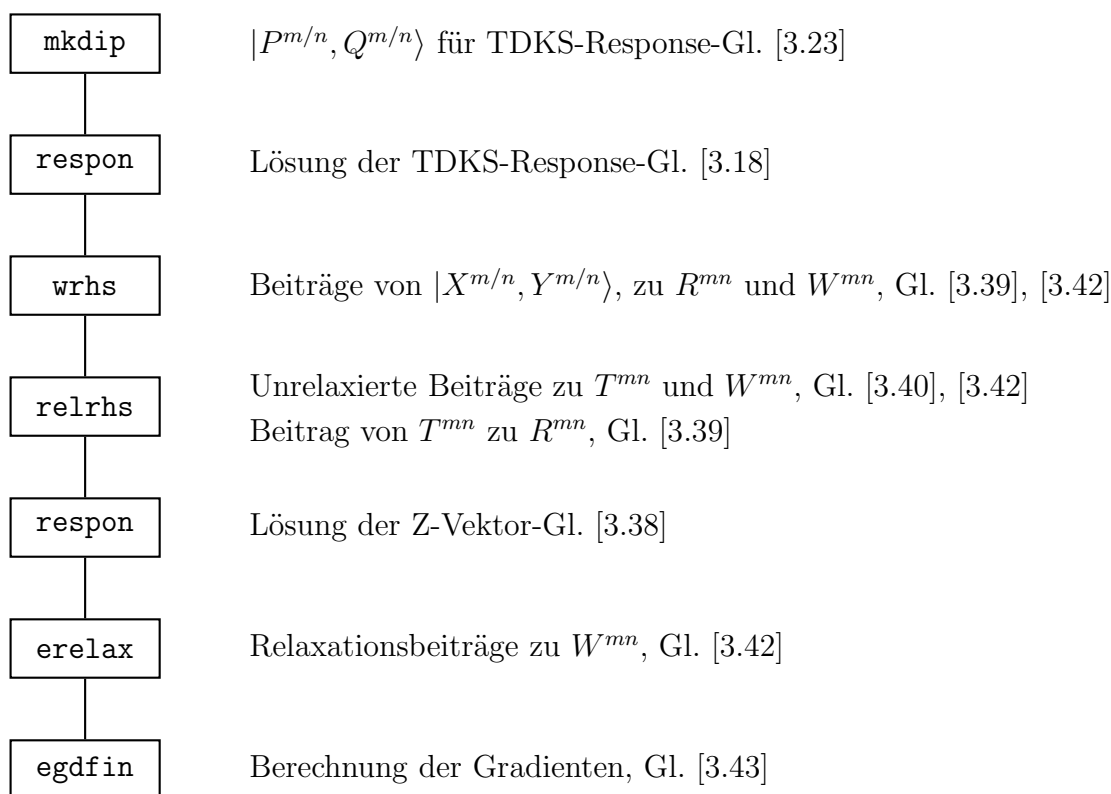


Abbildung 4.1: Struktur des Programms EGRAD

linearer Gleichungssysteme auf einem iterativ vergrößerten Unterraum, wobei die Berechnung der Matrix-Vektor-Produkte $(A \pm B)(X \pm Y)$ für die Testvektoren $|X, Y\rangle$ in der Basis der Atomorbitale den zeitbestimmenden Schritt darstellt. Diese Operationen sind mit der Fock-Matrix-Konstruktion gleichwertig⁶⁴ und können mit demselben günstigen Skalenverhalten durchgeführt werden. Für den Coulomb-Teil der Matrizen $(A \pm B)$ kann eine asymptotische Skalierung von $\mathcal{O}(N^2)$ erreicht werden, wobei N die Zahl der Basisfunktionen angibt. Der Beitrag des Austausch-Korrelations-Kerns $f_{\sigma\sigma'}^{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ lässt sich für (semi-)lokale Austausch-Korrelations-Funktionale durch numerische Integration auf atomzentrierten Integrationsgittern⁶⁵ sehr effizient auswerten; das Skalenverhalten dafür ist nahezu linear.⁶⁶

Für die rechten Seiten R^{mn} der Z-Vektor-Gleichungen und die relaxierten Dichtematrizen P^{mn} und W^{mn} ist die Formulierung in der Basis der KS-Molekülorbitale zweckmäßig. In dieser Darstellung zerfallen die Matrizen in Blöcke mit zwei besetzten Orbitalen (Orbitalindizes ij), je einem besetzten und einem virtuellen Orbital (ia) bzw. zwei virtuellen Orbitalen (ab), welche separat behandelt werden können (vgl. Gl. [3.40], [3.39] und [3.42]). Die Methoden zur Berechnung der einzelnen Terme weisen viele Gemeinsamkeiten

4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen

ten auf und lassen sich auf drei Klassen von Operationen zurückführen:

1. Auswertung der Operator-Matrixelemente in der AO-Basis. Die Matrixdarstellung der Operatoren H^\pm , Gl. [3.37], entspricht dem nichtdiagonalen Teil der Matrizen $(A \pm B)$. Die Matrixelemente des Störoperators $(P + Q)^{m/n}$ sind Integrale über Eielektronen-Operatoren und lassen sich analog den rechten Seiten der TDKS-Responsegleichungen berechnen;
2. Transformationen MO \rightarrow AO und AO \rightarrow MO für Besetzt–Besetzt- (ij), Besetzt–Virtuell- (ia) und Virtuell–Virtuell- (ab) Matrixblöcke;
3. Symmetrie-geblockte Matrixmultiplikationen in der MO-Basis.

Die Bildung der Matrixelemente der H^\pm -Operatoren ist der Auswertung der Matrixvektor-Produkte sehr ähnlich und kann nach denselben Verfahren erfolgen. Die Matrixtransformationen zwischen den Basen der MOs und der AOs werden jedoch im Unterschied zu den TDKS-Responsegleichungen nicht nur für die Besetzt–Virtuell-Blöcke der MO-Größen benötigt, sondern auch für die Besetzt–Besetzt- und Virtuell–Virtuell-Teile. Der Rechenaufwand für die Transformationen skaliert wie $\mathcal{O}(N^3)$ mit der Zahl der Basisfunktionen; der Vorfaktor ist allerdings sehr niedrig, so dass die Gesamtrechnzeit bis zur einer Systemgröße von einigen Tausend Basisfunktionen nicht merklich beeinflusst wird. Die ebenfalls mit $\mathcal{O}(N^3)$ skalierenden Matrixmultiplikationen können mit Hilfe der Hardware-optimierten Standard-Routinen (basic linear algebra subroutines, BLAS) sehr effizient durchgeführt werden und sind bis zu sehr großen Systemen nicht zeitkritisch.

Das Vorgehen ist in der Abb. 4.2 am Beispiel des Beiträge $\sum_j (X \pm Y)_{ja\sigma}^m H_{ji\sigma}^\pm [(X \pm Y)^n]$ zu den Besetzt–Virtuell-Elementen der Matrizen W^{mn} und der rechten Seiten R^{mn} exemplarisch gezeigt (vgl. dazu Gl. [3.39] und Gl. [3.42]). Im ersten Schritt werden die Vektoren $(X \pm Y)^n$ aus der MO-Basis in die AO-Basis transformiert. Die AO-Vektoren werden anschließend für die Auswertung der Matrixelemente der Operatoren H^\pm in der AO-Basis verwendet. Im letzten Schritt werden die Matrixelemente von H^\pm in die MO-Basis zurücktransformiert und sofort mit den Vektoren $(X \pm Y)^m$ multipliziert. Ähnlich erfolgt die Berechnung der Beiträge des elektrischen Störoperators $\sum_j (X + Y)_{ja\sigma}^n (P + Q)_{ji\sigma}^m$, die rechts in Abb. 4.2 dargestellt ist. Die Dipolmatrixelemente in AO-Basis, $(P + Q)_{\mu\nu}^m$, werden durch Gauß-Hermite-Quadratur erzeugt und sofort in die MO-Basis transformiert. Die Beiträge zu W^{mn} und R^{mn} werden schließlich durch Multiplikation in der MO-Basis berechnet.

Die Erweiterung der Gradientenverarbeitung auf den Fall mehrerer Ableitungen stellt für die integral-getriebenen Gradientenverfahren keine prinzipielle Schwierigkeit dar. Die

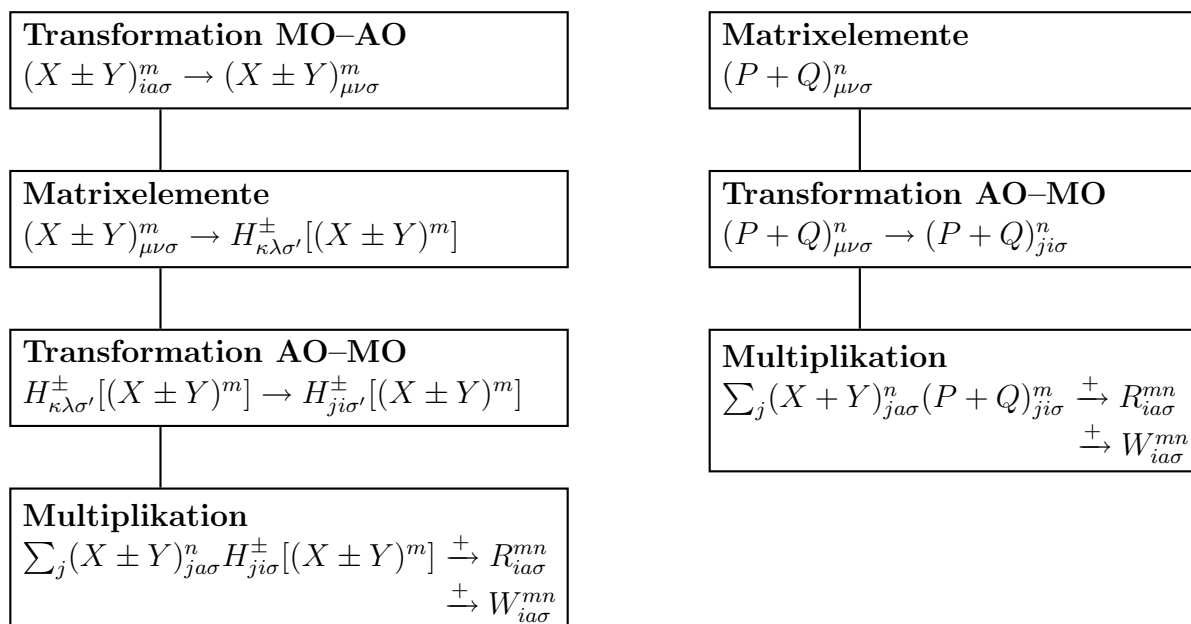


Abbildung 4.2: Berechnungsschemata für $\sum_j (X \pm Y)_{ja\sigma}^m H_{ji\sigma}^\pm [(X \pm Y)^n]$ (links) und $\sum_j (X \pm Y)_{ja\sigma}^m (P + Q)_{ji\sigma}^n$ (rechts)

effektiven Zweiteilchen-Dichtematrizen $\Gamma_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'}^{mn}$ brauchen nicht explizit aufgestellt zu werden, sondern werden für die nichtverschwindenden Integrale $(\mu\nu|\kappa\lambda)^\xi$ direkt aus den Einteilchen-Dichtematrizen D_σ , P_σ^{mn} und $(X + Y)_\sigma^{m/n}$ erzeugt und simultan mit den abgeleiteten Elektronen-Wechselwirkungsintegralen $(\mu\nu|\kappa\lambda)^\xi$ multipliziert.

4.3. Symmetriehandlung

Die möglichst umfassende Ausnutzung der molekularen Punktgruppensymmetrie ist eine wesentliche Voraussetzung für effiziente quantenchemische Berechnungen. Der Rechenaufwand kann durch Verwendung symmetrie-inäquivalenter Elemente und Berücksichtigung der Symmetrie-Auswahlregeln um den Faktor $1/g$ und mehr verringert werden, wobei g die Punktgruppenordnung angibt. Für symmetrie-adaptierte Größen lässt sich durch Symmetrieblockung ebenso eine Speicherplatzersparnis um den Faktor $1/g$ erreichen. Bei Berechnungen der Polarisierbarkeiten und ihrer Ableitungen wird eine konsequente Symmetrienausnutzung durch den Übergang von der kartesischen zur symmetrie-adaptierten Darstellung der Komponenten des Dipolmoments und der Polarisierbarkeit in der molekularen Punktgruppe \mathcal{G} ermöglicht. Das garantiert, dass die auftretenden Dichtematrizen nach irreduziblen Darstellungen von \mathcal{G} transformieren.

Um die Symmetrieeigenschaften der Molekülorbitale explizit zu machen, wird im Fol-

4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen

genden der MO-Index $p\sigma$ durch $(p\gamma_p)\sigma$ ersetzt, wobei p die nichtäquivalenten MOs der irreduziblen Darstellung Γ_p von \mathcal{G} bezeichnet und γ_p die Komponente (Spalte) der Darstellung angibt. Die Matrix U , die z. B. einem Vektor $(X+Y)^m$ entspricht, transformiere sich nach der Darstellung Γ_u von \mathcal{G} . Dann besitzt U in der MO-Basis nur solche nichtverschwindenden Elemente $U_{(p\gamma_p)(q\gamma_q)\sigma}$, die der Auswahlregel

$$\Gamma_1 \subseteq \Gamma_u \otimes \Gamma_p \otimes \Gamma_q \quad [4.1]$$

genügen. Für abelsche Gruppen ist die Basis der Produkte von Molekülorbitalen bereits irreduzibel. Im Falle von nichtabelschen Punktgruppen kann die Matrixdimension durch Clebsch-Gordan-Reduktion weiter verkleinert werden:

$$U_{(pq\lambda_u)\sigma} = \frac{1}{\dim(\Gamma_u)} \sum_{\gamma_u \gamma_p \gamma_q} \left(\begin{array}{c|cc} \Gamma_u & \Gamma_p & \Gamma_q \\ \gamma_u & \gamma_p & \gamma_q \end{array} \right) U_{(p\gamma_p)(q\gamma_q)\sigma}. \quad [4.2]$$

Die irreduziblen Tensoren $(pq\lambda_u)$, die sich nach der Darstellung Γ_u transformieren, stellen eine symmetrie-adaptierte Basis für die Matrix U dar; $U_{(pq\lambda_u)\sigma}$ sind die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten. λ_u gibt den Index der inäquivalenten Γ_u -Darstellungen im direkten Produkt $\Gamma_p \otimes \Gamma_q$ an, falls \mathcal{G} nicht einfach-reduzibel ist, z. B. für I oder I_h .

Die Transformation der Matrix U aus der Basis der AOs in die MO-Basis kann als ein zweistufiger Prozess dargestellt werden. Im ersten Schritt wird die Matrix in die Basis der Produkte von MOs transformiert,

$$U_{(p\gamma_p)(q\gamma_q)\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} U_{\mu\nu\sigma} (C_{\mu(p\gamma_p)\sigma} C_{\nu(q\gamma_q)\sigma} \pm C_{\mu(q\gamma_q)\sigma} C_{\nu(p\gamma_p)\sigma}). \quad [4.3]$$

+ ist für symmetrische Matrizen, – für antisymmetrische anzuwenden. Bei nichtabelschen Gruppen schließt sich die Transformation in die Basis der irreduziblen Tensoren, Gl. [4.2], an. Die MO–AO-Transformation erfolgt analog, wobei bei nichtabelschen Gruppen die Matrix U zunächst in die reduzible Basis der MO-Produkte gemäß

$$U_{(p\gamma_p)(q\gamma_q)\sigma} = \sum_{\gamma_u \lambda_u} \left(\begin{array}{c|cc} \Gamma_u & \Gamma_p & \Gamma_q \\ \gamma_u & \gamma_p & \gamma_q \end{array} \right) U_{(pq\lambda_u)\sigma} \quad [4.4]$$

entpackt werden muss. Die beschriebenen Transformationsmethoden für den Fall Besetzt-Virtueller Matrixblöcke fanden bereits in der Lösung des TDKS-Responseproblems Anwendung; in der vorliegenden Arbeit wurden sie auf den Fall der Besetzt–Besetzt- und Virtueller–Virtueller-Matrixblöcke ausgedehnt.

Die Berechnung der unrelaxierten Dichtematrizen T^{mn} und W^{mn} sowie des Terms $\sum_j (X \pm Y)_{ja\sigma}^m H_{ji\sigma}^\pm [(X \pm Y)^n]$ und ähnlicher Beiträge erfordert Matrixmultiplikationen

in der MO-Basis. Besonders günstig ist die Multiplikation direkt in der Basis irreduzibler Tensoren auszuführen,

$$W_{(pr\lambda_w)\sigma} = \sum_{\lambda_u\lambda_v} \sum_q M_{\lambda_v\lambda_u\lambda_w} V_{(pq\lambda_v)\sigma} U_{(qr\lambda_u)\sigma}, \quad [4.5]$$

wobei die Transformationen in die reduzible Basis vermieden werden können. M stellt die Matrix der Symmetriefaktoren für die gegebenen irreduziblen Darstellungen der Molekülorbitale $\Gamma_p, \Gamma_q, \Gamma_r$ und der Matrizen $\Gamma_u, \Gamma_v, \Gamma_w$ dar und setzt sich aus Produkten von Clebsch-Gordan-Koeffizienten zusammen,

$$M_{\lambda_v\lambda_u\lambda_w} = \frac{1}{\dim(\Gamma_w)} \sum_{\substack{\gamma_u\gamma_v\gamma_w \\ \gamma_p\gamma_q\gamma_r}} \begin{pmatrix} \Gamma_w & \Gamma_p & \Gamma_r \\ \gamma_w & \lambda_w & \gamma_p & \gamma_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_v & \Gamma_p & \Gamma_q \\ \gamma_v & \lambda_v & \gamma_p & \gamma_q \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \Gamma_u & \Gamma_q & \Gamma_r \\ \gamma_u & \lambda_u & \gamma_q & \gamma_r \end{pmatrix} N_{(\Gamma_u\gamma_u)(\Gamma_v\gamma_v)(\Gamma_w\gamma_w)}. \quad [4.6]$$

Die Matrix der Symmetriefaktoren muss nur einmal pro Symmetrieblock berechnet werden und reduziert sich bei einfach reduzierbaren Punktgruppen auf einen Skalar. Die Koeffizienten $N_{(\Gamma_u\gamma_u)(\Gamma_v\gamma_v)(\Gamma_w\gamma_w)}$ zwischen den irreduziblen Darstellungen der Matrizen U, V und W sind durch das Symmetrieverhalten des Dipolmoments und der Polarisierbarkeitstensors in \mathcal{G} eindeutig festgelegt und können zu Beginn des Programms bereitgestellt werden.

4.4. Zeitmessungen

Die numerisch intensiven Schritte in der Berechnung der Polarisierbarkeitsableitungen, darunter die Berechnung der Elektronen-Wechselwirkungsintegrale, die Auswertung der Dichtefunktionalbeiträge sowie die Operationen der linearen Algebra (Transformationen und Matrixmultiplikationen), hängen in sehr unterschiedlicher Weise von der Zahl der Basisfunktionen ab. Dadurch definieren sie Bereiche von Systemgrößen, in denen der Rechenaufwand einzelner Beiträge dominant ist und die Skalierung der Gesamtlaufzeiten bestimmt. Das Ziel der integral-direkten Verfahren ist es, die Integralauswertung zum zeitbestimmenden Schritt zu machen und durch effiziente Abschätzungen die asymptotische Skalierung von $\mathcal{O}(N^2)$ zu erreichen. Analog wird bei der Auswertung der Austausch-Korrelationsbeiträge die asymptotische Skalierung von $\mathcal{O}(N)$ auf Grund der (semi-)lokalen Natur der Austausch-Korrelations-Funktionale angestrebt.

Die Laufzeiten des EGRAD Moduls für die Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen einer Reihe von Alanin-Oligomeren Ala_n ($n = 2-12$) sind in der Abb. 4.3 aufgeführt.

4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen

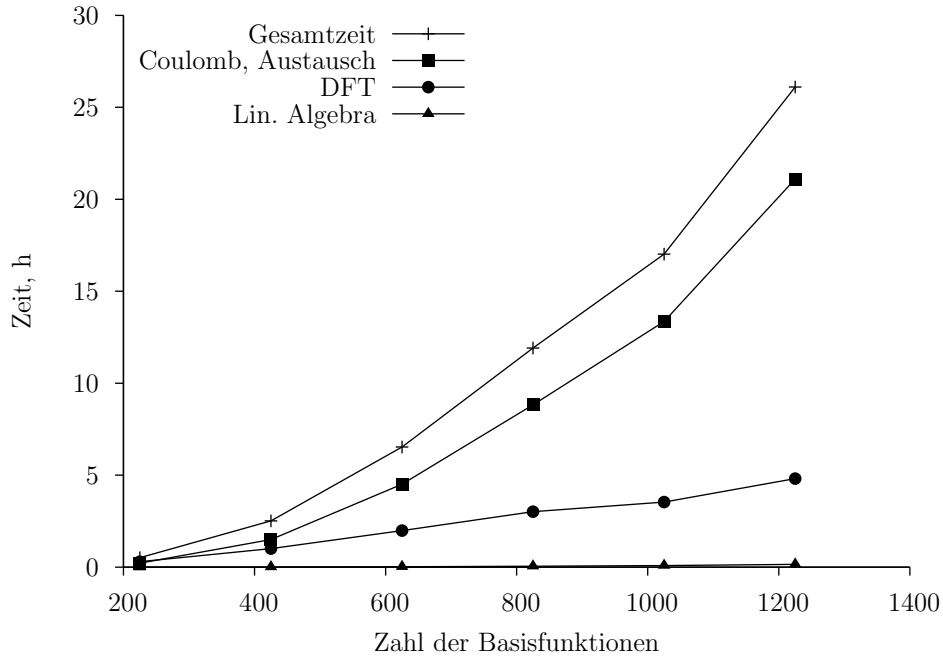


Abbildung 4.3: Rechenzeiten für Polarisierbarkeitsableitungen (in h) der Alanin-Oligomere Ala_n ($n = 2 - 12$) mit dem PBE0 Funktional und SVP Basissätzen.

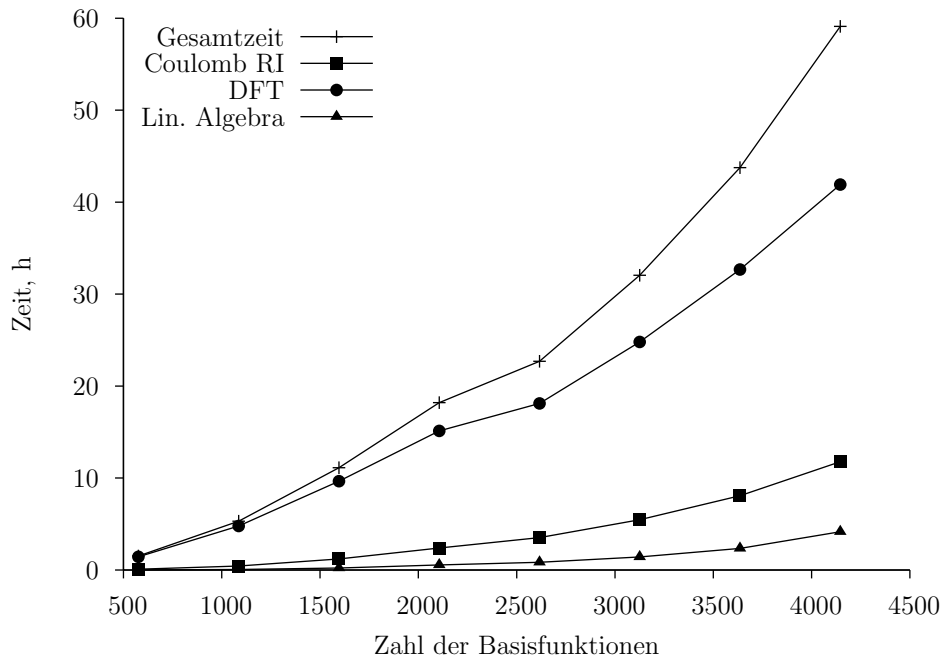


Abbildung 4.4: Rechenzeiten für Polarisierbarkeitsableitungen (in h) der Alanin-Oligomere Ala_n ($n = 2 - 16$) in der RI- J -Näherung mit dem BP86 Funktional und TZVPP Basissätzen.

Alle Rechnungen wurden auf Einzelprozessor-Computern mit 2.2 GHz AMD Opteron CPUs und 1 bzw. 2 GB Hauptspeicher durchgeführt. Die angegebenen Zeiten sind stets Wallclock-Zeiten. Es wurden das parameterfreie Hybrid-Funktional PBE0⁶⁷ und Basissätze von SVP-Qualität⁶⁸ verwendet. Für die numerische Integration der Austausch-Korrelationsbeiträge wurden atomzentrierte Quadraturgitter⁶⁵ der Größe 4 eingesetzt. Die Rechnungen wurden im voll direkten Modus ausgeführt, bei dem keine Integrale auf Festplatte gespeichert werden. Als Anregungsfrequenz wurde $\omega_0 = 20\,492\text{ cm}^{-1}$ (488.0 nm) angenommen. Die Programmlaufzeiten sind durch die Auswertung der Elektronenwechselwirkungsintegrale für die Coulomb- und Austauschbeiträge bestimmt, die bis zu 80 % der Gesamtrechenzeit ausmachen. Ihr Skalenverhalten kommt bei einem Exponenten von 2.32 dem asymptotischen Grenzwert schon recht nahe. Zusammen mit den DFT-Beiträgen, deren Berechnung schwach superlinear skaliert, tragen sie über 99 % zur Gesamtrechenzeit bei. Der relative Rechenaufwand der linearen Algebra (Transformationen und Matrixmultiplikationen) ist für die betrachteten Systemgrößen verschwindend gering.

Mit Hilfe der RI- J -Näherung lässt sich der Rechenaufwand für die Berechnung der Coulomb-Terme um den Faktor 10–20 verringern. Bei reinen Dichtefunktionalen verkürzt sich dadurch die Gesamtrechenzeit um den Faktor 3–5, wobei die Auswertung der Dichtefunktionalbeiträge zeitbestimmend wird. In Abb. 4.4 sind die Rechenzeiten von Polarisierbarkeitsableitungen der Alanin-Oligomere Ala_n ($n = 2 - 16$) für die Anregungsfrequenz $\omega_0 = 20\,492\text{ cm}^{-1}$ (488.0 nm) dargestellt. In den Rechnungen wurden das Becke-Perdew Funktional (BP86)^{69,70} und TZVPP Basissätze⁷¹ sowie zugehörige Auxiliärbasissätze⁷² verwendet. Keine Dreizentren-Integrale wurden im Hauptspeicher gehalten. Für die betrachteten Oligopeptide ist die Auswertung der DFT-Beiträge zeitbestimmend, auf Grund des niedrigen Skalenfaktors von 1.62 nimmt der relative Anteil der DFT-Beiträge gegenüber der Integralberechnung allerdings mit der Systemgröße ab. Da die Einführung der RI- J -Näherung Berechnungen an größeren Systemen ermöglicht, steigt ebenfalls der relative Anteil der Unterprogramme der linearen Algebra an der Gesamtrechenzeit an, da deren Rechenaufwand wie $\mathcal{O}(N^3)$ skaliert. Für die Systeme mit bis zu 5000 Basisfunktionen liegt der Rechenaufwand der Transformationen und Matrixmultiplikationen bei unter 5% der Gesamtrechenzeiten und spielt im Vergleich zu anderen Programmteilen eine untergeordnete Rolle.

Eine weitere Beschleunigung der DFT-Programmteile lässt sich mit modifizierten Quadraturgittern erreichen. Dabei werden das TDKS-Responseproblem bzw. die Z-Vektor-Gleichung zunächst mit einem kleinen Gitter zur Konvergenz gebracht. Anschließend wird eine weitere Iteration mit dem größeren Gitter vorgenommen. Im Vergleich zum

verwendeten Gitter der Größe 4 kann mit dem modifizierten Gitter m4 eine Rechenzeitersparnis um etwa Faktor 2 erwartet werden, allerdings sind die Auswirkungen auf die Genauigkeit noch nicht untersucht worden.

4.5. Genauigkeit der Ergebnisse

Mit der Verfügbarkeit moderner Spektrometer ist die Aufnahme von Raman-Spektren für unterschiedliche Anregungsfrequenzen routinemäßig möglich. Die Raman-Streuquerschnitte, Gl. [2.30], zeigen eine sehr starke Abhängigkeit von der Laserfrequenz ω_0 , die vom führenden Term $(\omega_0 - \omega_Q)^4$ bestimmt ist. Um den Vergleich der Streuquerschnitte bei verschiedenen Werten der Anregungsfrequenz zu vereinfachen, werden die absoluten Raman-Intensitäten meist in der Form der Streuaktivitäten^{73,74}

$$S_Q = g_Q(45(\alpha^Q)^2 + 7\chi(\gamma^Q)^2) \quad [4.7]$$

angegeben, wobei α^Q bzw. γ^Q den isotropen Anteil und die Anisotropie des Raman-Streutensors für die Normalschwingung Q mit dem Entartungsgrad g_Q bezeichnen. Die einfallende Strahlung wird hier als senkrecht zur Streuebene polarisiert angenommen, die gestreute Strahlung umfasst beide Polarisationsrichtungen. χ bezeichnet den Anteil der Anisotropie in der gestreuten Strahlung: es gilt $\chi = 0.25$ für den Q-Zweig der Raman-Bande von linearen Molekülen,⁷⁵ während für die Gesamtbande $\chi = 1$ beträgt. Die Raman-Streuaktivitäten sind ihrerseits mittels der Komponenten des Raman-Streutensors frequenzabhängig. Die Variation ist allerdings im nichtresonanten Frequenzbereich moderat und wurde in früheren experimentellen Arbeiten oft vernachlässigt.^{74,76}

Die genaue Messung von absoluten Raman-Streuquerschnitten^{76–78} stellt eine große experimentelle Herausforderung dar. Die meisten Gasphasenmessungen beruhen auf der Bestimmung der relativen Intensitäten bezüglich bekannter innerer Standards wie der Rotationslinien des Wasserstoff-Moleküls oder der Streckerschwingung des Distickstoffs. Die experimentellen Unsicherheiten der absoluten Raman-Streuquerschnitte werden mit 5–10% für intensive scharfe Banden angegeben und können im Falle schwacher oder breiter Banden deutlich darüber liegen.^{74,76,78}

In Tab. 4.1 sind die berechneten Streuaktivitäten der Raman-aktiven Fundamentalschwingungen ausgewählter kleiner Moleküle in der Gasphase im Vergleich mit experimentellen Werten zusammengefasst. Alle Daten beziehen sich auf die Anregungsfrequenz $\omega_0 = 19435 \text{ cm}^{-1}$ (514.54 nm). Die Rechnungen wurden mit TDHF und TDDFT unter Verwendung folgender Austausch-Korrelations-Funktionale durchgeführt: Perdew–Wang LDA⁷⁹ (PW), Becke–Perdew GGA Funktional⁷⁰ (BP86), BP86 Funktional unter Verwendung der RI- J Näherung und parameterfreies Hybridfunktional von Perdew, Burke und

Ernzerhof⁶⁷ (PBE0). Die Strukturoptimierungen und Kraftkonstantenrechnungen wurden mit den TZVPP Basissätzen⁷¹ durchgeführt, in den Berechnungen der Polarisierbarkeitsableitungen wurden augmentierte TZVPP Basissätze verwendet (aug-TZVPP), welche zusätzlich diffuse Basisfunktionen aus dem aug-cc-pVTZ Basissatz^{80,81} enthalten. Für die RI-*J* Näherung wurden TZVPP Auxiliärbasisätze⁷² eingesetzt; zusätzliche diffuse Auxiliärbasisfunktionen für die Berechnungen der Polarisierbarkeitsableitungen wurden durch Extrapolation erzeugt.⁶³ Für die numerische Integration wurden durchweg Quadraturgitter der Größe 4 verwendet.⁶⁵ Zusätzlich sind in Tab. 4.1 einige bisherige Ergebnisse mit der Coupled-Cluster-Methode mit einfachen und doppelten Ersetzungen^{82–84} (coupled cluster singles and doubles, CCSD) aufgeführt. Die CCSD Rechnungen sind in ihren Details recht uneinheitlich und verwenden Basissätze von sehr unterschiedlicher Qualität, darunter augmentierte Basissätze aug-cc-pVQZ, aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVDZ von Dunning,^{80,85} den doppelt augmentierten Basissatz d-aug-cc-pVQZ^{80,81} und den polarisierten Sadlej pVTZ Basissatz.^{86,87} Es ist davon auszugehen, dass die Ergebnisse mit aug-cc-pVDZ und Sadlejs pVTZ Basissätzen weit vom Basissatzlimit der CCSD-Methode entfernt sind. Am Ende der Tab. 4.1 ist die statistische Auswertung der berechneten Raman-Streuaktivitäten im Vergleich zu den experimentellen Werten gegeben, wobei die mittlere Abweichung und der mittlere absolute Fehler aufgeführt sind. Die Statistik stützt sich auf Daten der 40 Schwingungen mit Raman-Streuaktivität $S > 1 \text{ \AA}^4/\text{amu}$, für die experimentelle Werte verfügbar sind. Die maximalen Abweichungen sind in der Tabelle fett hervorgehoben. Von der statistischen Auswertung der CCSD-Ergebnisse wurde auf Grund sehr uneinheitlicher Datenbasis abgesehen.

Der Vergleich der berechneten Raman-Streuaktivitäten macht deutlich, dass die reinen Dichtefunktionalmethoden vergleichsweise ähnliche Ergebnisse liefern, während die Hartree-Fock-Ergebnisse deutlich davon abweichen. Erwartungsgemäß werden in der lokalen Dichtenäherung die Raman-Intensitäten in der Mehrzahl überschätzt, was mit der weitgehenden Unterschätzung des energetischen Abstandes zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) – der HOMO–LUMO-Lücke – und der daraus resultierenden Überschätzung der molekularen Polarisierbarkeiten zusammenhängt.^{88,89} Darüber hinaus sind die Abweichungen eher unsystematisch und wirken sich auch auf relative Intensitäten aus. Die LDA-Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit vorherigen Studien^{24,28} sowohl die größte mittlere Abweichung vom Experiment unter den betrachteten Methoden als auch die stärkste Streuung. Das gradienten-korrigierte BP86 Funktional führt eine moderate Korrektur der Ergebnisse der LDA ein. Die Tendenz zur Überschätzung der Raman-Aktivitäten ist gegenüber LDA etwas vermindert, allerdings fallen die Verbesserungen, wie am Beispiel der Hydride CH_4 ,

4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen

Tabelle 4.1: Vergleich der Streuaktivitäten ausgewählter Moleküle in der Gasphase (in $\text{\AA}^4/\text{amu}$). Die Anregungsfrequenz ist $\omega_0 = 19435 \text{ cm}^{-1}$. Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} aus Rechnungen mit PBE0 Funktional und TZVPP Basissätzen. Verwendete Methoden: HF, PW LDA (LD), BP86 (BP), BP mit RI- J Näherung (BR), PBE0 (P0) mit aug-TZVPP Basissätzen. Vergleichsdaten aus CCSD Rechnungen (CC).

Mol.	Vib.	Freq.	Streuaktivitäten S , $\text{\AA}^4/\text{amu}$						
			P0	HF	LD	BP	BR	P0	CC
N_2^{a}		2484	26.9	21.2	22.0	22.0	22.2	18.8 ^b	20.2 ± 0.4^{78}
CO^{a}		2239	14.7	15.0	15.7	15.7	15.1	20.0 ^b	17.4 ± 1.1^{78}
O_2^{a}		1713	46.2	11.2	12.7	12.7	15.2		13.5 ± 0.7^{90}
NO^{a}		2031	10.5	3.0	4.1	4.1	5.5		6.7 ± 0.4^{90}
HF^{a}		4156	25.5	34.7	34.9	34.9	30.9	37.1 ^b	47.0^{91}
HCl^{a}		2997	72.0	78.5	75.3	75.3	71.8	78.5 ^b	88.3^{92}
H_2O	$\nu_1 (a_1)$	3869	92.8	123	120	120	107	115 ^c	$108 \pm 14^{93,94}$
	$\nu_2 (a_1)$	1638	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9 ± 2
	$\nu_3 (b_1)$	3975	26.8	28.1	30.1	30.0	27.4	27.2	19.2 ± 2.1
H_2S	$\nu_1 (a_1)$	2722	198	211	199	199	193	221 ^d	167 ± 8^{95}
	$\nu_2 (a_1)$	1200	4.4	4.6	4.5	4.5	4.5	6.5	0.22 ± 0.04
	$\nu_3 (b_1)$	2737	87.5	80.2	81.2	81.1	78.8	87.5	
CO_2^{a}	$\nu_1 (\sigma_g^+)$	1394	18.1	24.5	25.0	25.0	22.7	36.1 ^d	13.8 ± 0.9^{78}
NH_3	$\nu_1 (a_1)$	3522	163	212	203	203	181	189 ^e	182 ± 5^{78}
	$\nu_2 (a_1)$	1029	0.9	3.9	4.7	4.7	2.3	2.1	
	$\nu_3 (e)$	3652	89.1	92.0	99.5	99.3	88.4	83.4	
	$\nu_4 (e)$	1665	1.7	1.7	1.7	1.7	1.6	2.0	
C_2H_2	$\nu_1 (\sigma_g)$	3529	38.5	62.8	61.1	61.2	52.7	60.3 ^e	67.8 ± 4.9^{96}
	$\nu_2 (\sigma_g)$	2083	170	143	143	143	142	111	113 ± 6
	$\nu_3 (\pi_g)$	669	11.5	6.4	7.6	7.5	7.8	5.8	4.2 ± 0.4
CH_2O	$\nu_1 (a_1)$	2902	167	281	260	260	217	218 ^d	
	$\nu_2 (a_1)$	1853	17.9	10.0	9.4	9.4	10.7	11.4	
	$\nu_3 (a_1)$	1532	8.6	8.8	10.0	10.0	8.9	11.8	
	$\nu_4 (b_2)$	1208	0.0	0.7	0.5	0.5	0.2	0.2	
	$\nu_5 (b_1)$	2962	77.3	187	180	180	125	122	
	$\nu_6 (b_1)$	1268	0.7	1.5	1.4	1.4	1.1	1.4	

Tabelle 4.1 (*Forts.*): Streuaktivitäten Raman-aktiver Schwingungsmoden in der Gasphase für $\omega_0 = 19\,435\text{ cm}^{-1}$ (in $\text{Å}^4/\text{amu}$).

Mol.	Vib.	Freq.	Streuaktivitäten S , $\text{Å}^4/\text{amu}$						
			P0	HF	LD	BP	BR	P0	CC
CH ₄	$\nu_1 (a_1)$	3046	253	277	264	264	250	241 ^f	223 ⁹⁷
	$\nu_2 (e)$	1553	6.5	4.1	4.5	4.5	5.1	6.5	7.0
	$\nu_3 (t_2)$	3167	171	164	168	168	157	145	128
	$\nu_4 (t_2)$	1327	0.1	0.6	0.6	0.6	0.3	0.1	≤ 0.05
CH ₂ F ₂	$\nu_1 (a_1)$	3060	124	163	151	150	137		81 ⁷⁴
	$\nu_2 (a_1)$	1531	2.8	4.1	3.9	3.9	3.4		
	$\nu_3 (a_1)$	1143	5.7	5.9	7.0	7.0	6.1		5.1
	$\nu_4 (a_1)$	536	0.9	1.2	1.4	1.4	1.1		1.9
	$\nu_5 (a_2)$	1277	4.0	5.4	5.0	5.0	4.6		(4.7) ^g
	$\nu_6 (b_1)$	3130	40.1	61.8	58.3	58.2	48.9		47
	$\nu_7 (b_1)$	1189	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5		
	$\nu_8 (b_2)$	1462	0.3	0.8	0.7	0.7	0.6		
	$\nu_9 (b_2)$	1124	3.4	2.3	2.7	2.7	2.7		(6.5) ^g
CCl ₄	$\nu_1 (a_1)$	469	24.7	26.4	29.9	29.9	23.8		29.6 ⁹⁸
	$\nu_2 (e)$	217	3.9	5.1	5.5	5.5	4.7		5.3
	$\nu_3 (t_2)$	790	39.9	14.4	18.1	18.0	18.4		24.6
	$\nu_4 (t_2)$	316	8.2	9.2	11.8	11.7	8.7		10.9
C ₂ H ₄	$\nu_1 (a_g)$	3161	191	282	260	260	233	246 ^d	173±27 ⁹⁹
	$\nu_2 (a_g)$	1704	84.9	44.2	42.2	42.3	49.4	34.1	17.6
	$\nu_3 (a_g)$	1380	80.1	42.6	49.9	49.9	49.5	42.1	26.0±3.3
	$\nu_5 (b_{1g})$	3223	132	158	155	155	138	128	66.9±14.2
	$\nu_6 (b_{1g})$	1239	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	≤ 2.9
	$\nu_8 (b_{2g})$	986	11.9	2.7	3.5	3.5	4.6	4.2	1.6
CH ₃ OH	$\nu_1 (a')$	3901	67.8	99.4	94.5	94.4	81.5	85.6 ^d	101±9 ¹⁰⁰
	$\nu_2 (a')$	3131	72.0	84.7	81.1	81.1	72.7	65.0	
	$\nu_3 (a')$	3006	185	238	217	217	200	193	170±17
	$\nu_4 (a')$	1506	4.6	6.2	6.1	6.1	5.4	7.1	
	$\nu_5 (a')$	1477	0.9	2.6	1.7	1.7	1.4	0.9	
	$\nu_6 (a')$	1376	0.8	2.2	1.9	1.9	1.3	1.2	
	$\nu_7 (a')$	1107	9.5	4.1	5.9	5.9	7.0	10.4	5.2±0.6

4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen

Tabelle 4.1 (*Forts.*): Streuaktivitäten Raman-aktiver Schwingungsmoden in der Gasphase für $\omega_0 = 19\,435\text{ cm}^{-1}$ (in $\text{Å}^4/\text{amu}$).

Mol.	Vib.	Freq.	Streuaktivitäten S , $\text{Å}^4/\text{amu}$						
			P0	HF	LD	BP	BR	P0	CC
SF ₆	ν_8 (a')	1065	0.1	1.0	1.2	1.2	0.0	0.1	
	ν_9 (a'')	3059	66.0	104	97.5	97.3	78.8	71.8	
	ν_{10} (a'')	1491	4.8	6.8	6.3	6.3	5.5	6.5	
	ν_{11} (a'')	1174	1.0	0.6	0.9	0.9	0.8	0.9	
	ν_{12} (a'')	297	0.8	1.0	0.9	0.9	0.8	0.8	
	ν_1 (a_{1g})	765	15.2	25.6	29.8	29.8	22.4		22.7 ⁷⁴
	ν_2 (e_g)	644	5.0	6.7	8.5	8.5	6.7		
C ₂ H ₆	ν_3 (t_{2g})	507	2.3	3.6	4.3	4.3	3.4		
	ν_1 (a_{1g})	3048	379	455	425	425	395	345 ^d	360±77 ¹⁰¹
	ν_2 (a_{1g})	1418	0.5	0.5	0.1	0.1	0.0	0.1	2.2±2.0
	ν_3 (a_{1g})	1025	17.5	10.0	12.2	12.3	12.4	13.6	16.9±1.7
	ν_{10} (e_g)	3105	286	320	314	314	284	231.3	170±43
C ₆ H ₁₂	ν_{11} (e_g)	1496	17.9	18.1	18.0	18.0	17.4	20.7	18.3±4.6
	ν_{12} (e_g)	1216	0.3	0.7	0.5	0.5	0.3	0.1	0.5
	ν_1 (a_{1g})	3078	555	614	610	611	527		
	ν_2 (a_{1g})	3020	494	798	696	694	644		
	ν_4 (a_{1g})	1182	4.0	6.5	4.7	4.7	4.2		
	ν_5 (a_{1g})	823	1.5	19.4	24.2	24.3	24.2		28.1±1.4 ⁷⁷
	ν_9 (e_g)	3078	302	370	355	355	309		
	ν_{10} (e_g)	3026	93.4	98.1	114	114	103		
	ν_{11} (e_g)	1476	29.0	33.6	35.0	35.0	31.2		
	ν_{12} (e_g)	1381	5.0	5.1	6.2	6.2	4.5		
Mittl. Abw. ^h	ν_{13} (e_g)	1297	22.4	22.4	19.1	19.1	20.2		
	ν_{14} (e_g)	1053	20.8	14.7	16.3	16.3	15.6		
	ν_{16} (e_g)	432	1.4	1.0	1.4	1.4	1.2		
	Mittl. Abs. ^h			11.5	20.4	17.8	17.8	11.6	
			21.1	24.1	21.0	21.0	16.7		

^a Q-Zweig ^b d-aug-cc-pVQZ Basis, Lit. 82 ^c aug-cc-pVQZ Basis, Lit. 83 ^d Sadlej pVTZ Basis, Lit. 83 ^e aug-cc-pVQZ Basis, Lit. 84 ^f aug-cc-pVTZ Basis, Lit. 84 ^g Zuordnung unsicher ^h Mittlere Abweichung (Mittl. Abw.) und mittlerer absoluter Fehler (Mittl. Abs.), 40 stärkste Schwingungen

NH_3 , H_2O erkennbar ist, oft gering aus. Die Einführung der RI- J Näherung hat nahezu keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse. Der Fehler der RI- J Näherung für die Raman-Streuaktivitäten ist in der Größenordnung von $0.1 \text{ \AA}^4/\text{amu}$ und in allen Fällen gegenüber dem methodischen Fehler vernachlässigbar.

Die Ergebnisse der Hartree-Fock-Methode haben recht charakteristische, teilweise gravierende Abweichungen von den experimentellen Werten. Auffällig ist die deutliche Unterschätzung der Raman-Intensitäten von fast allen X-H Streckschwingungen. Gleichzeitig werden die Streckschwingungen von Mehrfachbindungen wie in C_2H_4 und NO als zu intensiv vorhergesagt. Die relativen Intensitäten aus HF-Rechnungen weisen erhebliche Fehler auf und sind in mehreren Fällen um den Faktor 2 und mehr falsch; für CCl_4 wird die Reihenfolge der Intensitäten nicht korrekt wiedergegeben, wobei die antisymmetrische Streckschwingung ν_3 anstatt der totalsymmetrischen ν_1 Schwingung als stärkste Bande berechnet wird.

Mit dem PBE0 Hybridfunktional wird die beste Übereinstimmung der berechneten Raman-Streuaktivitäten mit dem Experiment und den Coupled Cluster Resultaten erzielt. Die absoluten Werte der Streuaktivitäten werden im Durchschnitt um 10–15% überschätzt, jedoch sind die Abweichungen recht uniform. Vor allem im Vergleich zu der Hartree-Fock-Methode zeigt PBE0 eine erheblich gleichmäßigere Genauigkeit. HF besitzt eine nahezu gleiche mittlere Abweichung wie PBE0, aber eine deutlich größere Streuung der Fehler. Die relativen Intensitäten der Schwingungen werden mit PBE0 gut reproduziert; die Zuordnung der Raman-aktiven Schwingungen kann eindeutig getroffen werden. Die Qualität der PBE0-Ergebnisse ist mit der (um ein Vielfaches teureren) CCSD Methode durchaus vergleichbar. Merkbliche Diskrepanzen werden für C_2H_2 gefunden, für das PBE0 eine zu niedrige Intensität der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung voraussagt. Die Abweichungen bei H_2S und CO_2 hängen dagegen vermutlich mit der Verwendung der Sadlej pVTZ Basissätze in den CCSD Rechnungen zusammen. Die gute Genauigkeit der PBE0 Funktionals wurde bereits für Polarisierbarkeiten beobachtet⁸⁹ und ist im Einklang mit Resultaten vorheriger Studien.^{24,28}

Die Werte des Depolarisationsgrads

$$\rho = \frac{3(\gamma^Q)^2}{45(\alpha^Q)^2 + 4(\gamma^Q)^2} \quad [4.8]$$

für totalsymmetrische Schwingungsmoden des Molekülsatzes sind in Tab. 4.2 dargestellt. Für nicht-totalsymmetrische Schwingungen Q verschwindet der isotrope Anteil des Raman-Streutensors α^Q , und der Depolarisationsgrad beträgt $\rho = \frac{3}{4}$. Bei Punktgruppen kubischer Symmetrie, wie z. B. T_d und O_h , ist zusätzlich der Depolarisationsgrad $\rho = 0$ für totalsymmetrische Schwingungen durch die Symmetrie vorgegeben.

4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen

Tabelle 4.2: Vergleich der Werte des Depolarisationsgrads von ausgewählten Molekülen in der Gasphase für die Anregungsfrequenz $\omega_0 = 19435 \text{ cm}^{-1}$. Weitere Details in Tab. 4.1.

Mol.	Vib.	Freq.	Depolarisationsgrad ρ						
			P0	HF	LD	BP	BR	P0	CC
N ₂		2484	0.081	0.098	0.096	0.096	0.092	0.081 ^a	0.075 ¹⁰²
CO		2239	0.103	0.149	0.146	0.146	0.134	0.137 ^a	0.038 ⁹⁰
O ₂		1713	0.069	0.056	0.056	0.056	0.059		0.047 ⁹⁰
NO		2031	0.047	0.181	0.131	0.133	0.093		0.046 ⁹⁰
HF		4156	0.158	0.130	0.137	0.137	0.142	0.119 ^a	0.12 ¹⁰²
HCl		2997	0.195	0.162	0.172	0.172	0.176	0.163 ^a	0.18 ¹⁰²
H ₂ O	$\nu_1 (a_1)$	3869	0.066	0.041	0.047	0.047	0.051	0.04 ^b	0.034 ^{93,94}
	$\nu_2 (a_1)$	1638	0.739	0.747	0.738	0.737	0.750	0.74	0.74
H ₂ S	$\nu_1 (a_1)$	2722	0.108	0.088	0.096	0.065	0.095		
	$\nu_2 (a_1)$	1200	0.731	0.732	0.730	0.663	0.734		
CO ₂	$\nu_1 (\sigma_g^+)$	1394	0.097	0.108	0.110	0.109	0.108		0.097 ⁹⁰
NH ₃	$\nu_1 (a_1)$	3522	0.025	0.010	0.014	0.014	0.016	0.01 ^b	
	$\nu_2 (a_1)$	1029	0.592	0.419	0.402	0.398	0.443	0.33	
C ₂ H ₂	$\nu_1 (\sigma_g)$	3529	0.419	0.265	0.298	0.298	0.303	0.24 ^c	0.221 ¹⁰³
	$\nu_2 (\sigma_g)$	2083	0.050	0.061	0.059	0.059	0.059	0.06	0.059
CH ₂ O	$\nu_1 (a_1)$	2902	0.114	0.112	0.113	0.113	0.110		
	$\nu_2 (a_1)$	1853	0.225	0.515	0.457	0.455	0.346		
	$\nu_3 (a_1)$	1532	0.362	0.440	0.420	0.420	0.394		
CH ₂ F ₂	$\nu_1 (a_1)$	3060	0.067	0.066	0.090	0.067	0.066		
	$\nu_2 (a_1)$	1531	0.716	0.670	0.700	0.687	0.703		
	$\nu_3 (a_1)$	1143	0.172	0.210	0.277	0.172	0.173		
	$\nu_4 (a_1)$	536	0.618	0.670	0.687	0.637	0.638		
C ₂ H ₄	$\nu_1 (a_g)$	3161	0.147	0.094	0.106	0.106	0.107		0.11 ⁹⁹
	$\nu_2 (a_g)$	1704	0.035	0.019	0.018	0.018	0.021		≤ 0.002
	$\nu_3 (a_g)$	1380	0.190	0.238	0.211	0.211	0.217		0.19
CH ₃ OH	$\nu_1 (a')$	3901	0.198	0.176	0.183	0.183	0.184		
	$\nu_2 (a')$	3131	0.475	0.486	0.481	0.480	0.498		
	$\nu_3 (a')$	3006	0.031	0.027	0.028	0.028	0.026		
	$\nu_4 (a')$	1506	0.729	0.695	0.723	0.723	0.725		

Tabelle 4.2 (*Forts.*): Depolarisationsgrad totalsymmetrischer Schwingungsmoden für $\omega_0 = 19\,435\text{ cm}^{-1}$.

Mol.	Vib.	Freq.	Depolarisationsgrad ρ						
			P0	HF	LD	BP	BR	P0	CC
C ₂ H ₆	ν_5 (a')	1477	0.269	0.227	0.165	0.168	0.209		
	ν_6 (a')	1376	0.603	0.204	0.236	0.236	0.294		
	ν_7 (a')	1107	0.303	0.311	0.223	0.222	0.267		
	ν_8 (a')	1065	0.494	0.110	0.394	0.391	0.238		
	ν_1 (a_{1g})	3048	0.007	0.001	0.002	0.002	0.003		$\leq 0.06^{101}$
	ν_2 (a_{1g})	1418	0.297	0.104	0.003	0.003	0.084		
	ν_3 (a_{1g})	1025	0.202	0.153	0.176	0.175	0.173		0.177

^a d-aug-cc-pVQZ Basis, Lit. 82 ^b aug-cc-pVQZ Basis, Lit. 84 ^c aug-cc-pVTZ Basis, Lit. 84

Die Ergebnisse für den Depolarisationsgrad variieren nicht sehr stark zwischen verschiedenen Dichtefunktionalmethoden, gleichzeitig zeigt die Hartree–Fock Theorie wieder deutliche Abweichungen. Die DFT-Ergebnisse stimmen bis auf wenige Prozent mit Coupled Cluster Rechnungen und experimentellen Daten überein. Die größten Fehler in den HF Ergebnissen sind für die Streck-schwingungen von Mehrfachbindungen zu finden.

Elektronische Polarisierbarkeiten und ihre Ableitungen zeigen eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit von der Qualität des verwendeten Basissatzes. Im Gegensatz zu vielen anderen molekularen Eigenschaften hat das Hinzufügen von Basisfunktionen mit niedrigen Exponenten zum Basissatz, das als diffuse Augmentierung bezeichnet wird, einen entscheidenden Einfluss auf Genauigkeit der berechneten Polarisierbarkeiten.^{24,39,104} Neben augmentierten Basissätzen werden häufig spezielle Basissätze mit starken diffusen Anteilen eingesetzt, die eigens zur Berechnung elektrischer Eigenschaften entwickelt wurden wie z. B. Sadlejs pVTZ^{86,87} Basissätze. In der Regel sind sie kleiner als die augmentierten Basissätze und haben weniger Flexibilität im Valenzbereich. Für Berechnungen von Raman-Intensitäten werden die Sadlej pVTZ Basissätze sehr häufig eingesetzt und wurden im Vergleich mit größeren augmentierten Basissätzen als guter Kompromiss beurteilt.²⁴ Die diffuse Augmentierung hat gewöhnlich einen sehr geringen Einfluss auf die Frequenzen und Normalmoden der Schwingung,^{105,106} für die mittelgroße Basissätze wie TZVPP ausreichende Genauigkeit bieten.

In Tab. 4.3 sind die mit dem PBE0 Funktional und unterschiedlichen Basissätzen berechneten absoluten Raman-Streuaktivitäten des Benzol-Moleküls im Vergleich mit

4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen

experimentellen Gasphasendaten¹⁰⁷ dargestellt. Die Anregungsfrequenz betrug $\omega_0 = 20492 \text{ cm}^{-1}$ (488.0 nm). Tab. 4.4 enthält die zugehörigen relativen Streuaktivitäten. In den Berechnungen der Polarisierbarkeitsableitungen wurden TZVPP, Sadlej pVTZ und aug-TZVPP Basissätze verwendet; Rechnungen mit dem aug-cc-pVQZ Basissatz wurden zur Abschätzung des Basissatzlimits der DFT-Methoden durchgeführt. Beim aug-TZVPP Basissatz wurde keine Augmentierung an den Wasserstoffatomen vorgenommen. Schwingungsfrequenzen und -normalmoden wurden aus Kraftkonstantenrechnungen mit TZVPP, aug-TZVPP und aug-cc-pVQZ Basissätzen erhalten. Zusätzlich sind Raman-Streuaktivitäten aus statischen Polarisierbarkeitsableitungen ($\omega_0 = 0$) aufgeführt, um den Einfluss der Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeitsableitungen auf die Genauigkeit zu untersuchen.

Die berechneten absoluten Streuaktivitäten der Raman-aktiven Schwingungen von Benzol liegen um ca. 15 % über den experimentellen Werten, wenn Ableitungen der dynamischen Polarisierbarkeiten verwendet werden. Die Abweichungen haben einen recht systematischen Charakter und die Reihenfolge der Intensitäten wird mit Ausnahme des Sadlej pVTZ Basissatzes korrekt vorhergesagt. Die relativen Streuaktivitäten sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten; das Intensitätsverhältnis der beiden stärksten Raman-Banden wird auf 1 % genau wiedergegeben. Der Vergleich mit dem aug-cc-pVQZ Basissatz, dessen Ergebnisse als Basissatzlimit gelten können, verdeutlicht den Einfluss der Augmentierung der Basissätze auf die Genauigkeit der Ergebnisse. Die kombinierte TZVPP/aug-TZVPP Methode, welche diffuse Basisfunktionen nur für Polarisierbarkeitsableitungen verwendet, liefert absolute Raman-Streuaktivitäten, die sich um weniger als $2 \text{ \AA}^4/\text{amu}$ vom Basissatzlimit unterscheiden. Zusätzliche diffuse Augmentierung der Basis für die Kraftkonstantenrechnungen führt zu keiner Verbesserung der Resultate. Für genaue Berechnungen der Polarisierbarkeitsableitungen sind diffuse Basisfunktionen dagegen unverzichtbar: mit dem TZVPP Basissatz ergeben sich deutliche Abweichungen, insbesondere für die Atmungsmode ν_2 (a_{1g}), deren Intensität um fast 20 % unterschätzt wird. Der Sadlej pVTZ Basissatz führt zu etwas unsystematischen Abweichungen in den absoluten Streuaktivitäten, z. B. für die hochfrequenten Streck-schwingungen ν_1 (a_{1g}) und ν_{15} (e_{2g}). Die Intensität der ν_{11} (e_{1g}) Schwingung wird um Faktor 2 überschätzt, wodurch die Reihenfolge der Intensitäten von ν_{11} (e_{1g}) und ν_{18} (e_{2g}) gegenüber dem Experiment vertauscht wird. Gegenüber dem Basissatzlimit zeigt der Sadlej pVTZ Basissatz deutliche Defizite, was an Einzelfällen, z. B. bei C_2H_4 , bereits früher beobachtet wurde.²⁴ Insgesamt kann Sadlej pVTZ als deutlich weniger verlässlich im Vergleich zu aug-TZVPP angesehen werden.

Tabelle 4.3: Streuaktivitäten Raman-aktiver Schwingungsmoden von Benzol. Alle Rechnungen wurden mit dem PBE0-Funktional durchgeführt. Verwendete Basissätze für Kraftkonstantenrechnungen (Basis vib.) und Polarisierbarkeitsableitungen (Basis pol.): TZVPP (TZ), aug-TZVPP (aTZ), Sadlej pVTZ (Sad), aug-cc-pVQZ (aQZ).

	Nr. ^a	Freq.	$\omega_0 = 0$		$\omega_0 = 20\,492\text{ cm}^{-1}$				Exp. ¹⁰⁷
			TZ	TZ	TZ	TZ	TZ	aTZ	
Basis vib.									
Basis pol.			aTZ	TZ	Sad	aTZ	aTZ	aQZ	
$\nu_1 (a_{1g})$	2	3215	411.3	452.8	460.4	446.3	446.4	447.2	368±96
$\nu_2 (a_{1g})$	1	1030	86.0	98.9	120.3	121.1	121.2	122.2	85.9±8.6
$\nu_{11} (e_{1g})$	10	871	1.7	0.3	8.0	4.4	4.4	4.2	2.4±0.5
$\nu_{15} (e_{2g})$	7	3189	248.6	300.9	289.7	297.7	297.8	299.6	249±110
$\nu_{16} (e_{2g})$	8	1661	25.7	23.1	35.6	32.8	32.8	33.6	27.0±5.4
$\nu_{17} (e_{2g})$	9	1198	11.3	13.2	11.5	11.9	11.9	11.8	9.3±1.9
$\nu_{18} (e_{2g})$	6	619	5.3	9.4	6.7	6.9	6.9	6.4	4.6±0.9

^a Nummerierung nach der Wilson-Nomenklatur, Lit. 108

Tabelle 4.4: Relative Streuaktivitäten S/S_{\max} Raman-aktiver Schwingungsmoden von Benzol bei der Anregungsfrequenz $\omega_0 = 20\,492\text{ cm}^{-1}$. Weitere Details in Tab. 4.3.

	Nr. ^a	Freq.	$\omega_0 = 0$		$\omega_0 = 20\,492\text{ cm}^{-1}$				Exp. ¹⁰⁷
			TZ	TZ	TZ	TZ	TZ	aTZ	
Basis vib.									
Basis pol.			aTZ	TZ	Sad	aTZ	aTZ	aQZ	
$\nu_1 (a_{1g})$	2	3215	100	100	100	100	100	100	100
$\nu_2 (a_{1g})$	1	1030	20.9	21.8	26.1	27.1	27.2	27.3	23.3
$\nu_{11} (e_{1g})$	10	871	0.4	0.1	1.7	1.0	1.0	0.9	0.6
$\nu_{15} (e_{2g})$	7	3189	60.4	66.5	62.9	66.7	66.7	67.0	67.7
$\nu_{16} (e_{2g})$	8	1661	6.3	5.1	7.7	7.3	7.4	7.5	7.3
$\nu_{17} (e_{2g})$	9	1198	2.7	2.9	2.5	2.7	2.7	2.6	2.5
$\nu_{18} (e_{2g})$	6	619	1.3	2.1	1.4	1.5	1.5	1.4	1.3

^a Nummerierung nach der Wilson-Nomenklatur, Lit. 108

4. Numerische Aspekte der Berechnung von Polarisierbarkeitsableitungen

Die Raman-Streuaktivitäten, die aus Ableitungen der statischen Polarisierbarkeit berechnet werden, liegen um etwa 10 % unter den entsprechenden Werten, die für die experimentelle Anregungsfrequenz ($20\,492\text{ cm}^{-1}$) erhalten wurden. Selbst für kleine Moleküle, die über keine tief liegenden elektronischen Anregungen verfügen, ist die Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeitsableitungen im sichtbaren und nahen UV Bereich keineswegs vernachlässigbar.²⁸ Aus der Fehlerkompensation zwischen den fehlenden Dispersionseffekten und der Überschätzung der Polarisierbarkeitsableitungen ergibt sich bei Verwendung der Ableitungen der statischen Polarisierbarkeit eine scheinbar bessere Übereinstimmung der absoluten Streuaktivitäten mit dem Experiment. Die deutlichen Abweichungen in den relativen Intensitäten, vor allem für die intensiven ν_2 (a_{1g}) und ν_{15} (e_{2g}) Schwingungen weisen aber darauf hin, dass die Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit der Polarisierbarkeit für eine korrekte Spektrenvorhersage wesentlich ist. Die Frequenzabhängigkeit der Raman-Intensitäten wird im Kapitel 5 ausführlicher diskutiert.

5. Resonanz-Raman-Effekt und Raman-Spektren von Fullerenen

5.1. Resonanz-Raman-Effekt

Für die Resonanzverstärkung der Raman-Streuung, welche Intensitätssteigerungen um mehrere Größenordnungen in der Nähe von Absorptionsfrequenzen mit sich bringt, existiert bis heute keine erschöpfende theoretische Beschreibung. Ungeachtet der großen experimentellen Verbreitung und der Vielzahl theoretischer Ansätze^{109–111} sind in der Literatur nur wenige nichtempirische Vorhersagen von Resonanz-Raman-Spektren bekannt. Die auftretenden theoretischen Schwierigkeiten sind zweierlei Natur. Zum einen sind Placzeks Näherungen nicht länger zulässig; insbesondere kann die Schwingungsenergie der Kerne E_{vib} nicht mehr gegenüber den elektronischen Energiedifferenzen vernachlässigt werden, so dass die rein elektronische Beschreibung der Raman-Streuintensitäten ihre Gültigkeit verliert. Zum anderen erhält der Streutensor in der Nähe elektronischer Anregungen zusätzliche antisymmetrische und imaginäre Beiträge.^{111,112} Die Polarisierbarkeitstheorie, die für genügend niedrige Anregungsfrequenzen hergeleitet wurde und stets einen reellen und symmetrischen Streutensor ergibt, versagt daher im strengen Resonanzfall und muss entsprechend modifiziert werden. In einem Bereich, auf dem die Bedingung $|E_k - E_0 - \omega_0| > E_{\text{vib}}$ für alle angeregten elektronischen Zustände k noch genügend gut erfüllt ist (Präresonanz), lassen sich wesentliche Aspekte der Intensitätsverstärkung allerdings auch im Rahmen der Polarisierbarkeitstheorie verstehen, die zumindest halbquantitativ korrekte Ergebnisse liefert.

Die meisten Ansätze zur Beschreibung des Resonanz-Raman-Effekts beruhen auf der Kramers-Heisenberg-Beziehung (Gl. [2.20]) und führen die adiabatische Separation der Elektronenbewegung von den Schwingungen durch. Der Beitrag des angeregten elektronischen Zustandes k zum Raman-Streutensor lautet

$$\sigma_k^{mn}(\omega_0) = \sum_l \left[\frac{\langle \vartheta_f | \mu_{e,0k}^m | \vartheta_l \rangle \langle \vartheta_l | \mu_{e,0k}^n | \vartheta_i \rangle}{\Omega_k - \omega_0 + (E_{kl}^{\text{vib}} - E_{0i}^{\text{vib}})} + \frac{\langle \vartheta_f | \mu_{e,0k}^n | \vartheta_l \rangle \langle \vartheta_l | \mu_{e,0k}^m | \vartheta_i \rangle}{\Omega_k + \omega_1 + (E_{kl}^{\text{vib}} - E_{0i}^{\text{vib}})} \right], \quad [5.1]$$

wobei $|\vartheta_i\rangle$ und $|\vartheta_f\rangle$ die Kernwellenfunktion im Anfangs- bzw. Endzustand darstellen,

5. Resonanz-Raman-Effekt und Raman-Spektren von Fullerenen

die beide dem elektronischen Grundzustand $|\Phi_0\rangle$ angehören. $\Omega_k = E_k - E_0$ ist die elektronische Anregungsenergie und $\mu_{e,0k}$ das Übergangsdipolmoment für die Anregung in den Zustand k . E_{kl}^{vib} ist die Schwingungsenergie des Zustandes $|\vartheta_l\rangle$, der zum angeregten Zustand k gehört, E_{0i}^{vib} ist die entsprechende Schwingungsenergie des zum elektronischen Grundzustand gehörigen Zustandes $|\vartheta_i\rangle$. Die Summation erfolgt über alle Schwingungsniveaus l des elektronischen Zustandes k ; die Anzahl der Terme steigt dabei exponentiell mit der Zahl der Kernfreiheitsgrade an. Außerhalb der Resonanz-Region ist die Differenz der Schwingungsenergien gegenüber den elektronischen Energien vernachlässigbar,

$$(E_{kl}^{\text{vib}} - E_{0i}^{\text{vib}})/(\Omega_k \pm \omega_{0,1}) \ll 1, \quad [5.2]$$

so dass unter Verwendung der Vollständigkeitsrelation für die Schwingungswellenfunktionen wieder der Ausdruck der Polarisierbarkeitstheorie, Gl. [2.24], resultiert. Im Resonanzfall ist die Variation des Nenners auf der Gesamtheit der Schwingungszustände nicht zu vernachlässigen; einzelne vibronische Zustände werden durch die monochromatische Strahlung selektiert.

Entwickelt man nun die Übergangsdipolmomente $\mu_{e,0k}^m$ als Funktion der Normalkoordinate Q , so lässt sich der Beitrag des Zustandes k als Summe der Franck-Condon- (FC) und der Herzberg-Teller- (HT)-Terme schreiben:

$$\begin{aligned} \sigma_k^{mn}(\omega_0) = & \sum_l \frac{\mu_{e,0k}^m \mu_{e,0k}^n \langle \vartheta_f | \vartheta_l \rangle \langle \vartheta_l | \vartheta_i \rangle}{\Omega_k - \omega_0 + (E_{kl}^{\text{vib}} - E_{0i}^{\text{vib}})} + \sum_l \left[\frac{\mu_{e,0k}^{m,Q} \mu_{e,0k}^n \langle \vartheta_f | Q | \vartheta_l \rangle \langle \vartheta_l | \vartheta_i \rangle}{\Omega_k - \omega_0 + (E_{kl}^{\text{vib}} - E_{0i}^{\text{vib}})} \right. \\ & \left. + \frac{\mu_{e,0k}^m \mu_{e,0k}^{n,Q} \langle \vartheta_f | \vartheta_l \rangle \langle \vartheta_l | Q | \vartheta_i \rangle}{\Omega_k - \omega_0 + (E_{kl}^{\text{vib}} - E_{0i}^{\text{vib}})} \right] + \text{NR}. \end{aligned} \quad [5.3]$$

NR bezeichnet die nichtresonanten Terme, die aus dem zweiten Term in Gl. [5.1] hervorgehen und unter der Resonanzbedingung gewöhnlich vernachlässigbar sind. Der Franck-Condon-Term der Entwicklung (erster Term in Gl. [5.3]) stimmt dabei mit Albrechts A-Term^{113,114} überein, während der Herzberg-Teller-Term (zweiter und dritter Term der Gl. [5.3]) der Summe von Albrechts B- und C-Termen entspricht.

Zur Auswertung der Summe im Resonanzfall werden meist vereinfachende Annahmen gemacht. Eine häufig verwendete Näherung ist die Annahme gleicher parabolischer Potentiale für den Grund- und angeregten Zustand, die sich lediglich um den Verschiebungsvektor Δ unterscheiden (independent mode displaced harmonic oscillator model, IMDHO). Unter dieser Voraussetzung, die zur Annahme gleicher Schwingungsfrequenzen für den Grund- und angeregten Zustand und der Vernachlässigung der Duschinsky-Rotation¹¹⁵ äquivalent ist, separieren die Beiträge der einzelnen Schwingungsmoden, und ein geschlossener Ausdruck für die Summen in Gl. [5.3] kann angegeben werden.¹¹⁶

5.2. Resonanzverstärkung im Rahmen der Polarisierbarkeitstheorie

Die frequenzabhängige Polarisierbarkeit

$$\alpha^{mn}(\omega_0) = \sum_k \frac{2\Omega_k}{\Omega_k^2 - \omega_0^2} \mu_{e,0k}^m \mu_{e,0k}^n \quad [5.4]$$

besitzt Polstellen erster Ordnung an allen elektronischen Anregungsenergien $\Omega_k = E_k - E_0$, wobei das zugehörige Residuum zu den Komponenten des Übergangsdipolmoments $\mu_{e,0k}$ der Anregung proportional ist. Liegt die Frequenz des einfallenden Lichts ω_0 nahe der Anregungsenergie Ω_k , so dominiert der Beitrag des Zustandes k die Spektralentwicklung und führt zur Resonanzverstärkung der Polarisierbarkeit.

Die Ableitungen der Polarisierbarkeit $\alpha^{Qmn}(\omega_0)$ weisen für $\omega_0 = \Omega_k$ Polstellen erster und zweiter Ordnung auf,

$$\begin{aligned} \alpha^{Qmn}(\omega_0) = & -\frac{\Omega_k^2 + \omega_0^2}{(\Omega_k^2 - \omega_0^2)^2} 2\Omega_k^Q \mu_{e,0k}^m \mu_{e,0k}^n + \frac{2\Omega_k}{\Omega_k^2 - \omega_0^2} (\mu_{e,0k}^{Qm} \mu_{e,0k}^n + \mu_{e,0k}^m \mu_{e,0k}^{Qn}) \\ & + \alpha_{\text{NR}}^{Qmn}(\omega_0), \end{aligned} \quad [5.5]$$

wobei die divergenten Terme den Energiegradienten des angeregten Zustandes Ω_k^Q und die Ableitungen des Übergangsdipolmoments $\mu_{e,0k}^Q$ enthalten. Im Falle eines entarteten angeregten Zustandes sind damit jeweils die isotropen Mittel gemeint. $\alpha_{\text{NR}}^{Qmn}(\omega_0)$ bezeichnet den nichtresonanten Anteil der Polarisierbarkeitsableitung. Für totalsymmetrische Schwingungsmoden überwiegt der erste Term (A-Term) der Gl. [5.5], da er in zweiter Ordnung divergent ist. Da die Ableitung der Energie totalsymmetrisch sein muss, verschwindet der A-Term für nicht-totalsymmetrische Schwingungen, so dass in diesem Fall der $\mu_{e,0k}^Q$ -abhängige Term (B-Term) für die Resonanzverstärkung verantwortlich ist.

Der B-Term lässt sich direkt aus dem Herzberg-Teller-Term der Kramers-Heisenberg-Entwicklung, Gl. [5.3], durch Vernachlässigung der Schwingungsenergien im Nenner erhalten. Der A-Term hängt dagegen gerade mit der Variation des Energienenners in Gl. [5.3] zusammen; unter den Annahmen des IMDHO-Modells kann die Äquivalenz des A-Terms zum Franck-Condon-Term der Gl. [5.3] nachgewiesen werden.¹¹⁷ Wesentliche physikalische Effekte der Resonanzverstärkung werden durch die A- und B-Terme der Polarisierbarkeitstheorie daher korrekt wiedergegeben und ergeben sich so in natürlicher Weise aus den Ableitungen der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit. Dies gilt nicht für die ursprüngliche Formulierung von Placzek¹³ und Inkrementverfahren wie Bindungs-Polarisierbarkeitstheorie,⁵ welche die Ableitungen der Polarisierbarkeit durch ihren statischen Limes ersetzen.

5.3. Resonanz-Raman-Spektren von Aromaten und Fullerenen

Die Annäherung der Anregungsfrequenz ω_0 der Raman-Streuung an eine elektronische Anregungsenergie Ω_k hat selektive Resonanzverstärkung einzelner Schwingungsmoden zur Folge, die mitunter zu drastischen Verschiebungen der relativen Streuquerschnitte und Änderungen der Form des Raman-Spektrums führt. Die Intensitätsverstärkung totalsymmetrischer Moden lässt sich näherungsweise mit der Albrecht-Hutley-Gleichung¹¹⁸ beschreiben,

$$S = \left(F_A \frac{\Omega_k^2 + \omega_0^2}{(\Omega_k^2 - \omega_0^2)^2} + F_{NR} \right)^2. \quad [5.6]$$

Sie lässt sich aus Gl. [5.5] durch Einschränkung auf einen angeregten Zustand und Parametrisierung erhalten.¹¹⁸ Die Albrecht-Hutley-Gleichung wurde häufig zur Anpassung experimenteller Daten verwendet; die so ermittelten Werte für Ω_k wurden zur Abschätzung der elektronischen Anregungsenergien herangezogen.

In Abb. 5.1 ist die Raman-Streuaktivität der totalsymmetrischen Atmungsschwingung ν_2 (a_{1g}) des Benzol-Moleküls in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz im präresonanten Bereich aufgezeigt. Die experimentellen Gasphasendaten sind den Arbeiten von Fernández-Sánchez *et al.*,¹⁰⁷ Udagawa *et al.*¹²⁰ und Harmon *et al.*¹²¹ entnommen. Die Rechnungen wurden mit dem PBE0 Funktional durchgeführt; TZVPP Basissätze wurden für die Kraftkonstantenrechnungen verwendet, während die Polarisierbarkeitsableitungen mit dem aug-TZVPP Basissatz für die Kohlenstoffatome und dem TZVPP Basissatz für die Wasserstoffatome berechnet wurden. Die PBE0 Ergebnisse geben die Resonanzverstärkung sehr gut wieder; die experimentellen Streuaktivitäten werden um 10–20 Å⁴/amu überschätzt, wobei die Abweichungen zu größeren Frequenzen hin etwas ansteigen.

Die Abb. 5.2 zeigt die Streuaktivitäten der Atmungsschwingung ν_2 (a_{1g}) im größeren Frequenzbereich bis zu 50 000 cm⁻¹, der die dipol-verbotenen Singulett-Anregungen $1^1A_{1g} \rightarrow 1^1B_{2u}$ bei 39 500 cm⁻¹ und $1^1A_{1g} \rightarrow 1^1B_{1u}$ bei 50 000 cm⁻¹ einschließt. Die experimentellen Daten stammen aus der Arbeit von Harmon *et al.*¹²¹ und werden in sehr guter Näherung von der Albrecht-Hutley-Gleichung reproduziert. Die Anpassung ergibt $\Omega_k = 49\,300$ cm⁻¹, was in guter Übereinstimmung mit den Energien der elektronischen 1^1B_{1u} und 1^1E_{1u} Anregungen ist, die bei 50 000 cm⁻¹ bzw. 56 000 cm⁻¹ beobachtet werden.¹²² Die korrekte Beschreibung des Resonanzbeitrags des verbotenen 1^1B_{1u} Zustandes ist im Rahmen der doppelt harmonischen Näherung nicht möglich. In Folge der fehlenden Resonanz mit dem 1^1B_{1u} Zustand liefert vermutlich der höher liegende,

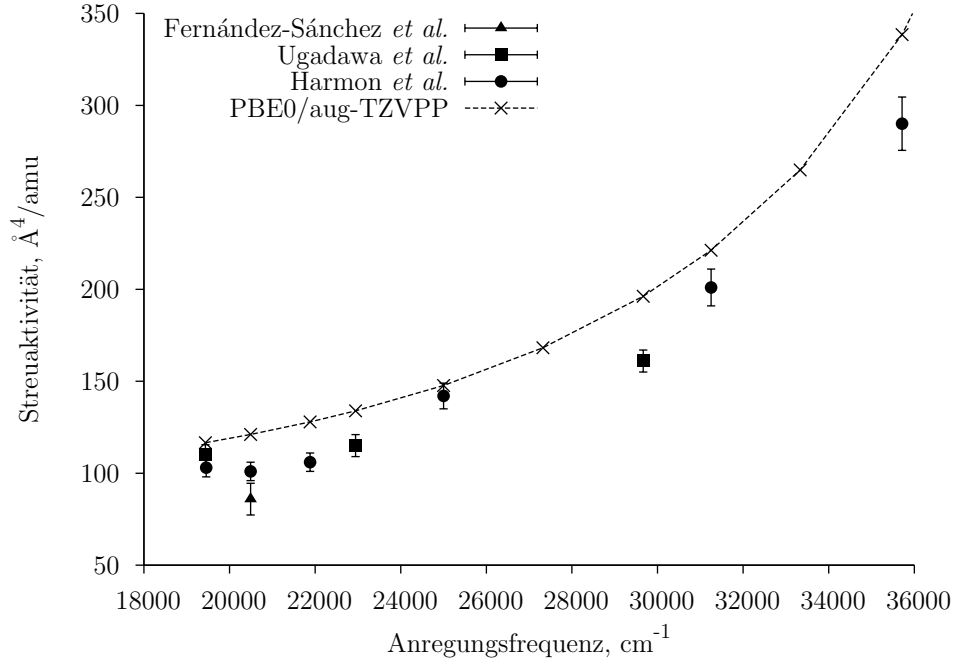


Abbildung 5.1: Dispersion der Raman-Streuaktivität der Atmungsschwingung ν_2 (a_{1g}) des Benzol-Moleküls im Präresonanz-Bereich. Für Details siehe Text.

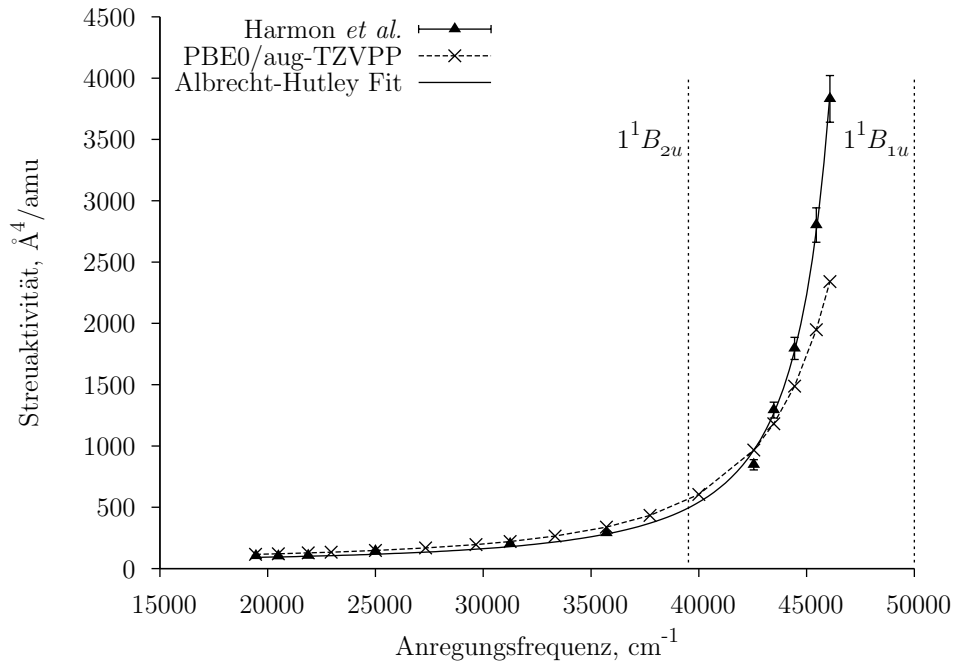


Abbildung 5.2: Dispersion der Raman-Streuaktivität der Atmungsschwingung ν_2 (a_{1g}) des Benzol-Moleküls im Bereich der elektronischen Singulett-Anregungen (1^1B_{2u} , $\Omega_k = 39\,500\text{ cm}^{-1}$ und 1^1B_{1u} , $\Omega_k = 50\,000\text{ cm}^{-1}$).¹¹⁹ Für Details siehe Text.

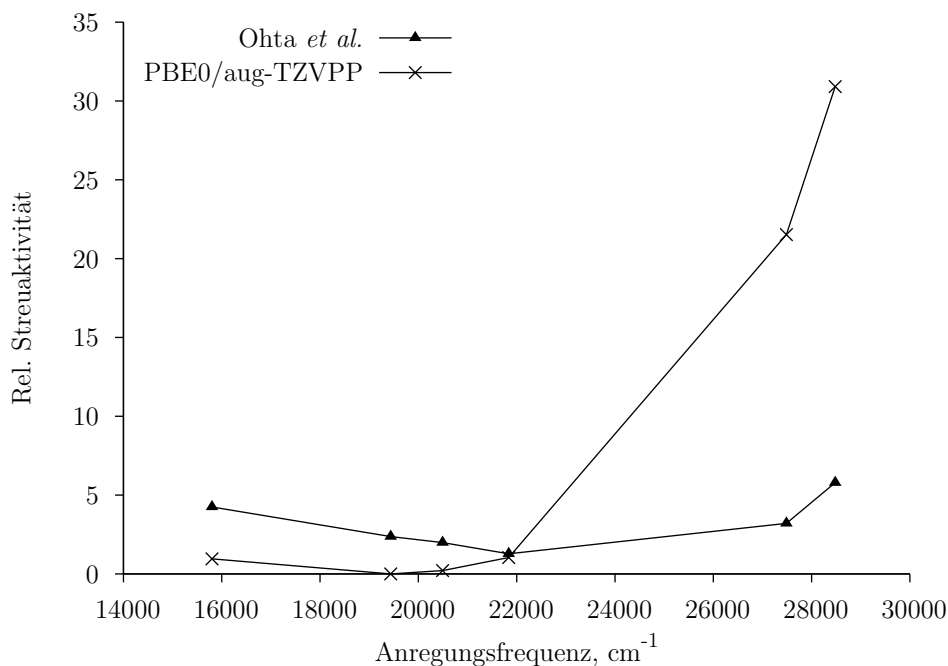


Abbildung 5.3: Dispersion der relativen Raman-Streuaktivität der ν_{12} (b_{1g}) Schwingungsmode des Naphthalin-Moleküls.

stark erlaubte 1^1E_{1u} Anregungszustand in der Rechnung den führenden Beitrag zur Resonanzverstärkung. Die höhere Anregungsenergie von 1^1E_{1u} , die sich mit dem PBE0 Funktional und dem aug-TZVPP Basissatz zu $56\,990\text{ cm}^{-1}$ ergibt, bedingt einen flacheren Verlauf des berechneten Raman-Dispersionsprofils in der Region oberhalb $42\,000\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich mit dem Experiment.

In der Abb. 5.3 ist die relative Raman-Streuaktivität der ν_{12} (b_{1g}) Schwingungsmode des Naphthalin-Moleküls in Abhängigkeit von der Erregerfrequenz dargestellt. Die Streuaktivität der intensivsten ν_5 (a_g) Schwingung wurde als 100 angenommen. Die nicht-totalsymmetrische C–C Streckschwingung ν_{12} (b_{1g}) zeichnet sich im Experiment durch Abnahme der Streuaktivität mit steigender Frequenz im Bereich zwischen $16\,000$ – $24\,000\text{ cm}^{-1}$ aus (Antiresonanz).^{123–125} Die experimentellen Daten wurden in der Lösung von Naphthalin in CCl_4 aufgenommen.¹²⁴ Die theoretischen Streuaktivitäten wurden mit dem PBE0 Funktional und dem aug-TZVPP Basissatz für die Kohlenstoffatome bzw. TZVPP Basissatz für die Wasserstoffatome berechnet. Die Schwingungsmoden und Frequenzen wurden aus Kraftkonstantenrechnungen mit dem BP86 Funktional und dem TZVPP Basissatz unter Verwendung der RI- J -Näherung erhalten. Da sich die TDDFT Ergebnisse auf Moleküle in der Gasphase beziehen, ist eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment nicht zu erwarten. Jedoch ist die Intensitätsabschwächung

im erwarteten Frequenzbereich deutlich zu beobachten, wenn auch das Minimum etwas zu niedrigeren Energien verschoben ist. Das Auftreten von Antiresonanzen in Raman-Anregungsprofilen kann auf destruktive Interferenz einzelner Terme der Kramers-Heisenberg-Entwicklung, Gl. [2.20], zurückgeführt werden. Wenn energetisch benachbarte Terme mit unterschiedlichen Vorzeichen in die Gl. [2.20] eingehen, kann es in einem bestimmten Frequenzbereich zur teilweisen Auslöschung ihrer Beiträge kommen, die in einer Intensitätsabnahme resultiert.

Die relativen Raman-Intensitäten und die Form der Spektren bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen lassen sich durch TDDFT-Rechnungen verlässlich vorhersagen, wie in Abb. 5.4 und 5.5 für die Spektren des Naphthalin-Moleküls bei $\omega_0 = 15\,803\text{ cm}^{-1}$ (632.8 nm) bzw. $\omega_0 = 28\,482\text{ cm}^{-1}$ (351.1 nm) gezeigt ist. Die Form der berechneten Spektren wurde durch Verbreiterung der erhaltenen Linienspektren mit Gauß-Funktionen der einheitlichen Halbwertsbreite 5 cm^{-1} simuliert. Für Kraftkonstantenrechnungen wurden das BP86 Funktional und TZVPP Basissätze verwendet; Polarisierbarkeitsableitungen wurden mit dem PBE0 Funktional und dem TZVPP Basissatz berechnet, der an den Kohlenstoffatomen zusätzlich augmentiert war. Die experimentellen Spektren wurden aus den Daten der Lit. 124 umgerechnet.

Die Zuordnung der Schwingungen mit Hilfe der Frequenzen und der Raman-Intensitäten kann zweifelsfrei vorgenommen werden. Die intensivsten Raman-Banden im Bereich zwischen 400 und 1700 cm^{-1} gehören zu totalsymmetrischen Schwingungsmoden ν_3 - ν_5 und ν_7 - ν_9 . TDDFT sagt die Vertauschung der relativen Intensitäten der Gerüstschwingungen ν_3 und ν_4 bei der kürzeren Wellenlänge korrekt voraus. Die relative Intensität der stärksten Schwingungsmode ν_5 wird für $\omega_0 = 28\,482\text{ cm}^{-1}$ (351.1 nm) in der Rechnung allerdings etwas überschätzt.

Die Raman-Spektroskopie ist eine der besten Charakterisierungsmethoden für die Klasse der Fullerene.¹²⁶⁻¹²⁹ Mit Hilfe theoretischer Methoden konnte die Zuordnung der Schwingungsmoden in den Raman-Spektren für eine Reihe von Fullerenen getroffen werden.¹³⁰⁻¹³³ Im Falle des hochsymmetrischen Buckminsterfullerens C_{60} ist die Zuordnung ausschließlich auf der Grundlage der Schwingungsfrequenzen möglich; bei höheren Fullerenen mit einer stark ansteigenden Zahl Raman-aktiver Moden erweist sich dieses Verfahren rasch als undurchführbar. Die Verwendung von Raman-Intensitäten kann die Zuordnung der Schwingungsspektren deutlich erleichtern und eindeutiger machen.

Die Raman-Spektren des Buckminsterfullerens C_{60} zeigen im sichtbaren Bereich eine sehr ausgeprägte Frequenzabhängigkeit.¹²⁸ In den Abb. 5.6 und 5.7 sind die berechneten Raman-Spektren den experimentellen Daten aus Lit. 128 für die Anregungsenergien von 9398 cm^{-1} (1064 nm) bzw. $19\,435\text{ cm}^{-1}$ (514.5 nm) gegenübergestellt. Die Rechnungen

5. Resonanz-Raman-Effekt und Raman-Spektren von Fullerenen

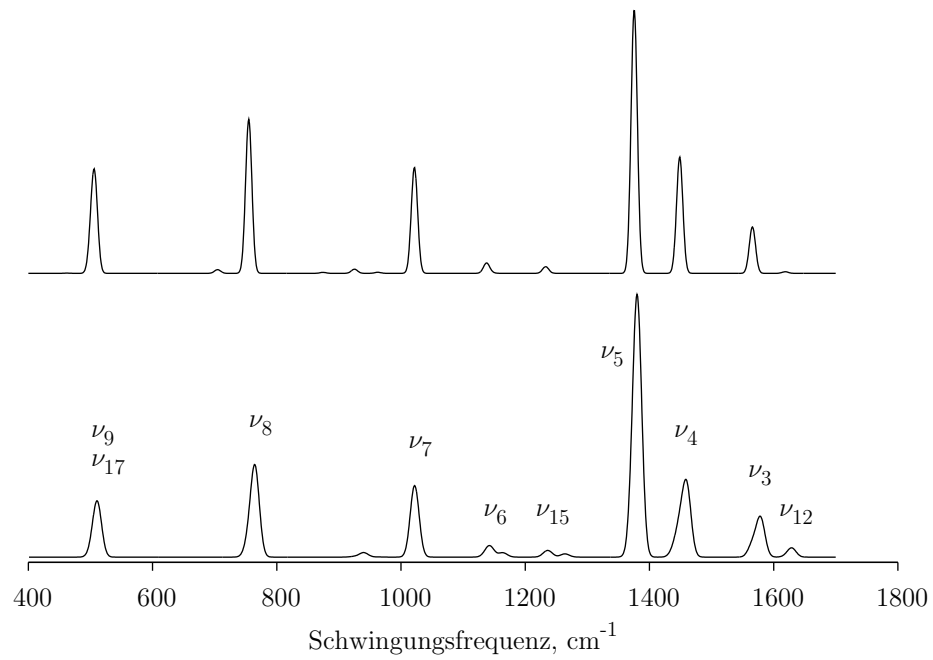


Abbildung 5.4: Berechnetes (oben) und experimentelles Raman-Spektrum des Naphthalins für die Anregungsfrequenz $\omega_0 = 15\,803\text{ cm}^{-1}$ (632.8 nm).

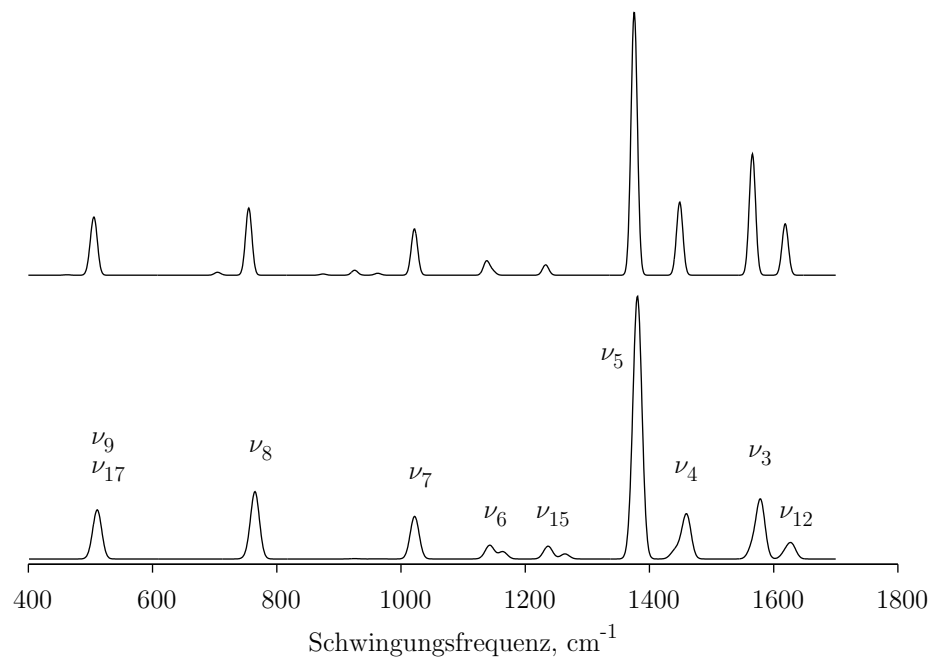


Abbildung 5.5: Berechnetes (oben) und experimentelles Raman-Spektrum des Naphthalins für die Anregungsfrequenz $\omega_0 = 28\,482\text{ cm}^{-1}$ (351.1 nm).

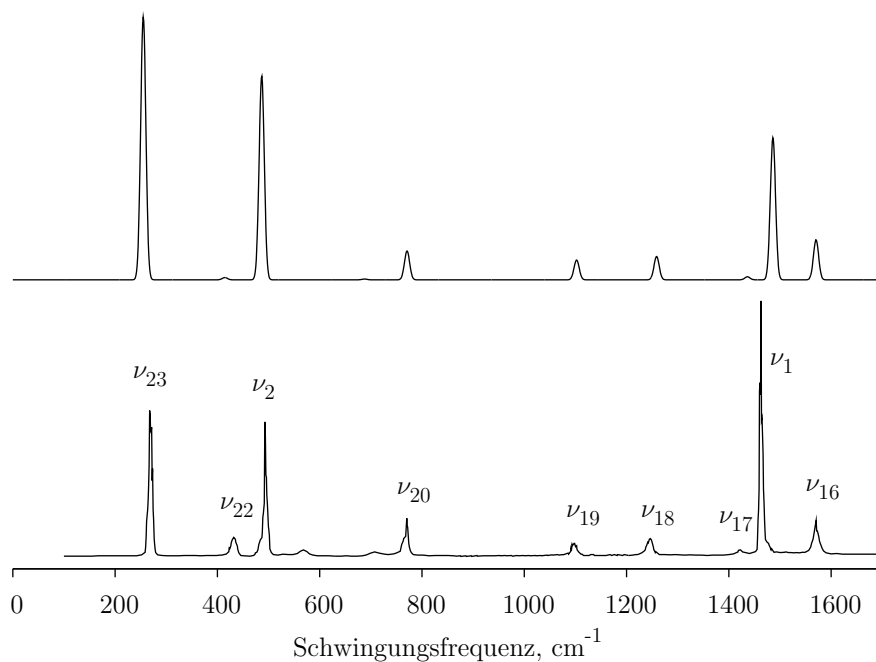


Abbildung 5.6: Berechnetes (oben) und experimentelles Raman-Spektrum des Buckminsterfullerens für die Anregungsfrequenz $\omega_0 = 9398 \text{ cm}^{-1}$ (1064 nm).

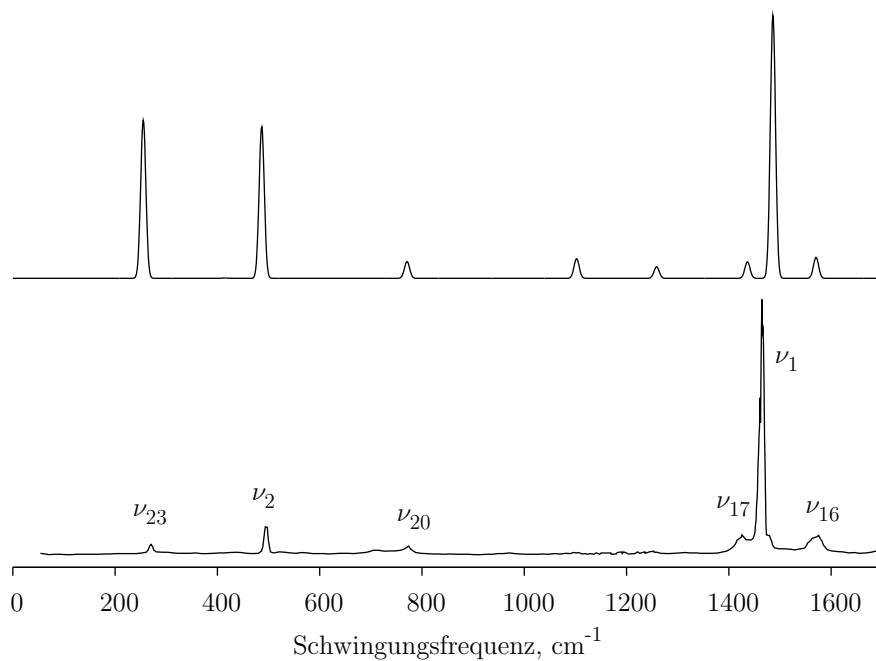


Abbildung 5.7: Berechnetes (oben) und experimentelles Raman-Spektrum des Buckminsterfullerens für die Anregungsfrequenz $\omega_0 = 19435 \text{ cm}^{-1}$ (514.5 nm).

wurden mit dem PBE0 Funktional und dem augmentierten SVPs Basissatz¹³⁴ durchgeführt. Für die Kraftkonstantenrechnungen wurden das BP86 Funktional und SVP Basissatz verwendet. Die empirische Linienbreite betrug 5 cm^{-1} .

Das Raman-Spektrum von C_{60} wird bei der 1064 nm Anregung von den totalsymmetrischen Schwingungen $\nu_1 (a_g)$ und $\nu_2 (a_g)$ sowie der niederfrequenten „squashing mode“ $\nu_{23} (h_g)$ dominiert. $\nu_1 (a_g)$ entspricht der „pentagon pinch mode“, die mit der gleichzeitigen Kontraktion der Fünfecke und der Expansion der Sechsecke einhergeht, und $\nu_2 (a_g)$ ist die radiale Atmungsmode des Kohlenstoffkäfigs. Bei der höheren Anregungsenergie wird die $\nu_1 (a_g)$ Schwingung selektiv verstärkt, während die relativen Intensitäten der übrigen Schwingungsmoden im Experiment sehr klein werden. Mit TDDFT wird der Trend korrekt wiedergegeben, jedoch werden die Intensitäten der niederfrequenten $\nu_2 (a_g)$ und $\nu_{23} (h_g)$ Schwingungsmoden deutlich überschätzt.

5.4. Raman-Spektren des endohedralen Fullerenes

Eu@C₇₄

Das freie C_{74} Fulleren gehört zur Gruppe der instabilen Fullerene mit kleinem energetischen HOMO-LUMO-Abstand und konnte bisher nicht in reiner Form nachgewiesen werden. Nur eines der möglichen Isomere von C_{74} erfüllt die „isolated pentagon rule“ (IPR), der zu Folge keine benachbarten Fünfecke im Kohlenstoffgerüst auftreten sollen.¹³⁵ Die Struktur des IPR-Isomers weist D_{3h} Symmetrie auf. Der Einschluss eines Europiumatoms induziert eine Symmetrierniedrigung nach C_{2v} , wobei das Gastatom auf einer der drei äquivalenten C_2 -Symmetrieachsen des Fullerenkäfigs zu liegen kommt. Die berechnete Minimumsstruktur des Eu@C_{74} Fullerenes ist in Abb. 5.8 gezeigt. Die Strukturoptimierung wurde mit dem BP86 Funktional und dem SVP Basissatz für die Kohlenstoffatome und dem TZVPP Basissatz¹³⁶ für das Europiumatom sowie den zugehörigen Auxiliärbasissätzen^{61,136} unter Verwendung der RI- J Näherung durchgeführt. Quadraturgitter der Größe 4 wurden in allen Rechnungen verwendet. Die inneren $1s$ - $3d$ Schalen des Eu-Atoms wurden durch relativistische ECP-28-MWB Rumpfpotentiale¹³⁷ beschrieben.

Die hohe Bindungsenergie des Eu@C_{74} Fullerenes von 359 kJ/mol im Vergleich zum freien Eu-Atom und dem neutralen C_{74} -Cluster spricht für eine ionische Struktur mit starken elektrostatischen Bindungsanteilen. Auf Grund des Spin-Erwartungswertes von $\langle S^2 \rangle = 15.76$, der sieben ungepaarten Elektronen entspricht, kann angenommen werden, dass das Eu-Atom im zweiwertigen Zustand der Konfiguration $4f^7$ vorliegt und zwei Elektronen auf C_{74} überträgt. Die Formulierung des Fullerenes als $\text{Eu}^{2+}@\text{C}_{74}^{2-}$ oh-

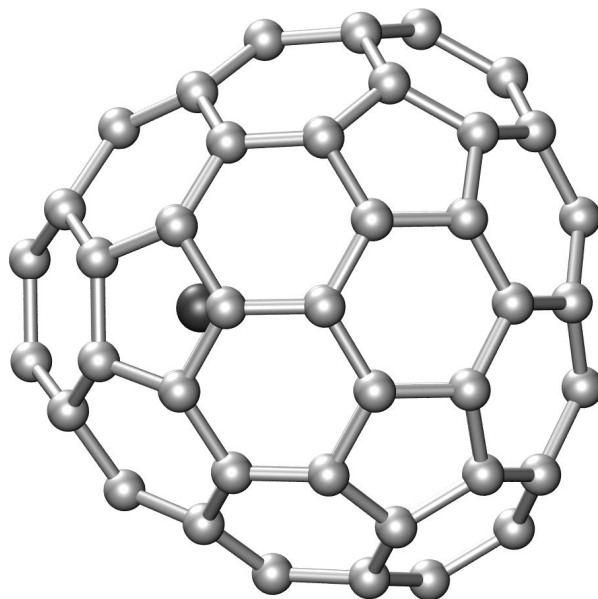


Abbildung 5.8: Optimierte Struktur des $\text{Eu}@C_{74}$ Fullerenes (C_{2v} Symmetrie). Ansicht entlang der C_3 Symmetrieachse des ungestörten C_{74} Moleküls.

ne ungepaarte Elektronen am Kohlenstoffgerüst ist konform mit der Abwesenheit von ESR Signalen und dem elektrochemischen Verhalten von $\text{Eu}@C_{74}$.¹³⁸ Die Aufnahme von zwei Elektronen in das sehr tief liegende LUMO stabilisiert das C_{74} Gerüst; der energetische HOMO–LUMO-Abstand steigt von 0.03 eV im undotierten C_{74} auf 0.45 eV im endohedralen $\text{Eu}@C_{74}$.

Mit Hilfe der Raman-Spektren kann die Struktur von $\text{Eu}@C_{74}$ verlässlich bestätigt werden. Das experimentelle Raman-Spektrum bei der Anregungsfrequenz $\omega_0 = 19435 \text{ cm}^{-1}$ (514.5 nm)¹³⁸ ist in Abb. 5.9 zusammen mit theoretisch vorhergesagten Spektren dargestellt. Die Polarisierbarkeitsableitungen wurden mit dem BP86 Funktional in der RI- J Näherung und dem PBE0 Hybridfunktional berechnet. Es wurde der SVPs Basissatz für die Kohlenstoffatome verwendet; der aug-TZVPP Basissatz für Europium wurde durch $1s1p1d1f$ Extrapolation aus dem TZVPP Basissatz konstruiert.^a Die Auxiliärbasisfunktionen für die RI- J Näherung wurden ebenfalls mit $1s1p1d$ Basisfunktionen für Kohlenstoff⁶³ und $1s1p1d1f1g$ für Europium^b augmentiert. Aus den erhaltenen Raman-Intensitäten wurde das Spektrum durch Linienverbreiterung mit einer empirischen Breite von 8 cm^{-1} erzeugt.

^a Gauß-Exponenten der zusätzlichen Basisfunktionen: s : 0.0093859744991, p : 0.025713137806, d : 0.032279398013, f : 0.10350615424.

^b Exponenten der zusätzlichen Auxiliärbasisfunktionen: s : 0.025579, p : 0.038796, d : 0.05353, f : 0.061368, g : 0.027866.

5. Resonanz-Raman-Effekt und Raman-Spektren von Fullerenen

Das Raman-Spektrum des $\text{Eu}@C_{74}$ Fullerenes ist durch Schwingungen des Kohlenstoff-Gerüsts bestimmt. In der Abb. 5.10 ist zum Vergleich das berechnete Raman-Spektrum der Stammverbindung C_{74} gezeigt. Die Rechnungen wurden mit dem BP86 Funktional in der RI- J Näherung und den oben genannten Basissätzen durchgeführt. Die Störung durch das Gastatom führt zu einer ausgeprägten Strukturrelaxation des Kohlenstoffgerüsts. Eine Aufspaltung der Schwingungsbanden und Intensitätsverschiebungen sind als Folge der Symmetrierniedrigung zu beobachten. Die Frequenz der Atmungsschwingung ($\nu_{18} (a'_1)$ in C_{74} , $\nu_{50} (a_1)$ in $\text{Eu}@C_{74}$) nimmt durch die Kontraktion des Fullerenkäfigs von 437 cm^{-1} auf 442 cm^{-1} etwas zu. Im Bereich niedriger Frequenzen tritt bei 120 cm^{-1} eine zusätzliche Raman-Bande auf ($\nu_{59} (a_1)$), die der Metall-Käfig Streckerschwingung zugeordnet werden kann. Mit dem PBE0 Funktional ergeben sich ähnliche Vorhersagen für das Raman-Spektrum von $\text{Eu}@C_{74}$, allerdings sind im Bereich der tangentialen Gerüstschwingungen ($1000\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$) deutliche Abweichungen in den relativen Intensitäten zu erkennen. Die Intensität der Metall-Käfig Schwingung wird mit dem PBE0 Funktional sehr stark überschätzt.

Die theoretisch vorhergesagten Raman-Spektren stimmen in ihrer Form gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Dabei ist zu beachten, dass bei größeren, wenig symmetrischen Molekülen die Zustandsdichte der Schwingungen sehr stark zunimmt und im Raman-Experiment die einzelnen Schwingungsübergänge nicht mehr aufgelöst werden können. Bei Messungen in kondensierter Phase führt die Linienverbreiterung zur Ausbildung breiter, oft strukturloser Schwingungsbanden. Als primäre Vergleichsparameter eignen sich nur mehr die Form der Raman-Spektren und die relativen Intensitäten ausgewählter Banden. Der hochfrequente Bereich des Raman-Spektrums wird durch das PBE0 Funktional qualitativ korrekt beschrieben; der Intensitätsverlauf der wesentlichen Banden zwischen 1200 und 1600 cm^{-1} lässt sich eindeutig mit dem experimentellen Spektrum korrelieren. Das BP86 Funktional zeigt schlechtere Übereinstimmung für die tangentialen Gerüstschwingungen und unterschätzt erheblich die relative Intensität der $\nu_1\text{--}\nu_2$ Schwingungsbande. Im Frequenzbereich zwischen 200 und 1000 cm^{-1} , welcher axiale Gerüstschwingungen des C_{74} -Käfigs enthält, wird die Spektrenform in beiden Fällen recht gut wiedergegeben. Die experimentellen Schwingungsbanden bei 500 und 875 cm^{-1} , die in den berechneten Spektren abwesend sind, sind möglicherweise auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen. Die Frequenz der Metall-Käfig Schwingung, die sich aus dem Experiment zu 123 cm^{-1} ergibt, stimmt sehr gut mit den theoretischen Vorhersagen überein (120 cm^{-1} für $\nu_{59} (a_g)$); jedoch wird die Raman-Intensität dieser Schwingung mit dem PBE0 Funktional signifikant überschätzt.

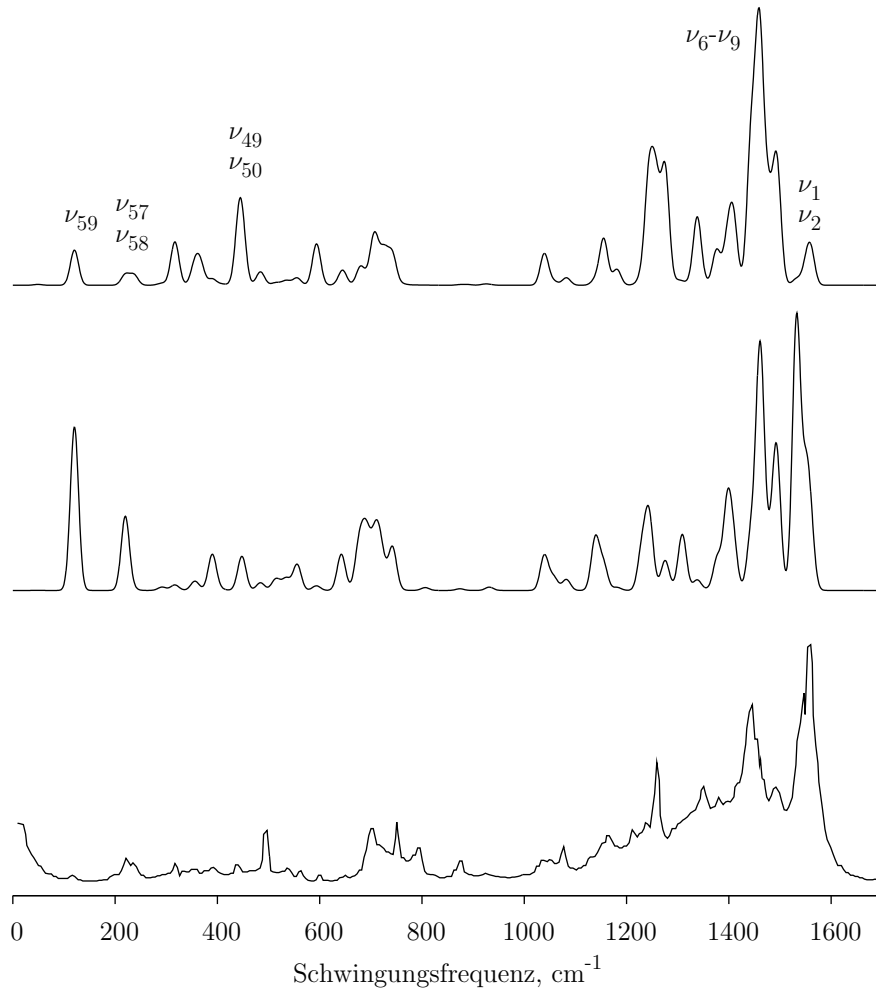


Abbildung 5.9: Mit BP86 (oben) und PBE0 (Mitte) berechnete Raman-Spektren von Eu@C_{74} für die Anregungsfrequenz $\omega_0 = 19435 \text{ cm}^{-1}$ (514.5 nm) im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum.

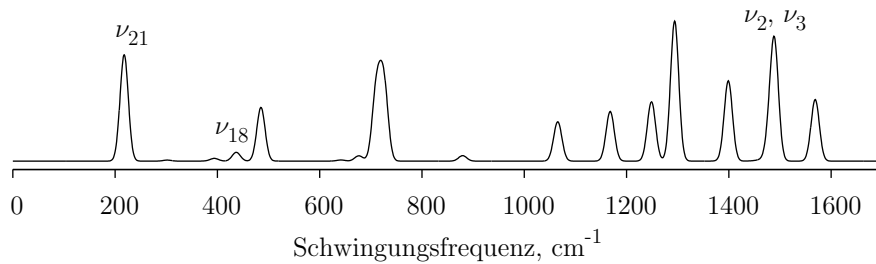


Abbildung 5.10: Berechnetes Raman-Spektrum des undotierten C_{74} Fullerenes für die Anregungsfrequenz $\omega_0 = 19435 \text{ cm}^{-1}$ (514.5 nm). Die Rechnungen wurden mit dem BP86 Funktional durchgeführt.

5. Resonanz-Raman-Effekt und Raman-Spektren von Fullerenen

6. Schlussbemerkungen

Die Entwicklung einer theoretischen Methode ist mit ihrer Formulierung und Implementierung keineswegs abgeschlossen – sie fängt im Gegenteil erst damit an. Die vorgestellte Arbeit schafft die Voraussetzungen für Anwendungen an molekularen Systemen der chemischen Dimensionen, mit mehr als Hundert Atomen und einigen Tausend Basisfunktionen. Dank größerer Genauigkeit der TDDFT gegenüber den aktuell noch vorherrschenden Hartree-Fock-basierten und semiempirischen Methoden werden präzisere Vorhersagen der Raman-Spektren und bessere Interpretation experimenteller Daten möglich. Vor allem für Untersuchungen von großen ungeordneten Systemen oder Biomolekülen sind relevante Beiträge zur Strukturaufklärung vorstellbar. Die Frequenzabhängigkeit der Raman-Spektren wird im Rahmen der Polarisierbarkeitstheorie gut wiedergegeben, so dass Raman-Anregungsprofile und Resonanz-Raman-Effekt systematisch studiert werden können.

Die gute Genauigkeit der Hybrid-Funktionale für die Raman-Intensitäten macht Ansätze zur effizienteren Berechnung des nichtlokalen Austauschs besonders vielversprechend. Durch Optimierung des konventionellen Algorithmus für den Austauschbeitrag lässt sich in Verknüpfung mit der RI- J Näherung eine Rechenzeiteinsparung um den Faktor 2 bis 3 erreichen.⁶⁶

Raman-Untersuchungen finden meist in kondensierter Phase und häufig in Lösungen statt. Neben dem strukturellen Einfluss des Lösungsmittels kann die Solvation auch einen sehr ausgeprägten Einfluss auf die Raman-Intensitäten haben.²⁹ Kontinuums-Solvatationsmodelle wie z. B. COSMO (conductor-like screening model¹³⁹) liefern eine angemessene Beschreibung der Solut-Solvens-Wechselwirkung und könnten für Untersuchung der Raman-Spektren gelöster Stoffe von Nutzen sein.

Der vorgestellte Formalismus lässt sich in einfacher Weise auf Ableitungen optischer Rotationen oder Dipol-Quadrupol-Polarisierbarkeiten erweitern. Dies eröffnet den Zugang zu Berechnungen der Raman-optischen Aktivität (ROA),^{140,141} die als sehr empfindliche Untersuchungsmethode für chirale Verbindungen vielfach Verwendung findet. Mit einer ähnlichen Formulierung sind ferner analytische Ableitungen der Übergangsmomente effizient berechenbar, die zusammen mit den Gradienten der Anregungsenergie zu

6. Schlussbemerkungen

den Raman-Streuquerschnitten im Resonanzfall beitragen. Eine wichtige Anwendung der Ableitungen der Übergangsmomente liegt in der Vorhersage vibronischer Spektren,¹⁴² welche durch analytische Gradientenmethoden auf mittlere und große Systeme ausgedehnt werden kann.

A. Verzeichnis der Abkürzungen

amu	Atomare Masseinheit
aug-	Diffuse Augmentierung
AO	Atomorbital
BLAS	Basic linear algebra subroutines
BP86	Becke-Perdew
CCSD	Coupled cluster singles and doubles
cc-pVTZ	Correlation-consistent polarized valence triple zeta
cc-pVTZ	Correlation-consistent polarized valence quadruple zeta
COSMO	Conductor-like screening model
CPKS	Coupled perturbed KS
DFT	Density functional theory
ECP	Effective core potential
FC	Franck-Condon
GGA	Generalized gradient approximation
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest occupied MO
HT	Herzberg-Teller
IDMHO	Independent mode displaced harmonic oscillator
IPR	Isolated pentagon rule
IR	Infrarot
KS	Kohn-Sham
LCAO	Linear combination of atomic orbitals
LDA	Local density approximation
LUMO	Lowest unoccupied MO
NMR	Nuclear magnetic resonance
NR	Nichtresonante Terme
MO	Molekülorbital
PBE0	Perdew-Burke-Ernzerhof Hybridfunktional
PW	Perdew-Wang

A. Verzeichnis der Abkürzungen

RI	Resolution of the identity
ROA	Raman-optische Aktivität
SVP	Split valence plus polarization
SVPs	SVP mit einer zusätzlichen diffusen s Basisfunktion
TDDFT	Time-dependent density functional theory
TDHF	Time-dependent HF
TDKS	Time-dependent KS
TZVPP	Triple-zeta valence mit zwei Sätzen von Polarisationsfunktionen

Literaturverzeichnis

- [1] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* 121, **1928**, 501.
- [2] G. Landsberg, L. Mandelstam, *Naturwiss.* 16, **1928**, 557.
- [3] G. Landsberg, L. Mandelstam, *Z. Phys.* 50, **1928**, 769.
- [4] D. A. Long, *The Raman Effect*, Wiley, Chichester, **2002**.
- [5] B. S. Galabov, T. Dudev, *Vibrational Intensities, Vibrational Spectra and Structure*, Bd. 22, Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- [6] L. A. Nafie, in *Handbook of Raman Spectroscopy* (Hrsg. I. R. Lewis, H. G. M. Edwards), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 1.
- [7] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* 114, **1927**, 710.
- [8] W. Heitler, *Quantum Theory of Radiation*, Oxford University Press, Oxford, **1954**.
- [9] H. F. Hameka, *Advanced Quantum Chemistry*, Addison-Wesley, Reading, Mass., **1965**.
- [10] E. Wigner, *Math. Natur. Anz. (Budapest)* 53, **1935**, 477.
- [11] A. Dalgarno, A. L. Stewart, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 238, **1956**, 269.
- [12] H. A. Kramers, W. Heisenberg, *Z. Phys.* 31, **1925**, 681.
- [13] G. Placzek, in *Handbuch der Radiologie*, Bd. VI/2 (Hrsg. E. Marx), Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1934**, S. 205.
- [14] G. W. Chantry, in *The Raman Effect*, Bd. 1 (Hrsg. A. Anderson), Marcel Dekker, New York, Kap. 2, **1973**, S. 49.
- [15] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, **1955**.

- [16] G. Foragasi, P. Pulay, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, **1984**, 191.
- [17] B. Andes Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Čársky, R. Zahradník, *Chem. Rev.* **86**, **1986**, 709.
- [18] N. Bloembergen, *Am. J. Phys.* **35**, **1967**, 989.
- [19] J. Behringer, J. Brandmüller, *Z. Elektrochem.* **60**, **1956**, 643.
- [20] A. Jäpelt, E. Nørby Svendsen, J. Oddershede, in *Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Properties* (Hrsg. P. Jørgensen, J. Simons), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 279.
- [21] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, New York, **1945**.
- [22] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **362**, **2002**, 511.
- [23] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **384**, **2004**, 103.
- [24] M. D. Halls, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **111**, **1999**, 8819.
- [25] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* **259**, **1996**, 599.
- [26] A. Ioannou, R. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **279**, **1997**, 17.
- [27] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, B. A. Hess, *J. Comp. Chem.* **23**, **2002**, 895.
- [28] C. Van Caillie, R. D. Amos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, **2000**, 2123.
- [29] S. Corni, C. Cappelli, R. Cammi, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* **105**, **2001**, 8310.
- [30] L. N. Vidal, P. A. M. Vazquez, *Quim. Nova* **26**, **2003**, 507.
- [31] L. Jensen, L. L. Zhao, J. Autschbach, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **123**, **2005**, 174110.
- [32] A. Komornicki, J. W. McIver, Jr., *J. Chem. Phys.* **70**, **1979**, 2014.
- [33] G. B. Bacskay, S. Saebø, P. R. Taylor, *Chem. Phys.* **90**, **1984**, 215.
- [34] B. G. Johnson, J. Florián, *Chem. Phys. Lett.* **247**, **1995**, 120.
- [35] A. Stirling, *J. Chem. Phys.* **104**, **1996**, 1254.

- [36] D. Porezag, M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* **54**, **1996**, 7830.
- [37] R. D. Amos, in *Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Properties* (Hrsg. P. Jørgensen, J. Simons), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 135.
- [38] R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **124**, **1986**, 376.
- [39] R. D. Amos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **83**, **1987**, 1595.
- [40] M. J. Frisch, Y. Yamaguchi, J. F. Gaw, H. F. Schaefer III, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **84**, **1986**, 531.
- [41] O. Quinet, B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **115**, **2001**, 6293.
- [42] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, **1984**, 997.
- [43] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, in *Density Functional Theory II, Topics in Current Chemistry*, Bd. 181 (Hrsg. R. F. Nalewajski), Springer, Berlin, Kap. 2, **1996**, S. 81.
- [44] M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross (Hrsg.), *Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer, Berlin, **2006**.
- [45] F. Furche, *J. Chem. Phys.* **114**, **2001**, 5982.
- [46] F. Furche, D. Rappoport, in *Computational Photochemistry* (Hrsg. M. Olivucci), Elsevier, Amsterdam, Kap. III, **2005**, S. 93.
- [47] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, **1993**, 1372.
- [48] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, **1993**, 5648.
- [49] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **103**, **1995**, 9347.
- [50] C. Jamorski, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **104**, **1996**, 5134.
- [51] R. Bauernschmitt, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1997**.
- [52] S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **339**, **2001**, 380.
- [53] S. Grimme, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **361**, **2002**, 321.
- [54] M. E. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods*, Bd. 1 (Hrsg. D. P. Chong), World Scientific, Singapore, Kap. 5, **1995**, S. 155.

- [55] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, **1996**, 454.
- [56] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **117**, **2002**, 7433, Erratum: *121*, **2004**, 12772.
- [57] F. Furche, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2002**.
- [58] T. Helgaker, P. Jørgensen, *Theor. Chim. Acta* **75**, **1989**, 111.
- [59] J. Hutter, in *Time-Dependent Density Functional Theory* (Hrsg. M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross), Springer, Berlin, Kap. 14, **2006**, S. 217.
- [60] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162**, **1989**, 165.
- [61] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **242**, **1995**, 652.
- [62] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **264**, **1997**, 573.
- [63] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **122**, **2005**, 064105.
- [64] H. Weiss, R. Ahlrichs, M. Häser, *J. Chem. Phys.* **99**, **1993**, 1262.
- [65] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, **1995**, 346.
- [66] M. Kattannek, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2006**.
- [67] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, **1996**, 9982.
- [68] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, **1992**, 2571.
- [69] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, **1988**, 3098.
- [70] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, **1986**, 8822.
- [71] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, **1994**, 5829.
- [72] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, *Theor. Chim. Acta* **97**, **1997**, 119.
- [73] H. W. Schrötter, H. J. Bernstein, *J. Mol. Spectr.* **12**, **1964**, 1.
- [74] W. F. Murphy, W. Holzer, H. J. Bernstein, *Appl. Spectrosc.* **23**, **1969**, 211.

- [75] D. M. Golden, B. Crawford Jr., *J. Chem. Phys.* **36**, **1962**, 1654.
- [76] H. W. Schrötter, H. W. Klöckner, in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids* (Hrsg. A. Weber), Springer, Berlin, Kap. 4, **1979**, S. 123.
- [77] N. Abe, M. Wakayama, M. Ito, *J. Raman Spectrosc.* **6**, **1977**, 38.
- [78] H. J. Bernstein, in *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy* (Hrsg. W. B. Person, G. Zerbi), Elsevier, Amsterdam, Kap. 13, **1982**, S. 258.
- [79] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, **1992**, 13244.
- [80] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, **1992**, 6796.
- [81] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, **1993**, 1358.
- [82] M. Pecul, A. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **116**, **2002**, 1259.
- [83] J. Neugebauer, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **117**, **2002**, 8623.
- [84] L. N. Vidal, P. A. M. Vazquez, *Int. J. Quant. Chem.* **103**, **2005**, 632.
- [85] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, **1989**, 1007.
- [86] A. J. Sadlej, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **53**, **1988**, 1995.
- [87] A. J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* **79**, **1991**, 123.
- [88] F. A. Bulat, A. Toro-Labbé, B. Champagne, B. Kirtman, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **123**, **2005**, 014319.
- [89] C. Van Caillie, R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **328**, **2000**, 446.
- [90] C. M. Penney, L. M. Goldman, M. Lapp, *Nature Phys. Sci.* **235**, **1972**, 110.
- [91] Y. Le Duff, W. Holzer, *J. Chem. Phys.* **60**, **1974**, 2175.
- [92] H. W. Schrötter, in *Infrared and Raman Spectroscopy* (Hrsg. B. Schrader), VCH, Weinheim, Kap. 4.3.2, **1995**, S. 277.
- [93] W. F. Murphy, *Mol. Phys.* **33**, **1977**, 1701.
- [94] W. F. Murphy, *Mol. Phys.* **36**, **1978**, 727.
- [95] J. M. Fernández-Sánchez, W. F. Murphy, *J. Mol. Spectrosc.* **156**, **1992**, 431.

- [96] K. M. Gough, W. F. Murphy, *J. Mol. Struct.* **224**, **1990**, 73.
- [97] D. Bermejo, R. Escribano, J. M. Orza, *J. Mol. Spectr.* **65**, **1977**, 345.
- [98] R. J. H. Clark, P. D. Mitchell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **71**, **1975**, 515.
- [99] M. F. Orduna, A. del Olmo, C. Domingo, S. Montero, *J. Mol. Struct.* **142**, **1986**, 201.
- [100] N. Abe, M. Ito, *J. Raman. Spectrosc.* **7**, **1978**, 161.
- [101] J. Martin, S. Montero, *J. Chem. Phys.* **80**, **1984**, 4610.
- [102] W. Holzer, Y. Le Duff, *Adv. Raman Spectrosc.* **1**, **1973**, 109.
- [103] F. Orduna, C. Domingo, S. Montero, W. F. Murphy, *Mol. Phys.* **45**, **1982**, 65.
- [104] A. G. Ozkabak, S. N. Thakur, L. Goodman, *Int. J. Quant. Chem.* **39**, **1991**, 411.
- [105] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **100**, **1996**, 16502.
- [106] M. P. Andersson, P. Uvdal, *J. Phys. Chem. A* **109**, **2005**, 2937.
- [107] J. M. Fernández-Sánchez, S. Montero, *J. Chem. Phys.* **90**, **1989**, 2909.
- [108] E. B. Wilson, Jr., *Phys. Rev.* **45**, **1934**, 706.
- [109] B. B. Johnson, W. L. Peticolas, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **27**, **1976**, 465.
- [110] D. L. Rousseau, J. M. Friedman, P. F. Williams, in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids* (Hrsg. A. Weber), Springer, Berlin, Kap. 6, **1979**, S. 203.
- [111] A. B. Myers, R. A. Mathies, in *Biological Applications of Raman Spectroscopy. 2. Resonance Raman spectra of Polyenes and Aromatics*, Bd. 2 (Hrsg. T. G. Spiro), Wiley, New York, Kap. 1, **1987**, S. 1.
- [112] E. M. Verlan, *Opt. Spectrosc.* **20**, **1966**, 341.
- [113] A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **34**, **1961**, 1476.
- [114] J. Tang, A. C. Albrecht, in *Raman Spectroscopy*, Bd. 2 (Hrsg. H. A. Szymanski), Plenum Press, New York, Kap. 2, **1970**, S. 33.
- [115] F. Duschinsky, *Acta Physicochim. URSS* **7**, **1937**, 551.

- [116] L. L. Krushinskii, P. P. Shorygin, *Opt. Spectrosc.* *19*, **1965**, 312.
- [117] F. A. Savin, *Opt. Spectrosc.* *20*, **1966**, 549.
- [118] A. C. Albrecht, M. C. Hutley, *J. Chem. Phys.* *55*, **1971**, 4438.
- [119] A. Hiraya, K. Shobatake, *J. Chem. Phys.* *94*, **1991**, 7700.
- [120] Y. Udagawa, N. Mikami, K. Kaya, M. Ito, *J. Raman. Spectr.* *1*, **1973**, 341.
- [121] P. A. Harmon, S. A. Asher, *J. Chem. Phys.* *93*, **1990**, 3094.
- [122] P. G. Wilkinson, *Can. J. Phys.* *34*, **1956**, 596.
- [123] N. Ohta, M. Ito, *J. Chem. Phys.* *65*, **1976**, 2907.
- [124] N. Ohta, M. Ito, *Chem. Phys.* *20*, **1977**, 71.
- [125] S. Hassing, *J. Raman Spectrosc.* *28*, **1997**, 739.
- [126] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brown, M. S. de Vries, *Chem. Phys. Lett.* *179*, **1991**, 181.
- [127] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *J. Raman Spectrosc.* *27*, **1996**, 351.
- [128] H.-J. Eisler, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1998**.
- [129] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, M. Hulman, C. Kramberger, *Philos. Trans. Roy. Soc. A* *362*, **2004**, 2375.
- [130] K. Lynch, C. Tanke, F. Menzel, W. Brockner, P. Scharff, E. Stumpp, *J. Phys. Chem.* *99*, **1995**, 7985.
- [131] M. Benz, M. Fanti, P. W. Fowler, D. Fuchs, M. M. Kappes, C. Lehner, R. H. Michel, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem.* *100*, **1996**, 13399.
- [132] G. Sun, M. Kertesz, *J. Phys. Chem. A* *106*, **2002**, 6381.
- [133] V. Schettino, M. Pagliai, G. Cardini, *J. Phys. Chem. A* *106*, **2002**, 1815.
- [134] F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* *114*, **2001**, 10362.
- [135] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon Press, Oxford, **1995**.

- [136] F. Weigend, persönliche Mitteilung.
- [137] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **90**, **1989**, 1730.
- [138] P. Kuran, M. Krause, A. Bartl, L. Dunsch, *Chem. Phys. Lett.* **292**, **1998**, 580.
- [139] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* **1993**, 799.
- [140] L. A. Nafie, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, **1997**, 357.
- [141] L. D. Barron, L. Hecht, I. H. McColl, E. W. Blanch, *Mol. Phys.* **102**, **2004**, 731.
- [142] M. Dierksen, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **120**, **2004**, 3544.

Danksagung

Eine große Autorität sagte „Es ist nicht an dir, die Arbeit zu vollenden, aber du bist auch nicht frei, dich der Arbeit zu entziehen.“ (Pirke Awot 2, 21). Ich bin sehr froh, dass meine Arbeit in Karlsruhe eine gute, eine interessante und eine reich an Erfahrung war.

Ich möchte an erster Stelle meinem Betreuer, Dr. Philipp Furche, dafür danken, dass er mich stets unterstützt und gefördert hat und mir die Möglichkeit gab, mich weiterzuentwickeln.

Prof. Ahlrichs möchte ich für die freundliche Hilfe und seinen großen Wissensschatz danken, den er mit uns teilte.

Meinen neuen Kollegen, Robert Send und Ingolf Warnke, danke ich für die großartige Atmosphäre und menschliche Nähe.

Meinen langjährigen Zimmerkollegen, Uwe Huniar und Klaus May, meinen geduldigen Gesprächs- und Teepartnern, Marco Kattanek und Nate Crawford, Paola Nava und Claudia Schrodts, bin ich für die gemeinsame Zeit dankbar.

Mein Dank gilt auch allen heutigen und ehemaligen Kollegen und Mitarbeitern der Karlsruher Theoretischen Chemie, die Anteil an meiner Arbeit und meinem Leben hatten und haben.

Die Raman-Schwingungsspektroskopie ist eine der führenden Charakterisierungsmethoden für chemische Konstitution und liefert wertvolle Beiträge zur Strukturaufklärung großer Moleküle. Die Interpretation experimenteller Raman-Spektren wird durch den Vergleich der theoretischen Vorhersagen für Schwingungsfrequenzen und Raman-Intensitäten mit experimentellen Daten ermöglicht. Diese Arbeit umfasst die Entwicklung, Implementierung und Validierung effizienter Verfahren zur Berechnung der Raman-Intensitäten im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT). Die Verwendung analytischer Gradientenmethoden eröffnet den Weg zur simultanen Berechnung der Raman-Intensitäten aller Schwingungsmoden eines Moleküls innerhalb der Polarisierbarkeitstheorie. Die entwickelten Verfahren werden hinsichtlich ihrer Genauigkeit und ihres Rechenaufwandes untersucht und zur Interpretation der Raman-Spektren von Fullerenen eingesetzt.